

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

TÉCNICAS DE OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA E ELETROQUÍMICA
APLICADAS NA DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA CARBENDAZIM

Rodrigo Matuella Machado

Engenheiro Ambiental e Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Porto Alegre, outubro de 2022.

Rodrigo Matuella Machado

TÉCNICAS DE OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA E ELETROQUÍMICA
APLICADAS NA DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA CARBENDAZIM

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira – PPGE3M

Porto Alegre, outubro de 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenadora substituta: Andrea Moura Bernardes

RODRIGO MATUELLA MACHADO

**TÉCNICAS DE OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA E ELETROQUÍMICA
APLICADAS NA DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA CARBENDAZIM**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira – PPGE3M

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Alan Nelson Arenhart Heberle – UFRGS

Dr. Ênio Leandro Machado – UNISC

Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva – UFRGS

Prof. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Gostaria de fazer um agradecimento especial aos meus pais, Clevi e Clóvis, e a todos os meus ancestrais pelo amor e dedicação incondicional, e por me propiciarem as ferramentas para desenvolver este estudo.

Agradeço a minha orientadora, Jane Zoppas Ferreira pela confiança, orientação e contribuições concedidas para eu desenvolver este trabalho.

Agradeço a banca examinadora, Alan Nelson Arenhart Heberle, Ênio Leandro Machado e Salatiel Wohlmuth da Silva, pelas sugestões na concepção e desenvolvimento desta tese de doutorado.

Agradeço pelas sugestões e auxílio nos experimentos e análises dos professores e colegas de LACOR e FEEVALE, em especial: Alex Krummennauer, Alexia Pereira, Andrea Moura Bernardes, Camila Kurkowski, Diego Rizzati, Eduardo Rotta, Esther Melo, Julia Welter, Louidi Albornoz, Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Maria Meirelles e Natalia Sonntag.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse desenvolvido.

Agradeço à CAPES, CNPq, CITED e FAPERGS pelo apoio financeiro.

RESUMO

A reiterada detecção do fungicida carbendazim (CBZ) em efluentes e águas naturais tem se tornado um fator de risco à saúde humana e aos serviços ecossistêmicos. O presente estudo analisou o desempenho de técnicas oxidativas fotoquímicas e eletroquímicas na degradação e mineralização do CBZ. Os processos de fotólise direta (FD), fotocatalise heterogênea (FH), fotoeletrooxidação (FEO) e oxidação eletroquímica (OE) foram testados em soluções aquosas contendo CBZ e a influência da radiação UV, densidade de corrente (j) e concentração de eletrólitos de suporte foi avaliada. Os resultados sugerem que CBZ só é degradado por FD quando UV-C_{254nm} é aplicada. Para FH, a degradação de CBZ foi observada tanto quando UV-A_{365nm} quanto UV-C_{254nm} foram utilizados, o que está relacionado às espécies reativas de oxigênio formadas pela atividade fotocatalítica (fóton-EROs). Os processos de FD e FH praticamente não provocaram a mineralização de CBZ, demonstrando sua resistência a processos fotomediados. Para OE, independente da j aplicada, houve maior degradação e mineralização da CBZ do que as observadas quando se utilizou FD e FH. O aumento da concentração do eletrólito suporte (Na₂SO₄) não afetou os níveis de degradação e mineralização do CBZ. Com relação ao processo FEO, foi obtida uma mineralização de CBZ de 52,2% nas melhores condições de ensaio, sendo a oxidação eletroquímica o principal mecanismo para a mineralização de CBZ, a qual foi promovida pelo efeito adicional de elétron-EROs, fóton-EROs e radiação direta UV-C_{254nm}. Os valores de mineralização, cinética e meia-vida mostram que FEO UV-C_{254nm} com aplicação de 15 mA.cm⁻² foi o melhor ajuste para a degradação e mineralização da CBZ. Entretanto, quando considerados os valores de consumo específico de energia para aplicações industriais, o uso de OE com 3 mA.cm⁻² e 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ torna-se mais atrativo. A avaliação dos subprodutos formados após os tratamentos por OE e FEO UV-C_{254nm} revelou a formação de compostos aromáticos e alifáticos, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular e íons inorgânicos nitrogenados devido a degradação da CBZ. Os resultados de fitotoxicidade aguda mostraram que a presença de sulfato de sódio pode ser um fator representativo quanto à toxicidade de amostras tratadas em sistemas eletroquímicos, em especial para *Allium cepa*.

Palavras chave: Carbendazim; oxidação fotoquímica; oxidação eletroquímica; espécies reativas de oxigênio; consumo específico de energia elétrica.

ABSTRACT

The repeated detection of the fungicide carbendazim (CBZ) in effluents and natural waters has become a risk factor for human health and ecosystem services. The present study analyzed the performance of photochemical and electrochemical oxidative techniques on the degradation and mineralization of the CBZ. Direct photolysis (FD), heterogeneous photocatalysis (FH), photoelectrooxidation (FEO) and electrochemical oxidation (OE) processes were tested in aqueous solutions containing CBZ and the influence of UV radiation, current density and electrolyte concentration of support was evaluated. The results suggest that FD only degrades CBZ when UV-C_{254nm} is applied. For FH, CBZ degradation was observed both when UV-A_{365nm} and UV-C_{254nm} were used, which is related to reactive oxygen species formed by photocatalytic activity (photon-ROS). Neither FD nor FH were able to mineralize CBZ, demonstrating its resistance to photomediated processes. For EO, regardless of the value of j , there was greater degradation and mineralization of CBZ than those observed when using FD and FH. The increase in the support electrolyte (Na₂SO₄) concentration did not affect the levels of degradation and mineralization of CBZ. Regarding the FEO process, a CBZ mineralization of 52.2% was performed in the best conditions, being the electrochemical oxidation the main pathway for CBZ mineralization, which was promoted as an additional effect of electron-ROS, photon-ROS and direct UV-C_{254nm} radiation. The mineralization, kinetics and half-life values show that FEO UV-C_{254nm} using 15 mA.cm⁻² was the best fit for the degradation and mineralization of CBZ. However, when considering the specific energy consumption values for industrial applications, the use of OE with 3 mA.cm⁻² and 4 g.L⁻¹ of Na₂SO₄ becomes more attractive. The evaluation of the by-products formed after the treatments by OE and FEO UV-C_{254nm} revealed the formation of aromatic and aliphatic compounds, short chain carboxylic acids and inorganic nitrogen ions due to the degradation of CBZ. The acute phytotoxicity results showed that the presence of sodium sulfate may be a representative factor regarding the toxicity of samples treated in electrochemical systems, mainly to *Allium cepa*.

Keywords: Carbendazim; photomediated oxidation; electrochemical oxidation, reactive oxygen species; electrical energy per order.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vendas internas de pesticidas (a) e CBZ (b) no Brasil entre os anos 2016–2020.	1
Figura 2. Estrutura molecular do fungicida carbendazim (CBZ).	10
Figura 3. Diferença da energia de fótons em função do λ	14
Figura 4. Representação das reações fotocatalíticas em semicondutores do tipo ADE [®] . Adaptado de DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019.	18
Figura 5. Representação dos mecanismos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) (a) oxidação direta; (b) oxidação mediada por HO [•] ; (c) oxidação mediada por íons inorgânicos em solução. Adaptado de PANIZZA, 2010.	19
Figura 6. Fluxograma do plano experimental.	46
Figura 7. Configuração dos ensaios de intensidade de radiação. (1) lâmpada UV-A _{365nm} ou UV-C _{254nm} , (2) bulbo de quartzo, (3) recipiente de vidro, (4) solução de trabalho, (5) detector de radiação, (6) radiômetro.	48
Figura 8. Configurações dos ensaios de oxidação aplicadas para comparação dos resultados	50
Figura 9. Eletrodos fotoativos utilizados durante os processos de FH, OE e FEO. a) é o cátodo de Ti/TiO ₂ , b) é o ânodo do tipo ADE [®] de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	51
Figura 10. Detalhamento dos componentes do sistema experimental aplicados em (a) FD, (b) FH, (c) OE e (d) FEO; (1) reservatório de armazenamento e arrefecimento da solução de trabalho, (2) bomba peristáltica, (3) reator de acrílico, (4) lâmpada UV-A _{365nm} ou UV-C _{254nm} , (5) espaçadores de anel de borracha, (6) cátodo fotoativo de Ti/TiO ₂ , (7) ânodo fotoativo ADE [®] de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ , (8) fonte de corrente elétrica externa, (9) reservatório da solução termostática.	52
Figura 11. Foto ilustrando os componentes do sistema experimental.	52
Figura 12. Extração da fase sólida das amostras de CBZ.	57
Figura 13. Preparo de amostras de sementes de <i>L. sativa</i> para análise de fitotoxicidade aguda	59
Figura 14. Preparo de amostras de bulbos de <i>A. cepa</i> para análise de fitotoxicidade aguda ...	60
Figura 15. Espectro de absorção de CBZ em distintos λ na região UV. C ₀ = 30 mg.L ⁻¹ , pH = 4.	61
Figura 16. Gráficos de distribuição dos fluxos fotônicos emitidos nas soluções de trabalho, sob diferentes concentrações de eletrólito suporte. (a) 2 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , (b) 4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ . C ₀ = 30 mg.L ⁻¹ , pH = 4.	63
Figura 17. Voltametrias cíclicas em soluções contendo apenas eletrólito (Na ₂ SO ₄) e soluções contendo eletrólito (Na ₂ SO ₄) + poluente (CBZ). Voltametrias cíclicas realizadas em velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ , utilizando o ânodo ADE [®] Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ como eletrodo de trabalho. pH = 4.	65
Figura 18. Efeito do tipo de radiação no processo FD para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b), logaritmo natural de C ₀ /C (c) e de COT ₀ /COT (d). UV-A _{365nm} (☐), UV-C _{254nm} (●). C ₀ = 30 mg.L ⁻¹ , pH = 4.	67
Figura 19. Efeito do tipo de radiação no processo FH para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C ₀ /C (c) e de COT ₀ /COT (d). UV-A _{365nm} (☐), UV-C _{254nm} (■). C ₀ = 30 mg.L ⁻¹ , pH = 4.	69

Figura 20. Efeito do tipo de radiação no processo FEO para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). UV-A _{365nm} (⊗), UV-C _{254nm} (⊕). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$	71
Figura 21. Efeito da densidade de corrente no processo OE para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). 3 mA.cm^{-2} (⊗), 9 mA.cm^{-2} (⊕), 15 mA.cm^{-2} (⊖). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ g.L}^{-1}$	73
Figura 22. Efeito da densidade de corrente no processo FEO com radiação UV-A _{365nm} para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). 3 mA.cm^{-2} (⊗), 9 mA.cm^{-2} (⊕), 15 mA.cm^{-2} (⊖). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ g.L}^{-1}$	74
Figura 23. Efeito da densidade de corrente no processo FEO com radiação UV-C _{254nm} para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). 3 mA.cm^{-2} (⊗), 9 mA.cm^{-2} (⊕), 15 mA.cm^{-2} (⊖). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ g.L}^{-1}$	74
Figura 24. Efeito da concentração de eletrólito suporte no processo OE para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). $\text{Na}_2\text{SO}_4 2 \text{ g.L}^{-1}$ (⊗), $\text{Na}_2\text{SO}_4 4 \text{ g.L}^{-1}$ (⊕). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$	77
Figura 25. Efeito da concentração de eletrólito suporte no processo FEO com radiação UV-A _{365nm} para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). $\text{Na}_2\text{SO}_4 2 \text{ g.L}^{-1}$ (⊗), $\text{Na}_2\text{SO}_4 4 \text{ g.L}^{-1}$ (⊕). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$	78
Figura 26. Efeito da concentração de eletrólito suporte no processo FEO com radiação UV-C _{254nm} para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). $\text{Na}_2\text{SO}_4 2 \text{ g.L}^{-1}$ (⊗), $\text{Na}_2\text{SO}_4 4 \text{ g.L}^{-1}$ (⊕). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$	78
Figura 27. Cinética (k') (a) e tempos de meia vida ($t_{1/2}$) (b) para mineralização de CBZ após OE, FEO UV-A _{365nm} e FEO UV-C _{254nm}	80
Figura 28. Consumo específico de energia elétrica para degradação (E_{EOD}) (a) e mineralização (E_{EOM}) (b) de CBZ, nas diferentes configurações de ensaio.	82
Figura 29. Efeito da adição dos sequestrantes de $\text{O}_2^{\bullet-}$ (a) e de HO^{\bullet} (b) no processo OE para o abatimento da concentração de COT. Soluções contendo CBZ (▼), BZQ (⊗), CBZ+BZQ (⊕), TBA (⊖), CBZ+TBA (⊗). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$	83
Figura 30. Efeito da adição dos sequestrantes de $\text{O}_2^{\bullet-}$ (a), HO^{\bullet} (b) e h_{bv}^+ (c) no processo FEO UV-C _{254nm} para o abatimento da concentração de COT. Soluções contendo CBZ (▼), BZQ (⊗), CBZ+BZQ (⊕), TBA (⊖), CBZ+TBA (⊗), EDTA (⊗), CBZ+EDTA (⊕). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$	85
Figura 31. Proporção de ácidos carboxílicos de cadeia curta em relação ao tempo, durante a aplicação dos processos OE (a) e FEO UVC _{254nm} (b). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$	98
Figura 32. Concentração de íons amônio (a) e nitrato (b) em relação ao tempo, durante a aplicação dos processos OE e FEO UVC _{254nm} . $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$	99

Figura 33 Possível rota de degradação de CBZ e os subprodutos detectados por GC/MS-TOF, HPLC-DAD e IC nas soluções tratadas por OE.....	102
Figura 34 Possível rota de degradação de CBZ e os subprodutos detectados por GC/MS-TOF, HPLC-DAD e IC nas soluções tratadas por FEO UV-C _{254nm}	103
Figura 35. Germinação e crescimento radicular de <i>Lactuca sativa</i> após 240 minutos de exposição. Germinação em soluções não diluídas (a); germinação em soluções com 50 % de diluição (b); crescimento radicular em soluções puras não diluídas (c); crescimento radicular em soluções com 50 % de diluição (d). CNS = controle não salino; CS = controle salino (4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄); BNT = amostra bruta não tratada (30 mg.L ⁻¹ de CBZ e 4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄); TOE = amostra tratada por OE (3 mA.cm ⁻² , 4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄); TFEO = amostra tratada por FEO UV-C _{254nm} (3 mA.cm ⁻² , 4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄).....	105
Figura 36. Crescimento radicular de <i>Allium cepa</i> após 240 minutos de exposição em soluções puras não diluídas (a); crescimento radicular em soluções com 50 % de diluição (b). CNS = controle não salino; CS = controle salino (4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄); BNT = amostra bruta não tratada (30 mg.L ⁻¹ de CBZ e 4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄); TOE = amostra tratada por OE (3 mA.cm ⁻² , 4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄); TFEO = amostra tratada por FEO UV-C _{254nm} (3 mA.cm ⁻² , 4 g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄).	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do fungicida carbendazim.....	9
Tabela 2. Estudos da remoção de carbendazim em águas e efluentes por processos convencionais de tratamento.	27
Tabela 3. Estudos da remoção de carbendazim em águas e efluentes por POA.	42
Tabela 4. Resultados de distribuição dos fluxos fotônicos emitidos nas soluções de trabalho, sob diferentes concentrações de eletrólito suporte.	62
Tabela 5. pH das soluções de trabalho iniciais e tratadas pelos diferentes processos oxidativos	79
Tabela 6 Subprodutos de cadeia intermediária da degradação de CBZ detectados em ambas as soluções tratadas por OE e FEO UV-C _{254nm}	89
Tabela 7 Subprodutos de cadeia intermediária da degradação de CBZ detectados apenas na solução tratada por OE.	91
Tabela 8 Subprodutos de cadeia intermediária da degradação de CBZ detectados apenas na solução tratada por FEO UV-C _{254nm}	95
Tabela 9. Germinação e crescimento radicular de <i>Lactuca sativa</i> após 240 minutos de exposição às soluções de água deionizada, eletrólito suporte (Na ₂ SO ₄ , 2 e 4 g.L ⁻¹), bruta (CBZ) e tratadas (OE e FEO UV-C _{254nm}).	104
Tabela 10. Crescimento radicular de <i>Allium cepa</i> após 240 minutos de exposição às soluções de água deionizada (controle), eletrólito suporte (Na ₂ SO ₄ , 2 e 4 g.L ⁻¹), bruta (CBZ) e tratadas (OE e FEO UV-C _{254nm}).....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ADE[®] – ânodo dimensionalmente estável
BC – banda de condução
BNT – amostra bruta não tratada
BV – banda de valência
BZQ – 1,4-benzoquinona
 C_0 – concentração inicial de CBZ
 C – concentração final de CBZ
CBZ – carbendazim
CNS – controle não salino
 COT_0 – concentração inicial de carbono orgânico total
 COT – concentração final de carbono orgânico total
COR – composto orgânico recalcitrante
CS – controle salino
DAD – detector de arranjo de diodos, do inglês *diode array detector*
 e^- – elétron
 e_{BC}^- – elétron gerado na banda de condução
 Ed – eficiência % de degradação
 ΔEd – diferença da eficiência de degradação
EDTA – Etilenodiamino tetra-acético dissódico
 E_{DQO} – eficiência % de remoção de DQO
 E_{Eod} – consumo específico de energia elétrica para degradação de CBZ
 E_{Eom} – consumo específico de energia elétrica para mineralização de CBZ
 Eg – energia de banda proibida
elétron-EROs – espécies reativas de oxigênio geradas pelo sistema eletroquímico
 Em – eficiência % de mineralização
 ΔEm – diferença da eficiência de mineralização
 Er – eficiência % de remoção
EROs – espécies reativas de oxigênio
ETE – estação de tratamento de efluentes
 F_{FA} – fluxo fotônico absorvido pelo carbendazim
 F_{FI} – fluxo fotônico incidente na superfície do fotocatalisador
 F_{FT} – fluxo fotônico total
FD – fotólise direta
FEO - fotoeletrooxidação
FH – fotocatalise heterogênea
fóton-EROs – espécies reativas de oxigênio geradas pelo sistema fotoquímico
GC – cromatografia gasosa, do inglês *gas chromatography*
 h_{BV}^+ – lacuna gerada na banda de valência
 h_ν – fótons
 HO^\bullet – radical hidroxila

HPLC – cromatografia líquida de alto desempenho, do inglês *high performance liquid cromathography*

j – densidade de corrente

I – intensidade de radiação

IC – cromatografia iônica, do inglês *ionic cromathography*

k' – constante cinética de mineralização

K_{ow} – coeficiente de partição octanol-água

K_d – coeficiente de adsorção

MO_x – material semicondutor

MO_{x+1} – óxido superior

m/z – razão massa-carga

MS – Espectrometria de massa, do inglês *mass spectrometry*

NPOC – carbono orgânico não purgável, do inglês *non-purgeable organic carbon*

NTU – unidade nefelométrica de turbidez

$O_2^{\bullet -}$ – superóxido

OE – oxidação eletroquímica

P – potência nominal

P.A. – padrão analítico

pH – potencial hidrogeniônico

pKa – constante de dissociação ácida

POA – processo oxidativo avançado

R – composto alvo

R' – composto fotoexcitado

R^{\bullet} – radical catiônico

REO – reação de evolução do oxigênio

$t_{1/2}$ – tempo de meia vida

TBA – álcool terc-butílico

t_e – tempo de exposição

TFEO – amostra tratada por fotoeletrooxidação

Ti/TiO₂ – cátodo/fotocatalisador de dióxido de titânio suportado em malha de titânio

Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ – ânodo/fotocatalisador de dióxido de titânio (70 %) e rutênio (30 %) suportado em malha de titânio

TOE – amostra tratada por oxidação eletroquímica

TOF – tempo de voo, do inglês *time of flight*

t_{th} – tempo de retenção hidráulica

UV – ultravioleta

V_t – volume total

Φ – rendimento quântico

ε – coeficiente de absorvidade molar do poluente

λ – comprimento de onda

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES (COR)	6
3.1.1. Pesticidas	7
3.1.2. Fungicidas benzimidazóis	8
3.2. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO	11
3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	15
3.3.1. Fotocatálise heterogênea.....	16
3.3.3. Fotoeletrooxidação	23
3.3.4. Sequestrantes de EROs	24
3.4. PROCESSOS DE TRATAMENTO VISANDO A REMOÇÃO DE CBZ	25
3.4.1. Processos Convencionais Aplicados à CBZ.....	25
3.4.2. Processos Oxidativos Avançados Aplicados à CBZ	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. AVALIAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	47
4.1.1. Absorção de radiação.....	47
4.1.2. Fluxo fotônico	47
4.1.3. Voltametria cíclica.....	49
4.2. AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	49
4.2.1. Soluções de trabalho	50
4.2.2. Sistema experimental.....	51
4.3. ANÁLISE DAS SOLUÇÕES TRATADAS	53
4.3.1. pH	53
4.3.2. Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)	53
4.3.3. Carbono orgânico total (COT).....	53
4.4. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS	54
4.4.1. Cinética de mineralização.....	54
4.4.2. Tempo de meia vida	54

4.4.3.	Consumo específico de energia elétrica	55
4.5.	ANÁLISE DAS SOLUÇÕES TRATADAS NAS MELHORES CONDIÇÕES	55
4.5.1.	Geração de espécies reativas de oxigênio (EROs)	55
4.5.2.	Subprodutos da degradação de CBZ	56
4.5.3.	Ensaio de fitotoxicidade.....	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1.	AVALIAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	61
5.1.1.	Absorção de radiação.....	61
5.1.2.	Fluxo fotônico	62
5.1.3.	Voltametria cíclica.....	64
5.2.	AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	66
5.2.1.	Efeito do tipo de radiação.....	66
5.2.2.	Efeito da densidade de corrente.....	73
5.2.3.	Efeito da concentração do eletrólito suporte	76
5.2.4.	Influência no pH	79
5.3.	DESEMPENHO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS	79
5.3.1.	Cinética de mineralização (k') e tempo de meia vida ($t_{1/2}$)	80
5.3.2.	Consumo específico de energia elétrica para degradação (E_{Eod}) e mineralização (E_{Eom})	81
5.4.	ESPÉCIES REATIVAS ATUANTES NA MINERALIZAÇÃO DE CBZ	83
5.5.	SUBPRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DE CBZ.....	85
5.5.1.	Compostos intermediários	86
5.5.2.	Ácidos carboxílicos de baixo peso molecular	97
5.5.3.	Íons inorgânicos.....	99
5.5.4.	Rotas de degradação	100
5.6.	ECOTOXICIDADE DAS AMOSTRAS	104
5.6.1.	Toxicidade manifestada por <i>L. sativa</i>	104
5.6.2.	Toxicidade manifestada por <i>A. cepa</i>	106
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
7.	CONCLUSÕES.....	112
8.	TRABALHOS FUTUROS.....	114
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

1. INTRODUÇÃO

A presença de pesticidas em ambientes aquáticos naturais tem despertado atenção da sociedade, considerando o potencial comprometimento da qualidade da água para fins de potabilidade, bem como dos seus serviços ecossistêmicos. A crescente geração de novas formulações de pesticidas, somada ao aumento das demandas de consumo, tem repercutido na frequente detecção destes contaminantes em ambientes aquáticos naturais, especialmente nos países com destacada atividade agrossilvipastoril, como o Brasil (AZEVEDO; GERCHON; DOS REIS, 2004, BORTOLUZZI et al., 2006, MONTAGNER et al., 2014). De acordo com dados do IBAMA (2022), uma média de 587 mil toneladas de ingredientes ativos de pesticidas foram comercializados no Brasil entre os anos de 2016 e 2020, mantendo o país entre os maiores consumidores do mundo. A Figura 1a mostra um crescimento na comercialização interna de pesticidas no Brasil no referido período, sugerindo uma tendência de aumento de consumo.

Entre os pesticidas da classe benzimidazol, o carbendazim (CBZ) é o princípio ativo de maior comercialização no Brasil, totalizando uma média de 5,1 mil toneladas de vendas internas no período 2016–2020 (IBAMA, 2022), o que pode explicar a sua reiterada detecção em ambientes aquáticos (CAMPO et al., 2013; MONTAGNER et al., 2014; ALBUQUERQUE et al., 2016; CARAZO-ROJAS et al., 2018; MEREL et al., 2018; LÓPEZ-PACHECO et al., 2019). Cabe salientar que o CBZ pode ser gerado por síntese direta, pela hidrólise de benomil, ou pela degradação de tiofanato metílico (DE SOUZA SILVA et al., 1999). Os dados apresentados na Figura 1b sugerem que a comercialização de CBZ dobrou entre os anos 2016 e 2020.

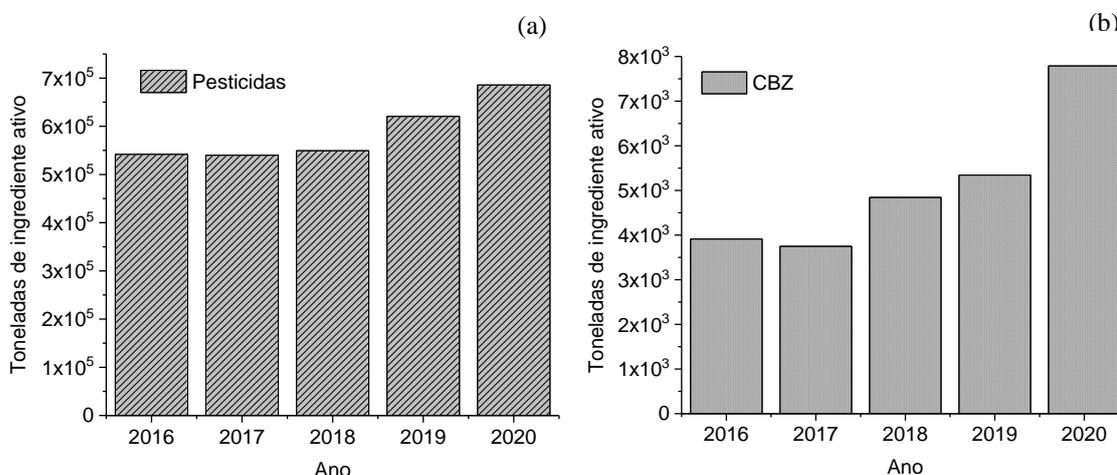


Figura 1. Vendas internas de pesticidas (a) e CBZ (b) no Brasil entre os anos 2016–2020.

O consumo crescente de CBZ representa um risco à saúde humana e a comunidade aquática. A exposição ao pesticida pode exercer efeito deletério crônico sob o sistema endócrino de seres humanos, alterando a atividade enzimática exercida na função aromatase (MORINAGA et al., 2014). Para organismos aquáticos, a exposição ao CBZ está associada à redução da taxa de reprodução de crustáceos (SILVA et al., 2015), alterações nos sistemas endócrino e imunológico de peixes (JIANG et al., 2014) e redução da abundância de espécies, induzindo ao desequilíbrio populacional de comunidades aquáticas (CUPPEN et al., 2000; VAN DEN BRINK et al., 2000; SLIJKERMAN et al., 2004). Portanto, é importante reduzir o consumo e consequente ingresso de CBZ em corpos hídricos. Além disso, é necessário o estudo e aprimoramento de técnicas de tratamento de água e efluentes para remoção deste contaminante.

Processos avançados de tratamento podem atingir níveis aceitáveis¹ de remoção de pesticidas, como é o caso de alguns processos de separação por membranas (BING-ZHI; LIN; NAI-YUN, 2008; MUSBAH et al., 2013; MEHTA et al., 2015; PLATTNER et al., 2018), de adsorção (PASSEPORT et al., 2011; MALIYEKKAL et al., 2013; PLATTNER et al., 2018) e de oxidação avançada (KATSUMATA et al., 2009; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019; MEIJIDE; PAZOS; SANROMÁN, 2019). Os processos oxidativos avançados (POA) fundamentam-se na aplicação de técnicas que promovem a geração de espécies químicas de alto potencial oxidativo. A aplicação de POA possibilita o rompimento de ligações intermoleculares de diversos compostos orgânicos refratários (COR), permitindo a conversão desses em constituintes de menor toxicidade e/ou passíveis de biodegradação, tais como ácidos orgânicos de cadeia curta, ou ainda provocar a combustão destes compostos, formando íons inorgânicos, gás carbônico e água (GLIGOROVSKI et al., 2015).

Estudos têm mostrado que a aplicação da fotólise direta (FD) é capaz de propiciar a quebra de ligações intermoleculares de diferentes tipos de pesticidas (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019), embora a mineralização desses poluentes geralmente não seja alcançada, acarretando a formação de subprodutos não fotodegradáveis (DOS SANTOS et al., 2017). O aprimoramento dos tratamentos baseados em radiação UV tem sido direcionado ao uso de fotocatalisadores capazes de gerar espécies reativas de oxigênio pela via fotoquímica (fóton-EROs), como as lacunas (h_{BV}^+), os radicais hidroxila (HO^*) e os superóxidos (O_2^*). O uso de fotocatalisadores de TiO_2 em pó é relatado como um método eficaz para a degradação de CBZ

¹ Níveis aceitáveis: Uma mudança estrutural no composto de origem na medida em que a toxicidade é reduzida. METCALF & EDDY (2003).

(KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014). Porém, a necessidade de filtração de fotocatalisadores em pó se apresenta uma desvantagem operacional relevante em tratamentos de larga escala.

O uso de fotocatalisadores suportados é um método operacionalmente atrativo, pois dispensa a etapa de filtração e recuperação do material semiconductor. Por outro lado, a área fotoativa do semiconductor diminui com a sua imobilização em meio suporte sólido, o que pode resultar em uma menor atividade fotocatalítica (MASCOLO et al., 2007). Em contrapartida, essa limitação pode ser compensada aplicando uma condição hidrodinâmica favorável ao transporte de massa, utilizando uma fonte de radiação em comprimento de onda (λ) adequado à atividade fotocatalítica, bem como associando a fotocatalise a outros processos oxidativos.

Ao utilizar um contra eletrodo e aplicar uma densidade de corrente (j) ou potencial no processo fotocatalítico, é possível exercer o processo de fotoeletrooxidação (FEO). Os tratamentos oxidativos por FEO são particularmente interessantes devido ao efeito adicional ou sinérgico para degradar COR (DA SILVA et al., 2015; HUSSAIN et al., 2017). O aumento no desempenho geralmente está associado à diminuição das recombinações dos pares e^-/h^+ , pois os elétrons são drenados para o circuito elétrico externo, mantendo os portadores de carga separados e disponíveis para gerar fóton-EROs e elétron-EROs, como HO^\bullet e $O_2^{\bullet-}$ (PELEGRINI et al., 2001).

Para verificar se há efeito sinérgico ou adicional no processo FEO pelos mecanismos de fotodegradação direta (FD) e de degradação mediada por espécies reativas geradas nas vias fotoquímica (fóton-EROs) e eletroquímica (elétron-EROs) é necessário avaliar a influência da oxidação eletroquímica (OE). A geração de elétron-EROs tende a desencadear a combustão de agrotóxicos por meio de reações mediadas, e sua mineralização pode ser alcançada. Em contrapartida, eletrodos ADE[®] podem causar a adsorção do poluente em sua superfície. Nesse caso, uma oxidação direta na superfície do eletrodo é favorecida e pode levar à simples conversão em subprodutos (DA SILVA et al., 2015). As reações de oxidação direta e mediada por HO^\bullet ocorrem em uma região muito próxima à superfície do eletrodo, de modo que o desempenho do processo é governado pela transferência de massa. Nesse caso, os desafios práticos da OE são garantir o transporte do poluente até a superfície do ânodo, propiciando altos níveis de mineralização e menor geração de subprodutos.

Embora OE e FEO sejam consideradas alternativas promissoras para a oxidação de COR, há carência de estudos relatando o desempenho desses processos para a degradação de CBZ. Além disso, o consumo de energia é crucial para tratamentos em grande escala. Nesse

contexto, avaliar o uso de lâmpadas de baixa pressão e fotocatalisadores imobilizados, sob a aplicação de diferentes densidades de corrente e concentrações de eletrólito suporte é interessante para aplicações de larga escala.

No presente estudo, diferentes configurações operacionais foram usadas para avaliar o desempenho de processos baseados em radiação UV (FD e FH), eletroquímicos (OE) e híbridos (FEO) na oxidação de CBZ. Foi analisada a influência de diferentes tipos de radiação (UV-A_{365nm} e UV-C_{254nm}), densidades de corrente (3, 9 e 15 mA.cm⁻²) e concentração de eletrólito suporte (2 e 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄). Aspectos importantes foram estudados, como os mecanismos de oxidação envolvidos nos processos eletroquímicos (oxidação direta ou mediada), a absorção e a fluência de radiação nos processos fotomediados. Adicionalmente, foi estimada a constante cinética de primeira ordem (k'), o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), bem como os consumos de energia elétrica por ordem para degradação (E_{EOd}) e mineralização (E_{EOm}) do CBZ. Além disso, para as configurações de tratamento mais econômicas, foram identificados os subprodutos intermediários, os ácidos carboxílicos de cadeia curta e os íons inorgânicos formados pela degradação de CBZ. Por fim, foi verificada a fitotoxicidade aguda das soluções tratadas, sob a ótica da germinação de sementes de alfaces, assim como do crescimento radicular de cebolas e alfaces.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a degradação e mineralização do pesticida carbendazim (CBZ) através da aplicação de processos de oxidação fotoquímica, eletroquímica e fotoeletroquímica.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o efeito dos processos de fotólise direta, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica e fotoeletrooxidação na degradação e mineralização de CBZ;
- Avaliar a influência do tipo de radiação, densidade de corrente e concentração de eletrólito suporte, quando aplicáveis aos processos, para degradação e mineralização de CBZ;
- Calcular a constante cinética e o tempo de meia vida para mineralização de CBZ;
- Avaliar o consumo energético específico dos processos para degradação e mineralização de CBZ;
- Verificar a influência de espécies reativas na mineralização de CBZ para as melhores condições de ensaio;
- Identificar os subprodutos formados pela degradação de CBZ para as melhores condições de ensaio;
- Avaliar a influência dos processos na toxicidade de soluções tratadas de CBZ para as melhores condições de ensaio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES (COR)

Cerca de 86 mil agentes químicos são citados no inventário de substâncias controladas (TSCA – *Toxic Substances Control Act*) pela Agência de Proteção Ambiental Americana, dos quais aproximadamente 42 mil são de uso cotidiano, sendo que entre 1 a 2 mil novas formulações têm sido inseridas nessa relação anualmente (USEPA, 2022).

A detecção de COR em ambientes aquáticos naturais tem avançado de forma expressiva em função do desenvolvimento das técnicas analíticas de medição de compostos orgânicos individuais, permitindo constatar a presença destes contaminantes em níveis de concentração traço (10^{-12} – 10^{-3} mg.L⁻¹) (METCALF & EDDY, 2003). Por consequência, estudos de diversas regiões do mundo têm reportado a presença de uma variedade de novos COR na composição de águas subterrâneas e superficiais (SHARMA et al., 2010; EDWARDS et al., 2017; PLATTNER et al., 2018; ZHOU et al., 2019).

Os COR são lançados no meio ambiente por meio de diversas demandas de consumo de fármacos, pesticidas, produtos de limpeza e de higiene pessoal, plastificantes, retardantes de chama, dentre outros (VERLICCHI et al., 2010; BERLIOZ-BARBIER et al., 2014; MIJANGOS et al., 2018). Sua inserção nos ambientes aquáticos naturais ocorre por meio de fontes difusas, como as águas de drenagem agrícola e urbana (TRAN et al., 2014; OUYANG et al., 2017; SANDIN et al., 2018; TOPAZ et al., 2018; ZHANG; LUO; GOH, 2018), ou por fontes pontuais, a citar como exemplo os efluentes de estações de tratamento de efluentes (ETEs) industriais e sanitários (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009; VERLICCHI et al., 2010; JELIC et al., 2011; LI; ZHANG, 2011; BAKER; KASPRZYK-HORDERN, 2013).

A compreensão de como os COR se distribuem e os seus destinos em corpos hídricos são um desafio para comunidade científica, considerando o alto dinamismo físico e químico desses compostos nos ambientes naturais, (MIJANGOS et al., 2018). Além disso, muitos COR não são considerados em programas de regulação e monitoramento ambiental, tampouco são conhecidos por completo os seus possíveis efeitos deletérios isolados e de suas interações sob comunidades da biota aquática (MOZETO; ZAGATTO, 2008).

3.1.1. Pesticidas

Pesticidas, agrotóxicos, praguicidas, agroquímicos, fitossanitários e defensivos agrícolas são denominações sinônimas utilizadas para definir substâncias cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres considerados nocivos. Desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento também podem ser enquadrados nesta denominação (BRASIL, 1989).

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com os seres nocivos que eles combatem a proliferação, tais como os acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas e inseticidas (IBAMA, 2022). Outra forma de classificá-los é por meio da sua composição química, podendo ser considerados botânicos, orgânicos sintéticos ou inorgânicos (EL-WAKEIL, 2013).

A presença de pesticidas em mananciais de água representa uma ameaça significativa aos ecossistemas aquáticos e aos recursos de água potável para consumo humano, estando correlacionada ao desenvolvimento de doenças crônicas, tais como o câncer, problemas neurológicos e disfunções reprodutivas (ALBUQUERQUE et al., 2016).

A principal fonte pontual de poluição dos pesticidas são as águas residuárias de plantas industriais de formulação e manufatura. Efluentes destas indústrias podem conter concentrações tão altas quanto centenas de mg.L^{-1} destes agroquímicos (MALATO et al., 2000). Águas de drenagem pluvial oriundas de áreas de cultivo são fontes difusas de poluição dos pesticidas, embora suas concentrações sejam detectadas em níveis inferiores, na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} , devido aos efeitos de diluição (ALBUQUERQUE et al., 2016).

Em áreas agrícolas, as vias de carreamento de pesticidas dos campos de cultivo para as águas superficiais ocorrem através do arraste atmosférico pela pulverização de produtos formulados e geração de vapores, da infiltração e lixiviação pelo solo, bem como do escoamento superficial pela água (DABROWSKI et al., 2002), sendo este último o caminho prevalente (REICHENBERGER et al., 2007; ZHANG; LUO; GOH, 2018).

A contaminação de mananciais hídricos é agravada pelo fato dos produtores agrossilvipastoris, tipicamente, utilizarem altas doses de pesticidas para garantir a sua ação e rentabilizar a produção, embora apenas uma fração de fato atue de forma direta para o combate as pragas, fazendo com que o volume excedente atinja os ambientes aquáticos naturais (ABOU-ELELA et al., 1995; PEITER et al., 2017). Além disso, o gerenciamento inadequado durante operações de rotina, tais como a lavagem de contêineres e de

equipamentos de aplicação contendo pesticidas pode agravar o risco de contaminação ambiental (MALATO et al., 2000; VILAR et al., 2012).

Apesar do notório prejuízo à saúde humana e ao meio ambiente, a produção e consumo de pesticidas têm aumentado de modo expressivo em diversas regiões do mundo, em função: do crescimento da população e conseqüente aumento das demandas por alimentos e produtos manufaturados; do descobrimento de novas formulações e aplicações destes produtos; e, principalmente, do baixo interesse e incentivo às políticas de desenvolvimento e valorização das técnicas de cultivo sustentável, bem como de taxaço ao comércio de agentes nocivos. Nesse contexto, se eleva a exposição humana e de organismos aquáticos aos pesticidas, principalmente devido ao contato com água contaminada, motivo pelo qual se justificam investimentos em pesquisa, desenvolvimento e aplicação de sistemas de tratamento urbanos e industriais, capazes de removê-los de águas e efluentes.

3.1.2. Fungicidas benzimidazóis

Fungicidas benzimidazóis são compostos aromáticos heterocíclicos constituídos por um anel benzênico, uma cadeia imidazol e uma cadeia metil carbamato (ARYA et al., 2015). Seu uso é difundido na agricultura há mais de cinco décadas para combater a proliferação de fungos, sendo também aplicado no segmento médico veterinário e humano como agente anti-helmíntico, anticestódeo e antiprotozoário (HENEBERG; SVOBODA; PECH, 2018), bem como em formulações de agentes biocidas para proteção de fachadas de construções, produtos da indústria têxtil, celulose e madeira (MEREL et al., 2018). Portanto, além das águas de drenagem agrícola, também são emissários potenciais destes fungicidas em ambientes aquáticos naturais as fontes de efluentes industriais e sanitários, bem como as águas de drenagem pluvial urbana (MEREL et al., 2018).

Fungicidas benzimidazóis são comumente detectados em análises de águas superficiais e de abastecimento (MONTAGNER et al., 2014; ALBUQUERQUE et al., 2016; MEREL et al., 2018; TOPAZ et al., 2018), bem como em efluentes domésticos e industriais (PARK, 2009; STAMATIS; HELA; KONSTANTINOU, 2010; LI et al., 2018; MEREL et al., 2018). No Brasil, a ausência de instrumentos legais para regular a emissão de benzimidazóis em águas superficiais, certamente contribui para frequente detecção desses compostos nos ambientes aquáticos naturais.

No que se refere a padrões de potabilidade de água, para substâncias químicas que representam risco à saúde, recentemente a Portaria GM/MS n.º 888 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017) estabeleceu o limite máximo de 120 µg.L⁻¹ para o fungicida benzimidazol CBZ.

Mesmo em baixas concentrações de exposição (10⁻³–10² mg.L⁻¹), fungicidas benzimidazóis podem exercer toxicidade sob diferentes grupos taxonômicos, como algas (CANTON, 1976; MA et al., 2002), crustáceos (CANTON, 1976; CUPPEN et al., 2000; VAN DEN BRINK et al., 2000; SLIJKERMAN et al., 2004; DAAM et al., 2010) e peixes (CANTON, 1976; ALMLI et al., 2002; RICO et al., 2011; SASAGAWA et al., 2016), entre outros organismos aquáticos (CUPPEN et al., 2000; VAN DEN BRINK et al., 2000).

O carbendazim (CBZ), também denominado carbamato de metil-2-benzimidazol (CAS 10605-21-7), figura como o benzimidazol mais comercializado no Brasil, com mais de 7,7 mil toneladas de vendas internas no país durante o ano de 2020 (IBAMA, 2022). Sua detecção tem sido frequentemente reportada em estudos que avaliam a qualidade de águas e efluentes (CAMPO et al., 2013; MONTAGNER et al., 2014; ALBUQUERQUE et al., 2016; CARAZO-ROJAS et al., 2018; MEREL et al., 2018; LÓPEZ-PACHECO et al., 2019). Além do uso extensivo, a presença de CBZ em ambientes aquáticos naturais é também favorecida por sua elevada persistência na coluna d'água (CUPPEN et al., 2000; DAAM et al., 2010), com tempo de meia vida ($t_{1/2}$) entre 6 e 25 semanas nestes ambientes (CUPPEN et al., 2000). A Tabela 1 apresenta propriedades químicas da molécula de CBZ.

Tabela 1. Propriedades do fungicida carbendazim.

Composto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Solubilidade em água (mg/L, 24 °C) ¹			Log K _{ow} ²	pKa ³	Pressão de vapor (mmHg, 20 °C)
			pH 4	pH 7	pH 8			
CBZ	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191,19	29	8	1,5	1,52	4,29	7,5x10 ⁻¹⁰

¹ MACBEAN, 2010; ² K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água. HANSCH; LEO; HOEKMAN, 1995; ³ pKa: constante de dissociação ácida. O'NEIL, 2013;

A Figura 2 mostra as estruturas químicas que compõem a molécula de CBZ.

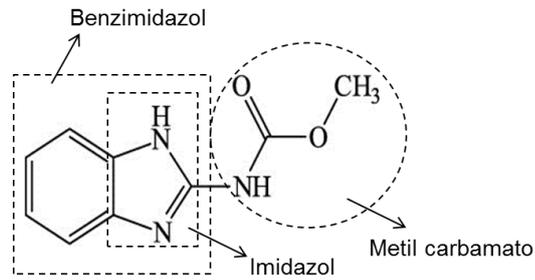


Figura 2. Estrutura molecular do fungicida carbendazim (CBZ).

Estudos realizados em microcosmos de água doce indicam que as comunidades de zooplâncton e macroinvertebrados são altamente sensíveis e cronicamente afetadas pela exposição ao CBZ (CUPPEN et al., 2000; VAN DEN BRINK et al., 2000; SLIJKERMAN et al., 2004). Sua presença pode ocasionar desequilíbrio em comunidades aquáticas, reduzindo a abundância de algumas espécies e, indiretamente, estimulando o crescimento de algas e macrófitas fitoplanctônicas (VAN DEN BRINK et al., 2000; SLIJKERMAN et al., 2004; DAAM et al., 2010).

A exposição ao CBZ também pode exercer efeitos deletérios em organismos terrestres, ocasionando danos cromossômicos em espécie de cebola (*Allium cepa*) (SAHU et al., 1983; VERMA; SRIVASTAVA, 2018) e efeitos subletais em minhocas das espécies *Enchytraeus coronatus* (ARRATE; RODRIGUEZ; MARTINEZ-MADRID, 2002) e *Eisenia andrei* (VAN GESTEL et al., 1992).

Alguns estudos de monitoramento das concentrações de CBZ em águas superficiais, bem como dos seus efeitos tóxicos, sugerem risco à preservação da saúde humana e do equilíbrio de comunidades aquáticas devido à aplicação extensiva de CBZ (DAAM et al., 2010; MORINAGA et al., 2014; ALBUQUERQUE et al., 2016). Para diversos grupos taxonômicos, os efeitos subletais de CBZ e de outros benzimidazóis ainda são pouco compreendidos (HENEBERG; SVOBODA; PECH, 2018). Nesse contexto, justifica-se o estudo de processos de tratamento de águas e efluentes que possibilitem remover ou reduzir a concentração de CBZ e dos compostos intermediários formados durante os tratamentos, bem como reduzir a sua toxicidade.

3.2. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

Processos convencionais aplicados em estações de tratamento de água (ETAs) geralmente destinam-se a reduzir o teor de compostos orgânicos suscetíveis à sedimentação, de alguns sais inorgânicos, como os carbonatos e bicarbonatos de sódio ou potássio, e de patógenos. ETAs são usualmente constituídas por operações unitárias que englobam processos de: coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e ajuste de pH (DI BERNARDO; DANTAS, 2006; ZOUBOULIS; TRASKAS; SAMARAS, 2007, BOTERO et al., 2009, ELFIKRIE et al., 2020).

Estudos sugerem a possibilidade de reduzir as concentrações de alguns pesticidas por meio de ETAs convencionais (ORMAD et al., 2008; XU et al., 2018). No entanto, as eficiências de remoção apresentam variabilidade alta em função do tipo de pesticida avaliado. O estudo de XU et al. (2018) indica um abatimento de menos de 30 % da concentração dos pesticidas atrazina, etoxiquina, metalaxil, simazina e tebuconazol, em água tratada por processos convencionais de coagulação, floculação, filtração e desinfecção. Outros pesticidas como a prometrina e o isoproturon apresentam índices de remoção maiores que 80% (XU et al., 2018). De fato, os pesticidas compreendem um amplo espectro de compostos com distintas propriedades, como adsorvibilidade, polaridade, solubilidade e volatilidade, o que dificulta estabelecer padrões operacionais de tratamento com alta eficiência de remoção para toda a miríade de compostos existente.

A aplicação de pré-oxidação convencional por meio de cloração parece aumentar as cinéticas de degradação de alguns pesticidas. ORMAD et al. (2008) avaliaram a remoção de 44 pesticidas e observaram que a operação prévia de oxidação química com hipoclorito de sódio, seguida de coagulação, floculação e decantação, foram capazes de reduzir a concentração média total de pesticidas em 75 %, porém apenas 35 % da concentração foi reduzida sem a aplicação da pré-oxidação convencional. Por outro lado, a cloração não propiciou índices relevantes de mineralização, visto que a redução média de carbono orgânico total (COT) foi de apenas 19 % (ORMAD et al., 2008). Portanto, subprodutos tóxicos oriundos da oxidação parcial destes pesticidas tendem a permanecer dissolvidos em águas tratadas por processos de pré-oxidação química convencional.

Em ETEs, o conjunto de operações unitárias selecionado depende das características do efluente a ser tratado. ETEs constituídas por processos convencionais geralmente seguem etapas de: tratamento preliminar, por meio de operações como gradeamento e desarenação para remover sólidos grosseiros; tratamento primário, com operações de precipitação química, coagulação e/ou floculação, seguidas de sedimentação ou flotação para reduzir o teor de sólidos em suspensão; tratamento secundário, através de sistemas como os de lodos ativados ou filtros biológicos para reduzir o teor da matéria orgânica solúvel. Algumas ETEs ainda possuem etapa de tratamento terciário para remoção de constituintes que não foram eliminados nas etapas anteriores, como ocorre em operações de filtração, cloração, ozonização, radiação UV e de adsorção em carvão ativado. (METCALF & EDDY, 2003; PHILIPPI JR.; ROMÉRO; BRUNA, 2004; CAVALCANTI, 2017).

Trabalhos publicados sobre a ocorrência e redução da concentração de COR em efluentes sugerem que ETEs convencionais não são eficazes para remover pesticidas. Ao avaliar o desempenho de ETEs compostas por etapas de tratamento primário e secundário, ORASCH et al. (2010) e KÖCK-SCHULMEYER et al. (2013) observaram índices de remoção nula de diversos tipos de pesticidas. SINGER et al. (2010) avaliaram a remoção de pesticidas após tratamento em ETE constituída por sistema de lodo ativado seguido de filtração por areia, constatando redução de menos de 50% da concentração média global destes compostos. STAMATIS et al. (2010) avaliaram a ocorrência dos fungicidas tebuconazol, ciproconazol, penconazol, triadimefon e pirimetanil em esgoto sanitário, bem como suas remoções mediante tratamento primário (mecânico), secundário (lodo ativado) e terciário (filtração em areia e cloração). Os referidos autores constataram que, exceto o triadimefon, todos os demais fungicidas apresentaram baixas taxas de remoção: 31–49 % após o tratamento primário e secundário, 22–39 % depois do tratamento terciário e 46–68% após o processo completo (STAMATIS et al., 2010).

De fato, ETEs convencionais não são projetadas para remover pesticidas com alta eficiência (METCALF & EDDY, 2003; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2013; MATHON et al., 2016). Além dos aspectos mencionados, as limitações estão atreladas ao fato de que: (1) grande parte dos pesticidas possui natureza recalcitrante, portanto são compostos resistentes a maioria dos processos de biodegradação (BURATINI; BRANDELLI, 2008); (2) pesticidas geralmente se apresentam nos esgotos em concentrações baixas, na ordem de 10^{-6} – 10^{-3} mg/L (SINGER et al., 2010; STAMATIS; HELA; KONSTANTINOU, 2010; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2013), as quais são muito inferiores às concentrações consideradas

nos projetos de dimensionamento de ETEs para remoção de macropoluentes (10^{-1} – 10^3 mg/L); (3) a maioria dos pesticidas é tóxico mesmo em baixas concentrações, exigindo elevado desempenho dos sistemas de tratamento. (KÖCK-SCHULMEYER et al., 2013); (4) sistemas de tratamento convencional baseados em técnicas de oxidação microbiológica podem ser potenciais formadores de subprodutos tóxicos de degradação, bem como de organismos resistentes aos pesticidas. (5) um aumento da toxicidade pode ser esperado após o uso de coagulantes e floculantes, associado à presença de concentrações residuais destes insumos de tratamento (MACHADO et al., 2016).

Considerando os riscos à saúde humana e a manutenção dos serviços ecossistêmicos pela presença de pesticidas em águas e efluentes, é necessário desenvolver e aplicar mecanismos de controle para sua eliminação. Nesse contexto, técnicas que empregam processos de fotodegradação direta (FD), ou mediante oxidação avançada por HO^{\bullet} (POA), apresentam-se como alternativas para efetiva degradação de COR. Esses processos podem ser aplicados: antes de operações de oxidação biológica (TAMER et al., 2006; AMARAL-SILVA et al., 2016), transformando os pesticidas em compostos mais suscetíveis à biodegradação; de modo complementar, como uma etapa terciária de tratamento (HUBER et al., 2005; DIAMOND et al., 2018); ou ainda, para remover rejeitos concentrados de outras operações unitárias (PÉREZ et al., 2010; FRONTISTIS et al., 2011).

A FD é considerada uma técnica de oxidação convencional, pois não envolve a geração de HO^{\bullet} . A aplicação de FD implica na emissão de fótons ($h\nu$) por meio de uma fonte luminosa e na absorção dos fótons pelo composto alvo (R) (MATHON et al., 2016), com o propósito de desencadear reações de degradação de moléculas fotoexcitadas (R') mediante a energia de radiação absorvida (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Diferente dos processos de fotólise indireta, os quais utilizam fotossensibilizadores (ex., nitritos, nitratos, carbonatos, matéria orgânica) para absorver a radiação e gerar compostos intermediários eletricamente excitados e reativos, no processo de FD a oxidação envolve apenas reações entre o fóton e o poluente (Eq. 1) (MATHON et al., 2016).



O desempenho dos processos de fotólise pode ser determinado experimentalmente pela medição da sua constante de degradação, a qual depende do espectro e da intensidade da radiação, bem como das propriedades de absortividade molar do poluente (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Para a degradação de pesticidas em águas e efluentes, usualmente são aplicadas fontes de radiação nos espectros UV-C (200–280 nm), UV-B (280–315 nm), UV-A (315–400 nm) ou solar (280–900 nm) (GONG; CHU, 2016). O uso de radiação no λ adequado ao espectro de absorção do poluente tende a aumentar o desempenho da fotólise (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019) e reduzir toxicidade da amostra (MUTOU et al., 2006). Portanto, devem ser avaliadas as características fotoquímicas do composto alvo, previamente aos tratamentos por FD (KOVACIC et al., 2016).

Quanto menor o λ de um fóton, maior será a sua energia fotolítica. Nesse sentido, para fornecer uma determinada intensidade de radiação, será necessária menor quantidade de fótons de baixos λ , se comparada a quantidade requerida para fótons de maior λ , ou menor energia (HONSBURG; BOWDEN, 2019). A Figura 3 ilustra esta teoria, na qual se pode estabelecer que a intensidade de radiação incidente em uma superfície é a mesma para a radiação UV-A e UV-C, embora menos fótons UV-C sejam necessários, pois cada fóton UV-C possui maior quantidade de energia.

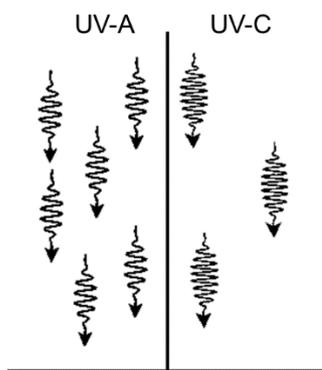


Figura 3. Diferença da energia de fótons em função do λ

Embora alguns pesticidas possam ser degradados por FD, em grande parte dos estudos não se atinge significativa mineralização desses poluentes (REDDY; KIM, 2015; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Isto acontece devido à parcela de energia incidida que é convertida diretamente em calor, sem a ocorrência de quebra da estrutura molecular dos pesticidas (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Assim, o desenvolvimento dos processos fotoquímicos tem sido direcionado a obter a mineralização dos poluentes por meio da

incidência de radiação UV em fotocatalisadores, ou acopladas com outras tecnologias (ŠOJÍČ et al., 2012; HEBERLE et al., 2017; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).

Cabe destacar que o desempenho de processos fotomediados também pode ser influenciado, além dos fatores já mencionados, por outras condições do sistema experimental, tais como: o formato do reator, a existência de processos combinados (ex. fotocátalise, fotoeletrooxidação), o pH da solução, a matriz líquida utilizada e a concentração do poluente (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).

3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POA tipicamente envolvem a geração e uso do HO[•] como agente oxidativo de compostos orgânicos não degradados por oxidantes convencionais, como o oxigênio, o ozônio e o cloro. Por meio do HO[•] gerado e de outros oxidantes transitórios, os POA são capazes de oxidar COR encontrados em águas e efluentes (METCALF & EDDY, 2003).

Como vantagem, o HO[•] caracteriza-se por ser altamente reativo ($E^0 = 2,8$ V), o que possibilita desencadear reações sucessivas de oxidação de COR, podendo chegar ao estágio de mineralização do composto original e dos compostos intermediários formados. Nestes casos, são gerados apenas CO₂, H₂O e íons inorgânicos (GLIGOROVSKI et al., 2015). Assim, os POA se diferenciam de outros métodos de tratamento pela possibilidade de mineralizar os poluentes, ao invés de simplesmente convertê-los em outros compostos ou transferi-los de fase (METCALF & EDDY, 2003). Além disso, HO[•] pode ser gerado em condições normais de temperatura e pressão durante a operação dos POA, bem como apresenta a vantagem de ser não-seletivo, o que permite oxidar uma ampla gama de pesticidas (METCALF & EDDY, 2003; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019)

Por outro lado, subprodutos tóxicos podem ser formados durante a aplicação de POA (MEIJIDE et al., 2018). Estes compostos são gerados após reações mediadas com agentes oxidantes fracos, de forma paralela às reações com HO[•], ou ainda, de modo direto, tal como ocorre em processos eletroquímicos com superfícies de ânodos ativos (PANIZZA, 2010). Nesse sentido, é fundamental avaliar a influência de parâmetros e de configurações operacionais aplicados em POA, de modo a elucidar quais os mecanismos que atuam na remoção de COR.

Processos híbridos que acoplam a incidência de radiação UV com a aplicação de j apresentam como vantagem a possibilidade de promover reações oxidativas sinérgicas ou adicionais, (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Nesse sentido, é possível elevar a degradação e mineralização de COR, com menor tempo de tratamento e menor custo de operação.

A presença de fotocatalisadores permite o aproveitamento de λ da radiação que não seriam absorvidos pelo poluente alvo através da fotólise direta (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Outros processos, como a oxidação eletroquímica e a fotoeletrooxidação, também se mostram atrativos para degradação de COR, pois tendem a propiciar velocidades de reação mais elevadas, operação simplificada, bem como possibilidade de escalonamento para processos industriais (DA SILVA et al., 2018a).

3.3.1. Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea (FH) é exercida pela incidência de radiação visível ou UV sob a superfície de um fotocatalisador, de modo que os fótons incidentes nesta superfície sejam capazes de ativar o deslocamento de elétrons do fotocatalisador, gerando espécies reativas de oxigênio (ERO), entre elas o HO^\bullet (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).

Para que a eletroativação desta superfície ocorra é necessária a incidência de fótons sob a superfície do fotocatalisador. Além disso, este material deve ser constituído de um semicondutor (MO_x) que permita a transferência de elétrons da banda de valência (BV), de baixa energia e a mobilidade de elétrons, para a banda de condução (BC), de maior energia e mobilidade (Eq. 2).



Com o deslocamento de elétrons entre as bandas, se abrem lacunas (h_{BV}^+) reativas na BV. Desse modo, pode haver a geração de HO^\bullet pela rota oxidativa, mediante reações com moléculas de água (Eq. 3) ou de hidroxila (Eq. 4) (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).



As h_{BV}^+ também podem oxidar matéria orgânica (fotossensibilizadores) eventualmente presente na matriz líquida, gerando radicais catiônicos (R^{*+}) capazes de oxidar poluentes (Eq. 5) (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).



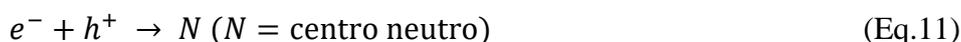
Já os elétrons fotoexcitados (e_{BC}^-) na BC podem ser consumidos na rota redutiva, gerando $O_2^{\bullet-}$ (Eq. 6) ou reações que desencadeiam a formação de HO^\bullet (Eq. 7–10) (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).



Para que o par e_{BC}^-/h_{BV}^+ seja separado é preciso que a energia dos fótons irradiada na superfície do fotocatalisador, supere a energia requerida para transferência do elétron da BV para BC, denominada energia de banda proibida (E_g) (VELA et al., 2015). A E_g é uma das propriedades mais importantes da estrutura eletrônica de fotocatalisadores, assim como são a taxa de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , o potencial de ativação dos elétrons às reações de redução, e das lacunas às reações de oxidação. Além dessas, são características importantes dos materiais semicondutores uma elevada área superficial específica, alta estabilidade física e química, custo viável e baixa toxicidade (AMARAL-SILVA et al., 2016; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).

Existe uma variedade de tipos de materiais semicondutores para aplicações em FH. Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]) têm sido amplamente estudados em processos fotocatalíticos por atender a propriedades e características requeridas dos materiais semicondutores (RABINDRANATHAN; DEVIPRIYA; YESODHARAN, 2003; MUNEER et al., 2004; LHOMME; BROSILLON; WOLBERT, 2007; KHAN et al., 2010; TOPKAYA et al., 2014; KAUR et al., 2016). A designação ADE[®] denota a classe de semicondutores constituída por óxidos termicamente preparados em que um substrato de titânio é revestido pela deposição de óxidos metálicos, como TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 , Ta_2O_5 , entre outros (PELEGRINI et al., 2001). O TiO_2 tem sido amplamente estudado no tratamento de águas e efluentes por processos de FH (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).

Semicondutores de ADE[®] apresentam algumas limitações, como o baixo rendimento quântico, uma medida de eficiência da atividade fotocatalítica após adsorção de um fóton (JING et al., 2009). Existe uma limitação inerente à quantidade de portadores de carga disponível para promover as reações na superfície do fotocatalisador, sendo que cerca de 90% dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ fotoativados em semicondutor de TiO₂ recombina em milésimos de segundo após a sua separação (CHEN; MAO, 2007). A ocorrência indesejada de recombinações dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ (Eq. 11) foto gerados apresenta-se como um desafio inerente a aplicação desses semicondutores, assim como uma oportunidade para o estudo de processos que aumentem o seu desempenho.



A Figura 4 apresenta as reações fotocatalíticas desencadeadas pela incidência de radiação em materiais semicondutores como os encontrados em ADE[®].

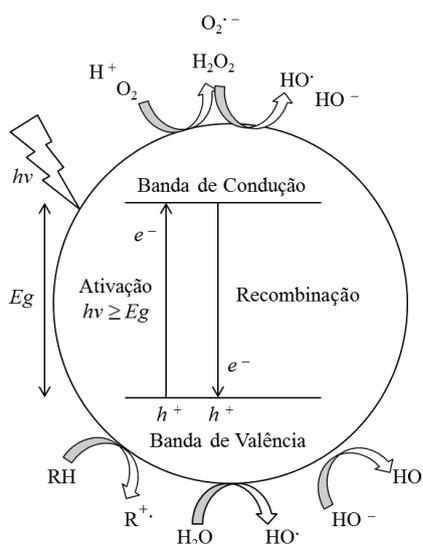


Figura 4. Representação das reações fotocatalíticas em semicondutores do tipo ADE[®]. Adaptado de DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019.

A modificação da estrutura química da superfície de fotocatalisadores, mediante a deposição de heterojunções de óxidos metálicos, pode propiciar a redução da taxa de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , diminuir o intervalo da banda proibida e aumentar a absorção de fótons (ZHOU et al., 2018). A deposição de RuO₂, como dopante, contribui para a manutenção das cargas separadas na interface entre o óxido metálico e o semicondutor, além de aumentar a condutividade na superfície fotoativa, acelerando a taxa de transferência de cargas, o que favorece a uma maior cinética de reação (AMAMA; ITOH; MURABAYASHI, 2004).

O desempenho dos processos de degradação fotocatalítica também é influenciado por outros parâmetros e condições de operação, como: o tipo e concentração de poluentes e EROs formadas na solução, a existência de substâncias sequestrantes de EROs, o λ e a I , o uso de fotocatalisador pulverizado ou suportado em meio sólido, o pH da solução e a configuração do reator (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).

3.3.2. Oxidação Eletroquímica

A oxidação eletroquímica (OE) é o processo que introduz diferença de potencial ou j em uma célula, constituída por dois ou mais eletrodos condutores (ânodo e cátodo), dessa forma gerando um campo elétrico. Ao polarizar os eletrodos é possível condicionar a célula para que se forme um meio reativo na interface entre o eletrodo e a solução, de modo que se originam reações de redução no cátodo e de oxidação no ânodo (DA SILVA, 2018a).

Essas reações podem favorecer à mineralização expressiva de COR, quando são mediadas por EROs, preferencialmente por HO^\bullet , em função do seu alto potencial oxidativo. Contudo, a geração de HO^\bullet em processos de OE requer o uso de materiais especiais no ânodo, como são os eletrodos metálicos ativos revestidos por óxidos de metais semicondutores. Além da capacidade de gerar HO^\bullet , estes processos não implicam em corrosão do eletrodo nas condições de trabalho (HEBERLE, 2016).

A oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos pode ser conduzida por mecanismos diretos ou indiretos, conforme ilustrados na Figura 5.

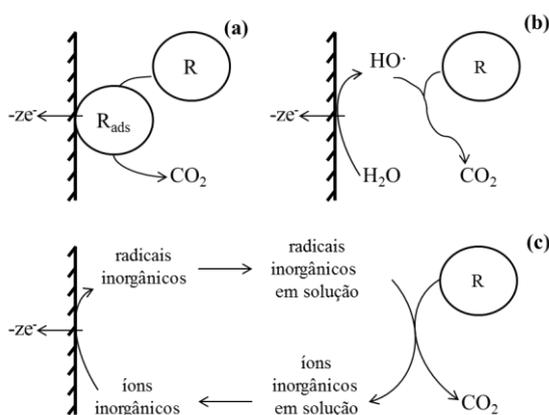
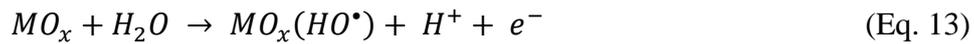


Figura 5. Representação dos mecanismos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) (a) oxidação direta; (b) oxidação mediada por HO^\bullet ; (c) oxidação mediada por íons inorgânicos em solução. Adaptado de PANIZZA, 2010.

Na oxidação direta, os poluentes são adsorvidos na superfície do ânodo para então serem oxidados, sem o envolvimento de nenhuma outra substância além do elétron. De modo oposto, na oxidação indireta, também denominada de mediada, os poluentes trocam elétrons com espécies químicas eletroativas que atuam como agentes intermediários entre o poluente e o eletrodo.

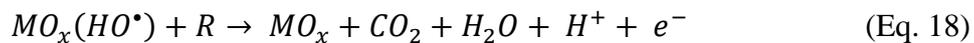
Os processos de oxidação indireta podem ser: reversíveis, quando o mediador da oxidação é um íon inorgânico adicionado na solução ou presente no eletrólito, como o sulfato, o qual pode ser oxidado a radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) (Eq. 12); ou irreversíveis, quando a reação é mediada por EROs, como HO^{\bullet} (Eq. 13) gerado *in situ*, a partir da oxidação da água sob a superfície do ânodo. Também são irreversíveis outras reações paralelas a partir da descarga da água, como na formação de H_2O_2 (Eq. 14) e O_3 (Eq. 15) (SIRÉS; BRILLAS, 2012).



A degradação de COR em processos eletroquímicos depende dos mecanismos de oxidação nele atuantes. Quando ocorre a oxidação direta entre a superfície do ânodo e o COR, preponderam reações nas quais o poluente é apenas convertido em compostos de menor cadeia molecular. Essa conversão se origina da interação eletroquímica entre a superfície de um ânodo ativo (MO_x) e dos HO^{\bullet} fortemente adsorvidos, formando um óxido superior (MO_{x+1}) (Eq. 16), para então ocorrer a ação do óxido formado sob o contaminante (R), podendo gerar subprodutos da degradação do poluente (RO) (Eq. 17) (PANIZZA, 2010).



Por outro lado, quando a reação é mediada por agentes com forte potencial oxidativo, como o HO^{\bullet} ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), reações de mineralização do COR predominam (Eq. 18).



A mineralização é favorecida quando não há eletroatividade na superfície do eletrodo. Nestes casos, o oxigênio permanece adsorvido ao eletrodo através de uma ligação mais fraca do que a observada em superfícies ativas. Assim, a degradação dos COR através de óxidos

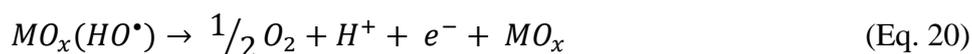
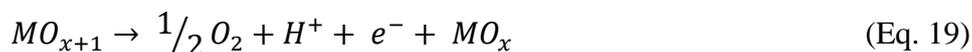
superiores é evitada, e tampouco há consumo de HO• para formação destes óxidos, possibilitando que os radicais estejam disponíveis para interação com os poluentes (PANIZZA, 2010; SIRÉS; BRILLAS, 2012).

Como mencionado, nos processos de OE com ânodo ADE® pode ocorrer consumo de HO• para formação de MO_{x+1} e a consequente degradação parcial do poluente alvo (RO). No entanto, uma parcela do HO• é destinada a mediar a oxidação de COR eventualmente presentes. Assim, pode ser esperada a ocorrência de reações de conversão eletroquímica e de mineralização utilizando ânodos do tipo ADE® (PANIZZA, 2010).

Em sistemas eletroquímicos, para que ocorram reações mediadas por HO• é necessário que o poluente seja transportado até a zona reacional próxima da superfície do eletrodo. Estudos reportam que a concentração de HO• tende a decair de forma exponencial em função da distância do eletrodo (KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2009).

Dependendo da j aplicada, dois regimes distintos de reação podem ocorrer: (1) quando a j aplicada é menor que a j limite, a eletrólise está sob controle de corrente. Neste caso, a eficiência da corrente é de 100%, e a concentração do poluente diminui linearmente com o tempo; (2) quando a j aplicada é maior que a j limite, a eletrólise está sob controle da transferência de massa. Nestas situações, reações parasitas tendem a ocorrer, como nas reações de evolução de oxigênio (REOs) (Eq. 19–20), resultando em uma diminuição da eficiência de corrente, enquanto a remoção do poluente apresenta um decaimento exponencial devido às limitações do transporte de massa (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Em ânodos ativos, do tipo ADE®, as REOs são facilitadas pela forte adsorção do HO• na sua superfície. Estes ânodos apresentam potencial para REO entre 1,4–1,7 V vs. Ag/AgCl. Acima deste potencial o processo é suscetível à perda do oxigênio que seria empregado para geração de HO• e consequente degradação de COR (PANIZZA, 2010; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015).

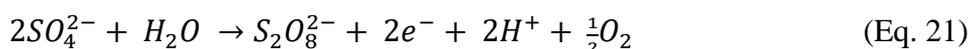


O aumento da j no sistema eletroquímico favorece a um acréscimo da formação de EROs, embora também possa acarretar na liberação de oxigênio ativo devido ao aumento do potencial da célula. Em j elevada, apesar de o maior desprendimento de O_2 propiciar o aumento da hidrodinâmica do meio reacional, contribuindo para maior transferência de massa

até a superfície do eletrodo, ele também tende a diminuir a eficiência de corrente e elevar a demanda de consumo energético do processo.

A OE em águas e efluentes de baixa condutividade elétrica requer a adição de um eletrólito suporte para promover o aumento da força iônica da solução. Sais de carbonato, sulfato ou cloreto de sódio são usualmente empregados com essa finalidade, o que possibilita aproveitá-los não somente como condutores elétricos, mas também como formadores de agentes oxidantes, tais como percarbonato, persulfato e hipoclorito, respectivamente (RUBÍ-JUÁREZ et al., 2016).

O uso de sulfato de sódio em processos eletroquímicos tem se mostrado adequado para degradação de COR. Alguns estudos de OE sugerem desempenho superior ao utilizar Na₂SO₄ para a remoção de pesticidas e hormônios (RUBÍ-JUÁREZ et al., 2016; DUARTE et al., 2019). O ganho de desempenho com o eletrólito Na₂SO₄ está associado a uma possível formação de compostos reativos, como o ânion persulfato (S₂O₈²⁻, Eqs. 21 e 23) e o radical sulfato (SO₄^{•-}, Eqs. 22 e 24) (DUARTE et al., 2019).



O ânion persulfato e o radical sulfato podem contribuir para degradação de pesticidas, haja vista os seus potenciais de oxidação (S₂O₈²⁻, E⁰ = 2,1 V; SO₄^{•-}, E⁰ = 2,6 V). Porém, a cinética de reação tende a ser mais lenta que as promovida pelo HO[•] (E⁰ = 2,8 V) (HULING; PIVETZ, 2007). Além disso, durante a formação de S₂O₈²⁻ e SO₄^{•-} pode ser consumido HO[•] (Eq. 22), favorecendo assim a redução da cinética de reação do processo. De fato, outros estudos mostram que a presença de S₂O₈²⁻ e SO₄^{•-} pode surtir efeito sob as cinéticas de degradação de COR (RUBÍ-JUÁREZ et al., 2016; DA SILVA et al., 2018b; DING et al., 2020).

Em processos eletroquímicos utilizando ânodos ADE[®] é possível formar S₂O₈²⁻ a partir do eletrólito suporte adicionado à solução (DUARTE et al., 2019). Através de análises de voltametria cíclica em solução contendo sulfato de sódio, o estudo de DA SILVA et al. (2018b) indica a formação de um ombro anódico em potencial próximo de 1,3 V vs. Ag/AgCl, atribuído a oxidação do eletrólito suporte e consequente formação de S₂O₈²⁻. DUARTE et al. (2019) compararam distintos eletrólitos suporte utilizando ânodos ADE[®],

constatando maior degradação eletroquímica do hormônio 17- α -metiltestosterona ao utilizar Na_2SO_4 , a qual os autores relacionam a contribuição de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ na oxidação do poluente. Nesse contexto, justifica-se avaliar a influência da concentração do eletrólito suporte na degradação eletroquímica de COR.

Outros fatores podem influenciar a eficiência de OE, como a concentração do poluente, a j aplicada, o pH da solução, a matriz líquida avaliada e o coeficiente de transporte de massa. Cabe ainda destacar, a influência do tipo de material do ânodo, o qual pode elevar a mineralização de COR quando possui natureza inerte e de maior janela de potencial eletroquímico (PANIZZA, 2010; RUBÍ-JUÁREZ et al., 2016; DA SILVA et al., 2018b; DING et al., 2020).

3.3.3. Fotoeletrooxidação

Fotoeletrooxidação (FEO) é o processo híbrido que acopla uma fonte de radiação UV e um contraeletrodo em uma célula de trabalho. Dessa maneira, é possível utilizar de forma combinada a energia reacional da incidência de fótons na superfície dos eletrodos e do fluxo de elétrons gerado pela diferença de potencial, desde que o eletrodo seja constituído por material de superfície fotoativa depositada em um suporte condutor, como é o caso dos ADE[®].

Por meio da união entre os mecanismos fotoquímicos (FD e FH) e eletroquímicos (OE) se origina o processo FEO, que pode repercutir em um efeito sinérgico positivo na cinética de degradação de COR (DA SILVA et al., 2015; HEBERLE et al., 2017). PELEGRINI et al. (2001) avaliou águas residuais da indústria de celulose e observou taxas de degradação e mineralização por FEO maiores que a soma dos resultados alcançados pelas aplicações individuais de FH e OE. Esse desempenho foi associado à redução das recombinações dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , pois mediante polarização dos eletrodos é possível deslocar os elétrons fotoexcitados da banda de condução para uma fonte externa de corrente elétrica, mantendo assim os portadores de carga disponíveis às reações de geração de EROs (PELEGRINI et al., 2001; HEBERLE et al., 2017; DA SILVA et al., 2018c).

Através da FEO, as reações de oxidação dos poluentes podem ocorrer de pela incidência direta de fótons, bem como por intermédio de reações mediadas com fóton-EROs e elétron-EROs. Para geração de fóton-EROs e elétron-EROs, as reações de FEO são as mesmas que ocorrem em FH e OE, respectivamente. Portanto, envolvem a irradiação de

fótons ($h\nu$) sob a superfície do fotocatalisador (MO_x), promovendo a migração de elétrons da BV para BC e a consequente geração de fóton-EROs. Em paralelo, ocorre a descarga de moléculas de água na superfície do ânodo, através da polarização dos eletrodos, gerando assim, elétron-EROs, como o HO^\bullet .

A polarização dos eletrodos também favorece a uma maior transferência de massa do poluente para superfície do eletrodo. Isso ocorre devido a maior geração de turbulência no meio reacional, devido a liberação de oxigênio no ânodo (Eq. 25) e hidrogênio no cátodo (Eq. 26), (DA SILVA et al., 2018a). Assim, o oxigênio pode ser reduzido no cátodo para formar radicais superóxidos (Eq. 27), favorecendo a degradação dos COR.



3.3.4. Sequestrantes de EROs

Ensaio de oxidação com sequestrantes de EROs têm sido aplicados para avaliar a representatividade destas espécies na oxidação de COR durante tratamentos por POA (CHELME-AYALA et al., 2011; ABRAMOVIC et al., 2014; ZHOU et al., 2016; DUAN et al., 2017; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019; DING et al., 2020). Assim, aplicam-se as mesmas condições experimentais dos ensaios de oxidação com COR, porém, adicionando previamente à solução os sequestrantes de EROs, de modo que a inibição dos níveis de degradação ou mineralização esteja relacionada a supressão destas espécies reativas oxidativas.

A verificação da representatividade de HO^\bullet na oxidação de COR geralmente é realizada através da adição de álcoois de baixo peso molecular na solução. Quando expostos ao contato com HO^\bullet , estes álcoois se caracterizam por serem rapidamente oxidados, o que afeta o desempenho do processo pela menor disponibilidade de HO^\bullet para degradar os COR (ABRAMOVIC et al., 2014). Álcoois usualmente adicionados em ensaios com sequestrantes de HO^\bullet incluem metanol, etanol, isopropanol e terc-butilico (CHELME-AYALA et al., 2011; ZHOU et al., 2016; DUAN et al., 2017; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019; DING et al., 2020).

Alguns compostos tem a propriedade de reduzir a taxa de oxidação direta de COR por h_{BV}^+ , por serem facilmente adsorvidos a estas lacunas e, conseqüentemente, diminuir a sua disponibilidade. Esse efeito está relacionado ao elevado tamanho molecular e/ou potencial iônico destes compostos sequestrantes (ABRAMOVIC et al., 2014). Os ensaios com sequestrantes de h_{BV}^+ geralmente são conduzidos com etilenodiamino tetra-acético dissódico (EDTA) e iodeto de sódio (ABRAMOVIC et al., 2014; ZHOU et al., 2016; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019).

Para avaliar o efeito da supressão de $O_2^{\cdot-}$, utiliza-se receptores de e^- , tendo em vista que o sequestro de elétrons surte efeito sob as reações de redução de O_2 no cátodo, bem como na superfície irradiada do fotocatalisador. Conseqüentemente, a formação de $O_2^{\cdot-}$ é afetada, o que ocasiona diminuição nas taxas de degradação e mineralização de COR. A 1,4-benzoquinona (BZQ) e outros compostos químicos contendo nitrato, dicromato, bromato, sulfato ou halogênios em sua composição, são utilizados como sequestrantes de e^- (ABRAMOVIC et al., 2014; DUAN et al., 2017; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019; HUY et al., 2019; ZHOU et al., 2016).

3.4. PROCESSOS DE TRATAMENTO VISANDO A REMOÇÃO DE CBZ

Os efeitos nocivos ocasionados pela exposição à CBZ, e sua frequente detecção em águas e efluentes, tem impulsionado a investigação de diferentes técnicas para removê-lo. Neste capítulo são relacionados dados reportados na literatura, referentes à mineralização, remoção, ou simples degradação de CBZ de águas e efluentes, por meio de processos de tratamento convencionais e oxidativos avançados. Os dados de desempenho dos processos através de mecanismos físicos referem-se, exclusivamente, a transferência de fase de CBZ (líquido-sólido). Portanto, não são considerados dados de eficiência de degradação ou mineralização, mas sim de eficiência de remoção do poluente da fase líquida (Er).

3.4.1. Processos Convencionais Aplicados à CBZ

Alguns estudos têm sido direcionados à avaliação do desempenho de processos convencionais de tratamento para remoção de CBZ, constatando que esses processos não são eficazes para eliminar CBZ da fase líquida (Tabela 2). Concentrações residuais de CBZ são usualmente detectadas após tratamentos por sistemas físico-químicos e/ou biológicos, o que

sugere a necessidade de etapas complementares a esses processos para efetiva remoção de CBZ. Além disso, a maior parte do teor de CBZ, removida da fase líquida, mantém-se aderida, portanto será necessário o gerenciamento do passivo ambiental.

PEREIRA (2018) avaliou a remoção de CBZ em águas de baixa e alta turbidez (20–200 NTU) por meio de tratamento físico-químico, utilizando os coagulantes sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio e cloreto férrico. O referido estudo reporta remoções mais expressivas de CBZ por meio do uso de cloreto férrico e em águas de menor turbidez. A remoção superior, com cloreto férrico, é atribuída ao fato de CBZ reagir com este coagulante tanto por interação eletrostática quanto por ligações covalentes (PEREIRA, 2018).

Tabela 2. Estudos da remoção de carbendazim em águas e efluentes por processos convencionais de tratamento.

Processos, insumos e configurações de tratamento	C ₀ [CBZ]	Desempenho	Referência
Coagulação (t _{rh} 10 s) / floculação (t _{rh} 20 min) / decantação (t _{rh} 4 min)			
- Sulfato de alumínio 45–50 mg L ⁻¹ ; 20–200 NTU	28–271 µg L ⁻¹	Er = 33–68 %	PEREIRA, 2018
- Cloreto de polialumínio 25–35 mg L ⁻¹ ; 20–200 NTU	27–289 µg L ⁻¹	Er = 39–86 %	PEREIRA, 2018
- Cloreto férrico 20–30 mg L ⁻¹ ; 20–200 NTU	118–237 µg L ⁻¹	Er = 67–68 %	PEREIRA, 2018
Cloração com NaClO (t _{rh} 20–30 min)			
- Cloro livre 2 mg.L ⁻¹ ; 1,7–3 NTU	15–28 µg L ⁻¹	Ed = 100 %	PEREIRA, 2018
Lodo ativado / precipitação química / decantação			
- Efluente primário: t _{rh} 3±0,3 h	< 670 ng L ⁻¹	Er = 10 %	KUPPER et al., 2006
- Efluente secundário: FeClSO ₄ ; t _{rh} 8±0,9 h	460–382 ng L ⁻¹	Er = 37 %	KUPPER et al., 2006
Precipitação química / lodo ativado / decantação			
- Efluente secundário: t _{rh} 2–4 h	0,11–0,06 µg L ⁻¹	Er = 9 %	MORASCH et al., 2010
Lodo ativado / Filtração com areia			
- Efluente terciário: t _{rh} ~ 24 h	110±30 ng L ⁻¹	Er = 36±23 %	SINGER et al., 2010
Fotólise direta			
- Solar (Europa, verão), 1,1 kW; pH 7; 19 °C	2,2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	Φ = 1,0 x 10 ⁻⁴	BOUDINA et al., 2003
- Solar, 21,9 W m ⁻³ ; pH 6,9±0,1; 26±2 °C; t _e 120 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 0 %	DA COSTA et al., 2019
- UV, 125 W; pH 4,5; 19 °C	2,2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	Φ = 1,89 x 10 ⁻³	BOUDINA et al., 2003
- UV, 125 W; pH 7; 19 °C	2,2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	Φ = 0,14 x 10 ⁻³	BOUDINA et al., 2003
- UV, 125 W; pH 9; 19 °C	2,2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	Φ = 3,12 x 10 ⁻³	BOUDINA et al., 2003
- UV _{280-400 nm} , 250 W; pH 6,73; 5,2 L min ⁻¹ ; 25 °C; t _e 75 min	10 mg L ⁻¹	Ed = 63 %	SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008
- UV _{365 nm} , 8 x 20 W, 30 W m ⁻² ; pH 6,5; t _e 120 min	10 mg L ⁻¹	Ed = 0 %	KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014
- UV _{365 nm} , 7 x 36 W, 25 W m ⁻² ; t _e 180 min	10 mg L ⁻¹	Ed = 10 %	SINGH et al., 2017
- UV _{> 400 nm} , 150 W, 27,6 mW cm ⁻² ; 100 mL; t _e 360 min	10 mg L ⁻¹	Ed ≈ 0 %	BHOI et al., 2018
- UV _{> 254nm} , 80 W, 1,18 x 10 ⁻³ kJ s ⁻¹ ; pH 6.9 ± 0.1; 25 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed > 90 %	DA COSTA et al., 2019
- UV _{> 320 nm} , 80 W, 9,64 x 10 ⁻⁴ kJ s ⁻¹ ; pH 6.9 ± 0.1; 25 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 0 %	DA COSTA et al., 2019

C₀: concentração inicial; Ed: eficiência de degradação; Er: eficiência de remoção; t_{rh}: tempo de retenção hidráulica; t_e: tempo de exposição; Φ: rendimento quântico de CBZ.

A concentração de CBZ pode ser reduzida de forma expressiva por oxidação química convencional com hipoclorito de sódio (2 mg/L de cloro livre), considerando a degradação completa do poluente obtida nos tempos de contato de 20 e 30 minutos, para águas de alta e baixa turbidez, respectivamente (PEREIRA, 2018). Por outro lado, a oxidação química convencional favorece a formação de subprodutos clorados, sugerindo que a oxidação de CBZ não ocorre de modo completo mediante cloração (PEREIRA, 2018). De fato, o estudo de ORMAD et al. (2008), realizado com 44 pesticidas, entre eles CBZ, mostra que a exposição ao cloro repercute em uma inexpressiva eficiência média de mineralização destes poluentes ($E_m = 19\%$), o que acarreta a permanência de compostos intermediários potencialmente tóxicos na matriz líquida.

Por meio de processos de oxidação microbiológica, KUPPER et al. (2006) avaliaram diferentes compartimentos de uma ETE convencional operada por lodo ativado, bem como a distribuição de COR entre as matrizes do sistema (efluente, lodo e fase sobrenadante). Os resultados mostram que 63% da concentração de CBZ permanece no efluente secundário tratado, e que o CBZ é o principal constituinte da fase sobrenadante do lodo da ETE, o que é atribuído ao seu baixo coeficiente de sorção ao lodo ($K_d > 500 \text{ L KgSS}^{-1}$). Portanto, a baixa degradação microbiológica de CBZ na fase líquida, bem como sua reduzida capacidade de sorção ao lodo, repercute em uma inexpressiva remoção desse poluente nos sistemas convencionais de lodo ativado (KUPPER et al., 2006).

O trabalho de SINGER et al. (2010), apresenta resultado similar de remoção de CBZ ($E_r = 36\%$) em ETE com processos secundário (lodo ativado) e terciário (filtração com areia) de tratamento. MORASCH et al. (2010) observou uma remoção ainda menor de CBZ ($E_r = 9\%$) após tratamento por precipitação química, lodo ativado e decantação.

Diante desse contexto, a investigação e desenvolvimento de técnicas adicionais aos tratamentos convencionais, de modo a propiciar taxas de remoção maiores de CBZ de águas e efluentes, bem como dos produtos de degradação formados durante o tratamento, se faz necessária.

Em determinadas condições de tratamento, as técnicas fotoquímicas de degradação têm se mostrado uma alternativa para degradação de CBZ. Cabe ponderar que o CBZ apresenta alta estabilidade quando exposto à radiação solar direta, considerando o baixo rendimento quântico ($\Phi = 1,0 \times 10^{-4}$) e elevado tempo de meia vida ($t_{1/2} = 301,3 \text{ h}$) (BOUDINA et al., 2003). Em menor tempo de FD por radiação solar (120 minutos), DA COSTA et al. (2019) constataram degradação nula de CBZ. Este baixo desempenho está

associado ao fato de CBZ absorver fótons nos espectros de radiação UV-B e UV-C (MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002; BOUDINA et al., 2003). No entanto, o espectro UV-C não atinge a superfície terrestre por radiação solar, enquanto as faixas UV-A e UV-B estão presentes em menos de 5% da radiação (LITTER; CANDAL; MEICHTRY, 2013).

A degradação fotolítica de CBZ também foi mensurada por escala de bancada com radiação UV de alta potência, em distintos λ . Utilizando lâmpada de 125 W e radiação policromática no espectro UV visível, BOUDINA et al. (2003) mostra que o rendimento quântico por FD para degradar CBZ é maior em soluções ácidas ou básicas, e menor em pH próximo da neutralidade. Essa diferença na fotodegradação de CBZ é atribuída a variação do espectro de absorção de fótons em função da quantidade de espécies protonadas e neutras existentes na solução (BOUDINA et al., 2003).

O composto 2-aminobenzimidazol é reportado como um dos subprodutos da degradação fotolítica de CBZ, representando cerca de 30 % da conversão de CBZ nos estágios iniciais de oxidação por radiação UV-C_{254nm}. Além disso, o rendimento quântico de 2-aminobenzimidazol é 1,5 vezes maior que o da fotodegradação de CBZ, indicando que esse subproduto é ainda mais suscetível à oxidação por FD que o seu poluente precursor (MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002). Por outro lado, BOUDINA et al. (2003) constaram uma concentração crescente de monocarbometoxi guanidina após exposição à FD, o que sugere a sua persistência na matriz aquosa após este tipo de tratamento.

Embora seja possível degradar alguns pesticidas por FD, emitindo radiação UV em λ que não são absorvidos pelo poluente, nesses casos a reação ocorre presumidamente por decomposição térmica (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Nos estudos de FD em temperatura controlada e com fontes de radiação fora do espectro de absorção de CBZ, a fotodegradação foi nula ou inexpressiva, mesmo utilizando lâmpadas de alta potência (KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014; SINGH et al., 2017; BHOI et al., 2018; DA COSTA et al., 2019).

Por outro lado, com o emprego de fonte luminosa adequada ao espectro de absorção de CBZ, é possível favorecer a conversão do poluente ao seu estado fotoexcitado singlete ou tripleto, podendo, assim, desencadear a degradação por FD (BOUDINA et al., 2003). DA COSTA et al. (2019) reportaram uma elevada eficiência de degradação de CBZ por FD ($E_d > 90\%$) quando utilizada lâmpada de alta potência (80 W), com radiação incidida nos espectros UV-C e UV-B. SAIEN & KHEZRIANJOO (2008) observaram abatimento de 63% da concentração de CBZ através de FD, durante 75 minutos em temperatura controlada (25 °C),

utilizando lâmpadas de alta potência (250 W) nos espectros UV-B e UV-A. Nessa condição, presume-se que a degradação tenha sido promovida apenas pela luz irradiada dentro do espectro absorvido por CBZ. Assim, uma parcela significativa da energia possivelmente foi dissipada como calor, sem exercer a degradação do poluente, o que acarreta desperdício energético ao processo fotoquímico.

A aplicação de FD com lâmpadas de baixa potência ($P < 15$ W), com radiação UV no espectro apropriado à absorção do poluente, pode ser uma alternativa menos dispendiosa em consumo energético para degradação de CBZ em águas e efluentes. Logo, para projetar uma potencial aplicação da FD, é imprescindível considerar o consumo específico de energia elétrica do processo, bem como elucidar a eficiência de mineralização promovida pela fotodegradação.

3.4.2. Processos Oxidativos Avançados Aplicados à CBZ

Técnicas de oxidação avançada apresentam como vantagem a possibilidade de interagir com o CBZ através de agentes de elevado potencial oxidativo, podendo desencadear reações sucessivas de oxidação dos compostos intermediários formados e, assim, levar a mineralização do poluente. Na Tabela 3 são apresentados resultados da degradação de CBZ mediante aplicação de diferentes POA.

No que se refere às técnicas de catálise homogênea, o trabalho de DA COSTA et al. (2019) avaliou a degradação de CBZ combinando o uso de peróxido de hidrogênio com radiação (fotoperoxidação), com ferro (Fenton), ou com ambos (foto-Fenton). Nas melhores condições de ensaio de cada processo, os autores observaram abatimento de CBZ em tempo de tratamento igual ou inferior a 60 minutos, apresentando a seguinte ordem de constante cinética de reação (fotoperoxidação < Fenton < foto-Fenton). O processo foto-Fenton desencadeou efetiva degradação de CBZ ($E_d \approx 100$ %), inclusive, quando radiação solar foi incidida. Embora esse processo tenha propiciado uma expressiva degradação de CBZ, subprodutos tóxicos foram observados após os tratamentos. Além disso, a mineralização de CBZ não foi avaliada pelo referido estudo (DA COSTA et al. 2019).

Tabela 3. Estudos da remoção de carbendazim em águas e efluentes por POA.

Processos, insumos e configurações de tratamento	C ₀ [CBZ]	Desempenho	Referência
Fotoperoxidação			
- Solar; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹ ; 12 L; pH 6,9±0,1; 26 ± 2 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed < 10 %	DA COSTA et al., 2019
- UV _{λ>254nm} ; 1,18 × 10 ⁻³ kJ s ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹ ; 900 mL; ; pH 6,9±0,1; 25 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 100 %	DA COSTA et al., 2019
- UV _{λ>320nm} ; 9,64 × 10 ⁻⁴ kJ s ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹ ; 900 mL; ; pH 6,9±0,1; 25 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 100 %	DA COSTA et al., 2019
Fenton			
- Fe ²⁺ 1,5 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 12,5 mg L ⁻¹ ; 12 L; pH 2,8; 26 ± 2 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 40 %	DA COSTA et al., 2019
- Fe ²⁺ 5 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹ ; 900 mL; pH 2,8; 25 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 100 %	DA COSTA et al., 2019
Foto-Fenton			
- Solar; Fe ²⁺ 1,5 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 12,5 mg L ⁻¹ ; 12 L; pH 2,8; 26 ± 2 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 100 %	DA COSTA et al., 2019
- UV _{λ>254nm} ; 1,18×10 ⁻³ kJ s ⁻¹ ; Fe ²⁺ 5 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹ ; 900 mL; pH 2,8; 25 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 100 %	DA COSTA et al., 2019
- UV _{λ>320nm} ; 9,64×10 ⁻⁴ kJ s ⁻¹ ; Fe ²⁺ 5 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹ ; 900 mL; pH 2,8; 25 °C; t _e 60 min	5 mg L ⁻¹	Ed ≈ 100 %	DA COSTA et al., 2019
Foto-ozonização			
- O ₃ 480 mg h ⁻¹ ; UV _{254 nm} , 125 W; 500 mL; pH 9; 20±1 °C; t _e 180 min	40 mg L ⁻¹	Ed = 98 %	RAJESWARI; KANMANI, 2010
- O ₃ 480 mg h ⁻¹ ; UV _{254 nm} , 125 W; 500 mL; pH 9; 20±1 °C; t _e 180 min	40 mg L ⁻¹	Em = 85%	RAJESWARI; KANMANI, 2010
Sono-ozonização			
- O ₃ 34 mg h ⁻¹ ; 80 W L ⁻¹ ; 1500 mL; pH 7; 25 °C; t _e 6 min	4 mg L ⁻¹	Ed = 27 %	XIAO; WANG; LU, 2011
- O ₃ 136 mg h ⁻¹ ; 80 W L ⁻¹ ; 1500 mL; pH 7; 25 °C; t _e 6 min	4 mg L ⁻¹	Ed = 90 %	XIAO; WANG; LU, 2011
- O ₃ 102 mg h ⁻¹ ; 40 W L ⁻¹ ; 1500 mL; pH 7; 25 °C; t _e 6 min	4 mg L ⁻¹	Ed = 49 %	XIAO; WANG; LU, 2011
- O ₃ 102 mg h ⁻¹ ; 120 W L ⁻¹ ; 1500 mL; pH 7; 25 °C; t _e 6 min	4 mg L ⁻¹	Ed = 79 %	XIAO; WANG; LU, 2011
Fotocatálise heterogênea			
- TiO ₂ 70 mg L ⁻¹ (em pó); UV _{280-400 nm} , 250 W; pH 6,73; 5,2 L min ⁻¹ ; 25 °C; , t _e 75 min	10 mg L ⁻¹	Ed ≈ 90 %	SAIEN; KHEZRANJOO, 2008
- TiO ₂ 1 g L ⁻¹ (em pó); UV _{254 nm} , 125 W; 500 mL; pH 4; 20±1 °C; t _e 180 min	40 mg L ⁻¹	Ed = 85 %	RAJESWARI; KANMANI, 2010
- TiO ₂ 1 g L ⁻¹ (em pó); UV _{254 nm} , 125 W; 500 mL; pH 4; 20±1 °C; t _e 180 min	40 mg L ⁻¹	Em = 62%	RAJESWARI; KANMANI, 2010
- TiO ₂ 1 g L ⁻¹ (em pó); UV _{365 nm} ,, 8 × 20 W, 30 W m ⁻² ; pH 6,5; t _e 60 min	10 mg L ⁻¹	Ed = 96 %	KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014
- TiO ₂ 1 g L ⁻¹ (em pó); UV _{365 nm} ,, 8 × 20 W, 30 W m ⁻² ; pH 6,5; t _e 60 min	10 mg L ⁻¹	Em = 85 %	KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014
- TiO ₂ 1 g L ⁻¹ (em pó); solar, 35 W m ⁻² ; pH 6,5; t _e 60 min	10 mg L ⁻¹	Ed = 90 %	KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014
- TiO ₂ 1 g L ⁻¹ (em pó); solar, 35 W m ⁻² ; pH 6,5; t _e 60 min	10 mg L ⁻¹	Em = 80 %	KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014
Oxidação eletroquímica			
- DDB (ânodo), Pt (cátodo); 40–80 mA cm ⁻² ; 0,1–0,4 g L ⁻¹ NaCl; pH 6,7; 25±3 °C; t _e 120 min	15–45 mg L ⁻¹	E _{DQO} = 40–86 %	BOUYA et al., 2014

C₀: concentração inicial de CBZ; Ed: eficiência de degradação de CBZ; Ed: eficiência de mineralização de CBZ; Er: eficiência de remoção de CBZ; E_{DQO}: eficiência de remoção da DQO; t_{rh}: tempo de retenção hidráulica; t_e: tempo de exposição; Φ: rendimento quântico de CBZ.

RAJESWARI & KANMANI (2010) avaliaram o desempenho da foto-ozonização, identificando elevada mineralização ($E_m = 85\%$) e degradação ($E_d = 98\%$) de CBZ após 180 minutos de tratamento, nas melhores condições de ensaio. XIAO, WANG & LU (2011) combinaram ozônio com radiação ultrassom (sono-ozonização) e verificaram uma degradação de CBZ entre 27–90%. Neste estudo, a concentração de O_3 e a potência do ultrassom exerceram influência sob o desempenho do processo.

Processos catalíticos homogêneos tem como vantagem a maior quantidade de sítios ativos disponíveis para reações de formação de espécies reativas oxidantes, em comparação aos heterogêneos, o que favorece taxas mais elevadas de remoção de COR (SHRIVER; ATKINS, 2009). Por outro lado, processos homogêneos podem demandar aparato tecnológico e consumo energético para geração de ozônio, bem como custos adicionais com oxidantes químicos devido à necessidade de adição de peróxido de hidrogênio, ou reagentes ácidos para manter o adequado pH da solução, em processos que envolvem reações Fenton.

Os processos de fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica e fotoeletrooxidação dispensam a adição de oxidantes químicos durante os tratamentos, pois se fundamentam na inserção de fótons e/ou elétrons como promotores das reações de formação de EROs.

A fotocatalise heterogênea engloba um maior número de estudos reportados na literatura para degradação de CBZ. Com o propósito de elevar a geração fotocatalítica de EROs, pesquisas têm sido direcionadas ao desenvolvimento de heterojunções de materiais semicondutores, através do aumento da mobilidade de transferência de cargas, diminuição das recombinações dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , aumento do espectro de fotoexcitação, ou diminuição da Eg. Neste sentido, resultados relevantes de degradação de CBZ foram obtidos por FH, mediante síntese de heteroestruturas de óxido de zinco, dissulfeto de molibdênio e óxido de grafeno (KUMAR et al., 2016), sulfeto e ferrita de bismuto (BHOI et al., 2018) e tungstato de gadolínio (PERIYASAMY et al., 2019).

Embora esses materiais propiciem maior atividade fotocatalítica em comparação aos fotocatalisadores comerciais, os custos de aquisição costumam ser expressivamente superiores. Por esse motivo, fotocatalisadores comerciais de dióxido de titânio têm sido os mais amplamente avaliados para degradação de CBZ (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019).

Estudos realizados com TiO_2 , disperso na forma de pó em matriz aquosa, têm demonstrado que, por meio da FH, é possível obter um abatimento expressivo de CBZ e inclusive levar a sua mineralização. RAJESWARI & KANMANI (2010) observaram degradação de CBZ de 85 % e mineralização de 62 % após 180 minutos de FH ao utilizar

radiação monocromática (UV-C_{254nm}) de potência elevada (125 W) e alta concentração de TiO₂ (1 g L⁻¹) pulverizado na solução. Ao adicionar a mesma concentração de TiO₂ em pó, porém com radiação monocromática (UV-A_{365 nm}) de alta potência (8 × 20 W), KAUR, TOOR & WANCHOO (2014) constataram degradação de 96 % e mineralização de 85 % de CBZ em 60 minutos de tratamento por FH. Em condições similares de ensaio, porém com o uso de radiação solar, foram obtidos resultados de 90 % de degradação de CBZ e 80 % de mineralização (KAUR, TOOR; WANCHOO, 2014).

Ao pulverizar uma menor concentração de TiO₂ (70 mg L⁻¹) na solução e aplicar fonte de radiação policromática UV_{280-400 nm} de alta potência (250 W), SAIEN & KHEZRIANJOO (2008) verificaram degradação próxima de 90% de CBZ ao tratar solução aquosa por FH durante 75 minutos, bem como a remoção da toxicidade para o fungo *Fusarium oxysporum* a partir de 60 minutos de tratamento por FH.

De fato, os referidos estudos sugerem que, sob diferentes espectros de radiação e concentrações de TiO₂ em pó, o processo FH pode ser efetivo para degradar CBZ. Entretanto, a necessidade de filtração e recuperação de fotocatalisadores na forma de pó é um desafio para sua aplicação nos tratamentos de águas e efluentes em larga escala (ZHANG et al., 2012). A imobilização de TiO₂ em meio suporte sólido é um método conveniente para viabilizar a aplicação da FH. No entanto, a imobilização do material semiconductor leva a um decréscimo da sua área superficial ativa, podendo repercutir em menor atividade fotocatalítica do processo (MASCOLO et al., 2007). Por outro lado, a queda de desempenho fotocatalítico pode ser reduzida com a dopagem de RuO₂ na estrutura cristalina do TiO₂, propiciando uma separação mais efetiva das cargas geradas durante a irradiação do fotocatalisador (AMAMA; ITOH; MURABAYASHI, 2004).

Outro mecanismo possível para minimizar a recombinação de cargas após irradiação consiste na aplicação de potencial elétrico em fotocatalisadores/eletrodos de TiO₂ de RuO₂, dando origem ao processo FEO. Cabe salientar que a aplicação de potencial, por si só, possibilita gerar EROs e, por consequência, degradar COR. Assim, para compreender quais os mecanismos atuantes na degradação de CBZ por FEO, é necessária a avaliação de forma isolada dos processos FD, FH, OE e FEO.

Entre estudos que envolvem processos eletroquímicos, BOUYA et al. (2014) aplicaram OE com ânodo de DDB para tratar solução de CBZ, com altas concentrações de eletrólito suporte (NaCl , $100\text{--}400 \text{ mg.L}^{-1}$) e elevada densidade de corrente ($40\text{--}80 \text{ mA.cm}^{-2}$), observando um abatimento entre $40\text{--}86 \%$ da DQO após 120 minutos de tratamento.

Embora os processos OE e FEO sejam considerados alternativas promissoras para oxidação de COR, há escassez de estudos reportando a aplicação dessas técnicas para remoção de CBZ. Além disso, a avaliação do consumo energético é imprescindível para tratamentos em larga-escala. Nesse contexto, a avaliação de lâmpadas de baixa pressão, diferentes concentrações de eletrólito de suporte e densidades de corrente são interessantes para projetar aplicações em escala-real.

O presente trabalho propõe elucidar os mecanismos de oxidação atuantes na degradação e mineralização de CBZ, mediante a aplicação das técnicas de FD, FH, OE e FEO, avaliando fontes de radiação de baixo consumo energético (9 e 13 W), em catalisadores fotoativos imobilizados de Ti/TiO_2 e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Quando aplicável, foi avaliada a influência do λ da radiação incidida, a j aplicada e a concentração de eletrólito suporte na solução. Dados relativos à cinética e ao tempo de meia-vida para mineralização de CBZ, bem como de consumo específico de energia elétrica foram considerados para definir os processos e condições experimentais mais eficientes. Para essas condições, foi avaliada a representatividade das EROs para mineralização de CBZ, bem como identificados os produtos de degradação e a toxicidade das soluções após os tratamentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Ensaios de fotólise direta (FD), fotocatalise heterogênea (FH), oxidação eletroquímica (OE) e fotoeletrooxidação (FEO) foram realizados em soluções de trabalho contendo carbendazim (CBZ), conforme as etapas do plano experimental apresentado na Figura 6. O presente trabalho contempla as etapas de: (1) avaliação do sistema experimental, (2) avaliação das condições experimentais, (3) análise das soluções tratadas, (4) avaliação do desempenho dos processos oxidativos e (5) análise das soluções tratadas nas melhores condições de ensaio.

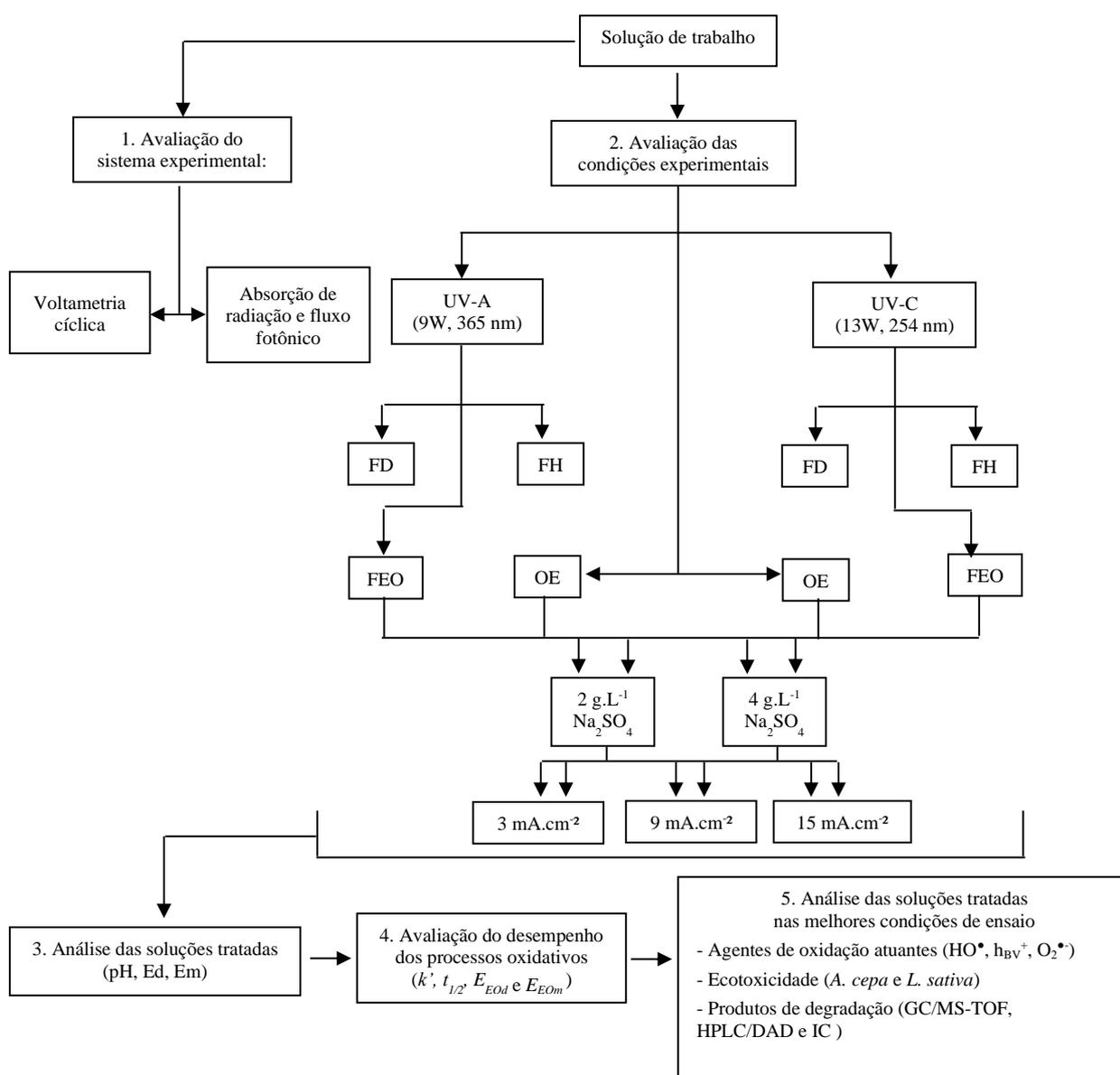


Figura 6. Fluxograma do plano experimental

4.1. AVALIAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

4.1.1. Absorção de radiação

Em estudos de processos de oxidação fotoquímica é fundamental medir o λ e a intensidade de radiação incidida pela fonte (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Nesse sentido, a espectrofotometria pode indicar os λ em que o composto alvo absorve radiação e, conseqüentemente, é suscetível à fotodegradação (KANRAR; BHATTACHARYYA, 2009; KOVACIC et al., 2016), enquanto a radiometria fornece a intensidade com que a radiação é incidida sob a solução.

A absorbância de radiação por CBZ foi analisada por espectrofotometria de UV visível (T80 + UV/Vis Spectrometer, PG Instruments Ltd.), por meio do uso de uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm, na qual foi adicionada uma alíquota da solução de trabalho contendo CBZ na concentração de 30 mg.L⁻¹. A varredura de absorção foi realizada entre os λ de 190–900 nm.

Por meio da *Equação de Beer-Lambert*, os dados de absorbância de radiação, obtidos por espectrofotometria, permitiram calcular o coeficiente de absorvidade molar de CBZ, que representa a capacidade de um mol em atenuar radiação incidida em um λ específico (Eq. 28).

$$\epsilon = A/c\ell \quad (\text{Eq. 28})$$

Onde ϵ é o coeficiente de absorvidade molar, em L.mol⁻¹.cm⁻¹; A é a absorbância da amostra; c é a concentração molar de CBZ, em mol.L⁻¹; ℓ é o comprimento percorrido pelo feixe de radiação (caminho óptico), em cm.

4.1.2. Fluxo fotônico

Os fluxos fotônicos total (F_{FT}), incidente sob a superfície do fotocatalisador (F_{FI}) e absorvido por CBZ (F_{FA}) foram determinados a partir dos valores obtidos nas medições das intensidades de radiação (I , mW.cm⁻²), aplicadas no sistema experimental. As condições dimensionais existentes no reator durante os ensaios de oxidação foram simuladas para medição de I , de modo a fornecer dados representativos do sistema reacional. Soluções foram preparadas em água destilada e deionizada, por meio da solubilização do eletrólito suporte (Na₂SO₄) nas concentrações de 2 ou 4 g.L⁻¹, com ou sem a presença de CBZ na concentração inicial de ensaio (30 mg.L⁻¹).

A intensidade de radiação incidente nas soluções de trabalho foi medida através de radiômetros (Instrutherm, RS-232 e MRUR-203), equipados com detector de radiação em 365 nm para lâmpada UV-A e em 254 nm para lâmpada UV-C. O detector do radiômetro foi posicionado dentro de um bulbo de quartzo e imerso na solução. Uma distância de 4 cm foi mantida entre o detector e a lâmpada, similar ao raio do reator utilizado nos ensaios, conforme configuração apresentada na Figura 7.

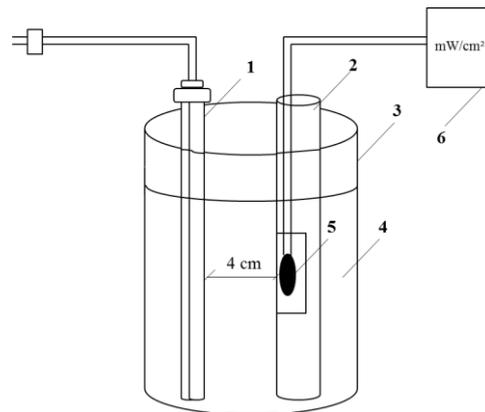


Figura 7. Configuração dos ensaios de intensidade de radiação. (1) lâmpada UV-A_{365nm} ou UV-C_{254nm}, (2) bulbo de quartzo, (3) recipiente de vidro, (4) solução de trabalho, (5) detector de radiação, (6) radiômetro.

De posse das medidas de I , os fluxos fotônicos foram calculados por meio da *Equação de Planck*. Inicialmente, foi calculada a energia dos fótons, através da Eq. 29.

$$E_f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Eq. 29})$$

Onde, h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s), c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹), λ é o comprimento de onda (254 nm ou 365 nm), E_f é a energia emitida pelo fóton (UV-A_{365nm} = $5,44 \times 10^{-19}$ J, UV-C_{254nm} = $7,82 \times 10^{-19}$ J).

Com os dados de E_f , o número de fótons (N_f , em m².s⁻¹) pode ser obtido pela Eq. 36.

$$N_f = \frac{I}{E_f} \quad (\text{Eq. 30})$$

Sabendo os valores de N_f , os fluxos fotônicos foram determinados, em mol.m⁻².s⁻¹, através da Eq. 31.

$$F_f = \frac{N_f}{N_A} \quad (\text{Eq. 31})$$

Onde, N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

4.1.3. Voltametria cíclica

Análises de voltametria cíclica foram conduzidas em solução de pH 4, com o uso de 2 e 4 g.L⁻¹ de eletrólito suporte (Na₂SO₄), e outras duas soluções contendo as mesmas concentrações de Na₂SO₄ mais 30 mg.L⁻¹ de CBZ, dessa forma simulando as condições existentes nos ensaios por OE e FEO. Para as análises de voltametria, foi utilizado um eletrodo de trabalho do tipo ADE[®] (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) com área de 1,5 cm², um contraeletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl (3 M).

Os voltamogramas foram obtidos por meio de um potenciostato/galvanostato (Autolab, PGSTAT 302), no intervalo de potencial entre 0–1,4 V vs. Ag/AgCl, iniciando e terminando em 0 V, com velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹, conforme reportado em DA SILVA et al. (2018a).

4.2. AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Parâmetros operacionais foram fixados para possibilitar a comparação das variáveis-resposta nas diferentes configurações de ensaio, conforme apresentado na Figura 8. Para definir os parâmetros fixados durante a avaliação das condições experimentais, foi estabelecido como critério minimizar a influência de componentes não relacionados ao efeito avaliado em questão. Nesse sentido, quando o efeito do tipo de radiação foi avaliado em FEO, optou-se por fixar a menor j (3 mA.cm⁻²). Por outro lado, quando o efeito da concentração de eletrólito foi avaliado, optou-se por fixar os resultados em alta j (15 mA.cm⁻²), haja visto que o sistema eletroquímico é o responsável pelas reações de conversão de íons sulfato em persulfato e radicais sulfato.

Efeito do tipo de radiação:

- Processos avaliados: FD, FH e FEO
- Variável resposta: UV-A_{365 nm} ou UV-C_{254 nm}
- Parâmetros fixados: 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ (em FEO); 3 mA.cm⁻² (em FEO)

Efeito da densidade de corrente:

- Processos avaliados: OE e FEO
- Variável resposta: 3, 9 ou 15 mA.cm⁻²
- Parâmetros fixados: 2 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ (em OE e FEO)

Efeito da concentração de eletrólito suporte:

- Processos avaliados: OE e FEO
- Variável resposta: 2 ou 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄
- Parâmetros fixados: i = 15 mA.cm⁻² (em OE e FEO)

Figura 8. Configurações dos ensaios de oxidação aplicadas para comparação dos resultados

4.2.1. Soluções de trabalho

As soluções de trabalho foram preparadas dissolvendo 30 mg de CBZ (99% de pureza, *Sigma Aldrich*) em 1 L de água destilada e deionizada, durante 48 horas, utilizando agitador magnético ajustado em 300 rpm. Optou-se por desenvolver os experimentos em concentrações iniciais de CBZ mais elevadas que as costumeiramente detectadas em águas superficiais (ALBUQUERQUE et al., 2016; MEREL et al., 2018; PEREIRA, 2018) e efluentes (KUPPER et al., 2006; MORASCH et al., 2010; SINGER et al., 2010a), com o propósito de viabilizar uma análise precisa dos dados de mineralização, considerando as limitações analíticas impostas para quantificar teores de COT em níveis de µg.L⁻¹ e ng.L⁻¹. Outros estudos de POA também foram conduzidos com soluções sintéticas de CBZ, em concentrações iniciais na ordem de mg.L⁻¹ (SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008; RAJESWARI; KANMANI, 2010; BOUYA et al., 2014; KAUR et al., 2016).

O pH da solução de trabalho foi previamente ajustado em $4 \pm 0,2$ por meio da adição de H₂SO₄ (0,5 M). O CBZ apresenta boa dissolução em pH 4 (DA COSTA et al., 2019), o que permitiu o preparo das amostras em concentrações mais elevadas. Além disso, a degradação de CBZ é favorecida nesta faixa de pH, quando aplicados processos de FD (BOUDINA et al., 2003) e FH (SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008). Antes de iniciar os ensaios de oxidação por OE e FEO, sulfato de sódio foi adicionado como eletrólito suporte para elevar a condutividade elétrica da solução de trabalho.

4.2.2. Sistema experimental

Os ensaios de oxidação foram realizados em sistema de batelada com recirculação. Para os ensaios foi usado 1 L da solução de trabalho, armazenada em reservatório cilíndrico de parede dupla de vidro borossilicato, acoplado a um banho termostático para arrefecimento e manutenção da temperatura em 25 ± 3 °C. O reservatório foi conectado a um reator de acrílico com volume de 0,44 L, o qual foi alimentado com a solução de trabalho por bombeamento (OEM RS-385), em fluxo contínuo e vazão de $1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

As lâmpadas foram posicionadas no eixo central do reator, de forma concêntrica aos eletrodos, favorecendo a irradiação de toda a superfície fotocatalítica. A radiação luminosa foi utilizada nos processos FD, FH e FEO, por meio de dois tipos de lâmpadas monocromáticas: uma com potência de 9 W e radiação UV-A no λ de 365 nm (Dulux S BL 9 W/78, Osram), e outra com potência de 13 W e radiação UV-C em 254 nm (PL-S13 TUV 13 W/2P, Osram). Nos ensaios de FH, OE e FEO foram utilizados eletrodos fotoativos, sendo: um cátodo comercial de Ti/TiO₂ (De Nora Brasil) com área superficial geométrica de 66,2 cm² e dimensão aberta romboide de 23,5 x 10 mm; um ânodo comercial do tipo ADE[®] (De Nora Brasil), composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ com área superficial geométrica de 266,5 cm² e dimensão aberta romboide de 9 x 2 mm. A Figura 9 ilustra em foto os eletrodos fotoativos usados.

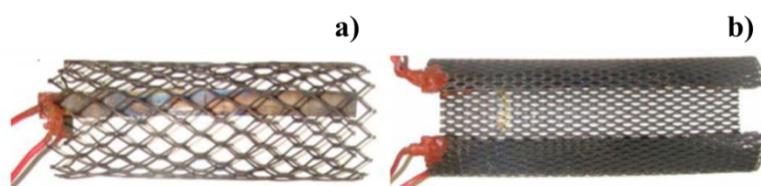


Figura 9. Eletrodos fotoativos utilizados durante os processos de FH, OE e FEO. a) é o cátodo de Ti/TiO₂, b) é o ânodo do tipo ADE[®] de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂.

Os eletrodos foram posicionados no entorno da lâmpada, sendo mantida a incidência de radiação constante durante todo o ensaio. Após cada ensaio, os eletrodos foram imersos em solução de H₂SO₄ para limpeza das superfícies, seguido de enxágue com água destilada. Nos ensaios por OE e FEO foi utilizada uma fonte de corrente externa (PS-5000 ICEL), operada em modo galvanostático. A Figura 10 detalha os componentes do sistema experimental e a Figura 11 ilustra o sistema por meio de foto.

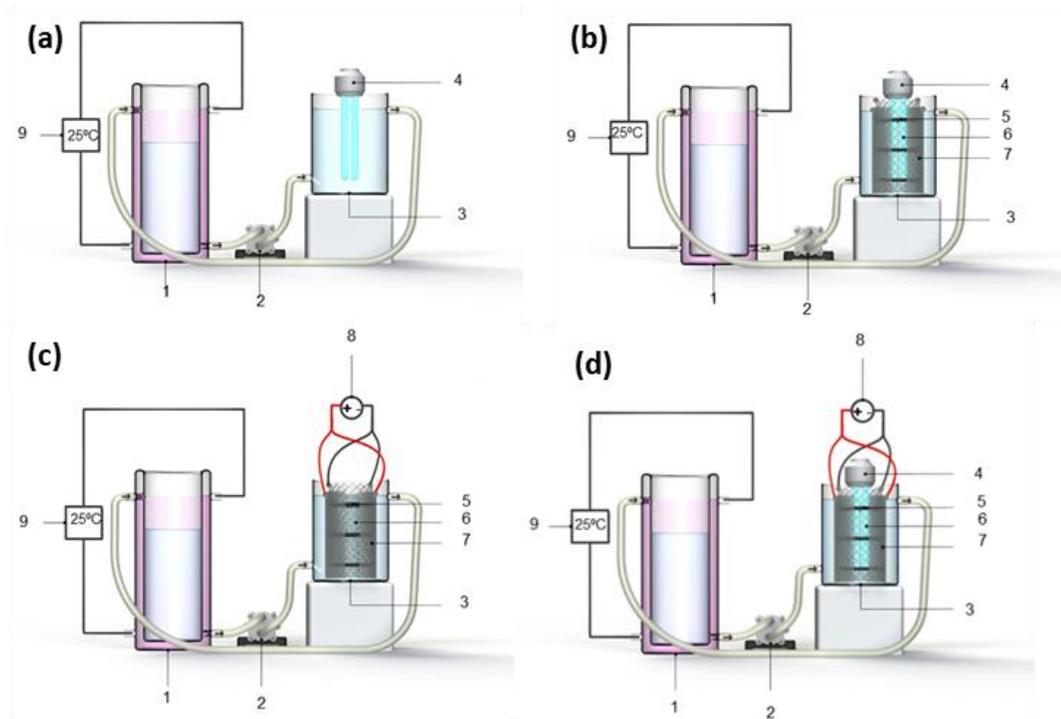


Figura 10. Detalhamento dos componentes do sistema experimental aplicados em (a) FD, (b) FH, (c) OE e (d) FEO; (1) reservatório de armazenamento e arrefecimento da solução de trabalho, (2) bomba peristáltica, (3) reator de acrílico, (4) lâmpada UV-A_{365nm} ou UV-C_{254nm}, (5) espaçadores de anel de borracha, (6) cátodo fotoativo de Ti/TiO₂, (7) ânodo fotoativo ADE[®] de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, (8) fonte de corrente elétrica externa, (9) reservatório da solução termostática.

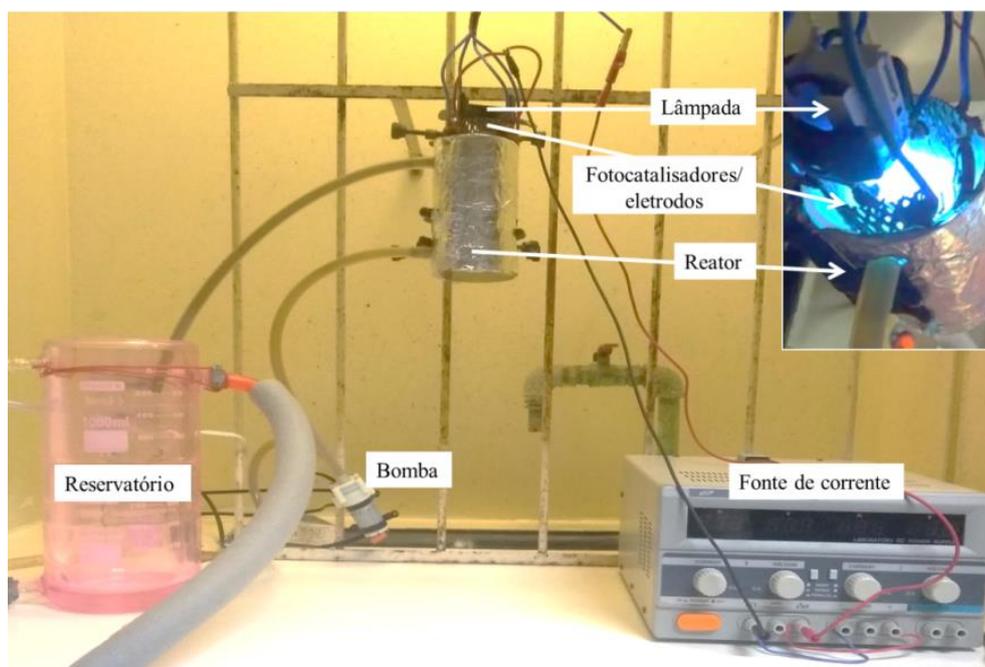


Figura 11. Foto ilustrando os componentes do sistema experimental.

4.3. ANÁLISE DAS SOLUÇÕES TRATADAS

Alíquotas de efluente foram coletadas antes, durante e após os ensaios de oxidação, nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos para as análises de pH, cromatografia líquida (HPLC) e carbono orgânico total (COT). Os resultados representam os valores de média e desvio padrão de ensaios de oxidação realizados em duplicata. Nos casos de obtenção de resultados não consistentes, foram realizadas repetições dos ensaios.

4.3.1. pH

O pH das soluções foi determinado por potenciometria, utilizando um pHmetro (Lab 1000, mPA 210), calibrado antes da realização das medições em soluções padrão (tampão de pH 4, 7 e 11).

4.3.2. Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)

Análises de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) permitiram determinar a concentração de CBZ nas soluções ao longo dos tratamentos. Durante as análises foi utilizado um cromatógrafo Dionex UltiMate 3000, em fluxo de 1 mL.min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, detector ajustado em 285 nm e fase móvel de ácido fosfórico e acetonitrila (75:25). Considerando os resultados desta análise foi calculada a eficiência de degradação de CBZ, conforme a Eq. 32.

$$Ed = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 32})$$

Onde, *Ed* é a eficiência de degradação, em %, *C*₀ é a concentração de CBZ no tempo = 0, em mg.L⁻¹ e *C* é a concentração de CBZ no tempo = *t*, em mg.L⁻¹.

4.3.3. Carbono orgânico total (COT)

A concentração de carbono orgânico total (COT) indica a parcela de CBZ que oxidou ao estágio máximo da molécula, quando são gerados apenas CO₂, H₂O e íons inorgânicos como produtos finais das reações.

O teor de COT foi obtido pelo método *Non-purgeable Organic Carbon* (NPOC) em aparelho *Shimadzu, TOC-L CPH*. Os resultados de NPOC referem-se à fração de carbono orgânico das amostras em sua forma não volátil. Com base nos resultados de COT foi calculada a eficiência de mineralização, conforme a Eq. 33.

$$Em = \frac{COT_0 - COT}{COT_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 33})$$

Onde, Em é a eficiência de mineralização, em %, COT₀ é a concentração de carbono orgânico total no tempo = 0, em mg.L⁻¹ e COT é a concentração de carbono orgânico total no tempo t, em mg.L⁻¹.

4.4. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS

O desempenho dos processos de oxidação foi avaliado por meio do cálculo da cinética de degradação (*k'*, em min⁻¹), tempo de meia vida (*t*_{1/2}, em min) e consumo específico de energia elétrica (kW.h.m⁻³ordem⁻¹) para degradação (*E*_{EOd}) e mineralização (*E*_{EOm}) do CBZ.

4.4.1. Cinética de mineralização

As constantes cinéticas de mineralização de CBZ (*k'*) foram determinadas em diferentes tempos de tratamento, com base nos resultados de COT, de acordo com o modelo da equação de *Langmuir-Hinshelwood*, apresentado na Eq. 40 (ZHANG et al., 2012).

$$-k' \cdot t = \ln \left(\frac{COT}{COT_0} \right) \quad (\text{Eq. 34})$$

Onde, *k'* é a constante cinética de mineralização, em min⁻¹.

4.4.2. Tempo de meia vida

Com os resultados das constantes cinéticas de mineralização foi calculado o tempo de meia vida (*t*_{1/2}) de CBZ após aplicação dos diferentes processos oxidativos. Os valores de *t*_{1/2} indicam o tempo necessário para que metade da concentração de CBZ seja mineralizada em solução. O *t*_{1/2} apresenta relação direta com a cinética de mineralização de CBZ, sendo expressa conforme a Eq. 35 (HEBERLE et al., 2017; HUSSAIN et al., 2017).

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k'} \quad (\text{Eq. 35})$$

4.4.3. Consumo específico de energia elétrica

O consumo específico de energia elétrica foi calculado em razão do desempenho dos processos para degradação (E_{EOd}) e mineralização (E_{EOM}) de CBZ, conforme as respectivas Eq. 36 e Eq. 37 (DA SILVA et al., 2015; HEBERLE et al., 2017).

$$E_{EOd} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V_t \cdot 60 \cdot \ln(C_0/C)} \quad (\text{Eq. 36})$$

$$E_{EOM} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V_t \cdot 60 \cdot \ln(COT_0/COT)} \quad (\text{Eq. 37})$$

Onde, E_{EOd} e E_{EOM} são, respectivamente, os consumos específicos de energia elétrica para degradação e para mineralização do CBZ, em Kw.h.m⁻³.ordem⁻¹; P é a potência nominal da célula, em kW; t é o tempo total do ensaio, em minutos; V_t é o volume tratado de solução, em litros.

4.5. ANÁLISE DAS SOLUÇÕES TRATADAS NAS MELHORES CONDIÇÕES

Uma avaliação detalhada foi proposta exclusivamente para os processos e condições experimentais que propiciaram a mineralização de CBZ com os menores valores de E_{EOd} e de E_{EOM} . Assim, foram verificados os seguintes aspectos, nas melhores condições experimentais: (1) a representatividade das EROs na mineralização de CBZ; (2) os subprodutos intermediários formados pela degradação de CBZ ao final dos tratamentos, bem como as concentrações de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (1–5 carbonos) e de íons inorgânicos (NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+) ao longo dos tratamentos; (3) a fitotoxicidade que os tratamentos oxidativos exercem sob a germinação e crescimento radicular de *Lactuca sativa* e *Allium cepa*.

4.5.1. Geração de espécies reativas de oxigênio (EROs)

Para elucidar quais os mecanismos oxidativos atuantes na mineralização de CBZ, soluções foram preparadas em água destilada e deionizada, dissolvendo CBZ (30 mg.L⁻¹), eletrólito suporte (Na_2SO_4 , 4 g.L⁻¹) e compostos químicos capazes de sequestrar EROs. Assim, foi avaliada a representatividade de espécies reativas na mineralização de CBZ, como os fóton-EROs potencialmente gerados por atividade fotocatalítica em FEO (h_{BV}^+ , HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$),

e os elétron-EROs gerados em OE e FEO (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$). Assim, aplicando um ensaio oxidativo com um abatimento de COT já conhecido, ao constatar que o decaimento esperado foi inibido após adição de um determinado sequestrante, é possível estimar qual a representatividade da EROs sequestrada na mineralização de CBZ.

A influência do radical HO^\bullet na mineralização de CBZ foi avaliada através do preparo de solução contendo o próprio CBZ (30 mg L^{-1}) mais 2 mmol.L^{-1} de álcool terc-butílico (TBA, Neon 99% de pureza). Para avaliar a contribuição do radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ foi preparada solução com $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de 1,4-benzoquinona (BZQ, Neon P.A.), h_{BV}^+ com 2 mmol.L^{-1} de etilenodiamino tetra-acético (EDTA, Synth, P.A.), ambas soluções também continham 30 mg L^{-1} de CBZ. As concentrações de sequestrantes foram estabelecidas com base em estudos experimentais de abordagem semelhante (ZHOU et al., 2016; ALBORNOZ, 2021).

Soluções contendo apenas o eletrólito suporte (Na_2SO_4 , 4 g.L^{-1}) e TBA (2 mmol.L^{-1}), BZQ ($0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$) ou EDTA (2 mmol.L^{-1}) foram preparadas e avaliadas para descontar o efeito dos processos sob a mineralização do próprio sequestrante. Os ensaios com EDTA foram realizados apenas quando esperada a geração de HO^\bullet a partir da h_{BV}^+ gerada por atividade fotocatalítica.

4.5.2. Subprodutos da degradação de CBZ

Para elucidar quais são os constituintes químicos remanescentes nas soluções tratadas e possibilitar a proposição de uma rota de degradação de CBZ, foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, com sensor por tempo de voo para separação dos íons (GC/MS-TOF), análises de cromatografia líquida de alto desempenho com arranjo de diodos (HPLC-DAD) e análises de cromatografia iônica (IC).

4.5.2.1. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS-TOF)

Antes da injeção no cromatógrafo, as amostras foram condicionadas ao método de extração por fase sólida (*Solid-phase extraction* – SPE), conforme operação ilustrada na Figura 12. Inicialmente, realizou-se a filtragem das amostras em membrana de celulose ($0,45 \mu\text{m}$). Após, uma sequência de etapas de ativação do cartucho *Strata-X* foi realizada, por meio da adição e passagem de 10 mL de diclorometano:hexano (1:1), 10 mL de metanol P.A. e 20 mL de água ultrapura, todos em fluxo de 5 mL.min^{-1} .



Figura 12. Extração da fase sólida das amostras de CBZ

Após a ativação dos cartuchos, gás nitrogênio foi usado para secagem dos cartuchos, tubulações e juntas do sistema. Em seguida, a amostra foi eluída com 10 mL de diclorometano:hexano (1:1) e mantida em um sistema à vácuo durante 30 min. Os extratos contendo amostra e diclorometano:hexano foram então evaporados com gás nitrogênio e o material seco foi ressuscitado com diclorometano P.A.

Um sistema bidimensional foi aplicado durante as análises de GC/MS-TOF (Pegasus IV System, Leco Instruments), equipado com um Agilent 7890A GC (Agilent Technology), um modulador de jato quadrupolo de nitrogênio líquido e um amostrador automático (C4513A, Agilent Technology). Na primeira dimensão foi empregada uma coluna capilar SH-Rxi-5MS de $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$ e na segunda dimensão uma coluna DB-17ms $1,94\text{ m} \times 0,18\text{ mm} \times 0,18\text{ }\mu\text{m}$. O aquecimento da coluna foi programado com gradiente de temperatura, inicialmente ajustada em $60\text{ }^\circ\text{C}$, isoterma de 1 min, aumento para $200\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $8\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, isoterma de 15 min, após aumento até $260\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $6\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, perfazendo um tempo total de análise de 43,11 min, com varredura de SCAN ($m/z\ 40 - 400\text{ u.m.a}$) e impacto eletrônico de 70 eV.

4.5.2.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-DAD)

As concentrações de ácidos carboxílicos foram obtidas por HPLC, utilizando um equipamento Shimadzu LC20A com detector UV-VIS de arranjo de diodos (*diode array detector*, DAD) SPD-20AV e amostrador automático SIL-20A. Uma coluna de exclusão de tamanho Roa-Organic acid H⁺ (8 %, 100 × 4,6 mm, Rezex) foi utilizada para separação dos ácidos carboxílicos. Solução de 0,05 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Merck, pureza 95-97 %) foi usada como fase móvel, com vazão de 0,1 mL.min⁻¹, volume de injeção de 20 µL e detecção no DAD em $\lambda = 210$ nm.

Os seguintes ácidos carboxílicos foram analisados: ácido oxálico (Synth, P.A.), ácido tartárico (Neon, pureza 99,96 %), ácido fórmico (Anidrol, pureza 85 %), ácido acético (Synth, glacial, P.A.), ácido propiônico (Merck, pureza > 99 %) e ácido isovalérico (Sigma-Aldrich, pureza 99 %) com tempos de retenção de 6,16; 7,78; 11,65; 12,65; 14,75 e 20,82 min, respectivamente.

4.5.2.3. Cromatografia iônica (IC)

As análises da concentração dos íons NO₂⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺, ao longo dos tratamentos, foi realizada por cromatografia iônica (IC), utilizando o equipamento *Dionex, ICS-3000 DC*, acoplado a um detector de condutividade. Colunas da marca *IonPac*[®] foram utilizadas, modelo *AS23* para cátions e *CS12A* para ânions. As eluições foram conduzidas com 11 mM de H₂SO₄ para cátions e 0,8 mM de NaHCO₃ para ânions.

4.5.3. Ensaio de fitotoxicidade

Ensaio de fitotoxicidade aguda foram conduzidos utilizando alface (*L. sativa*) e cebola (*A. cepa*) como organismos-teste. Amostras de efluente bruto (0 min) contendo 30 mg.L⁻¹ de CBZ e 4 g.L⁻¹ Na₂SO₄, bem como de efluentes finais tratados (240 min), foram avaliadas. Cada amostra foi preparada com água deionizada nas proporções efluente:água de 50:50 e 100:0. Para fins de controle, também foram realizados ensaios com água deionizada, sem e com a presença de 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄.

Um lote de sementes com taxa de germinação de 98 % foi obtido para execução dos ensaios. As sementes foram distribuídas dentro de placas de Petri preenchidas com papel embebido em 3 mL da solução a ser analisada. Em cada placa foram dispostas 20 sementes, sendo que os ensaios foram realizados em triplicatas, durante 120 h, à 25 ± 2 °C, com fotoperíodo de 12 h/12 h. Ao término do tempo de exposição foi verificado o comprimento das raízes de cada plântula e o número de sementes germinadas. Os valores foram comparados ao grupo controle e expressos em comprimento radicular (cm) e percentual de germinação (%). Os ensaios com *L. sativa* foram conduzidos de acordo com as diretrizes descritas em *Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests Standard* (ASTM, 2014) e são ilustrados pela Figura 13.



Figura 13. Preparo de amostras de sementes de *L. sativa* para análise de fitotoxicidade aguda

Os ensaios de fitotoxicidade com cebola *A. cepa* foram realizados de modo a avaliar o efeito fitotóxico das amostras sob o seu crescimento radicular. Bulbos de 6 cebolas, com tamanho homogêneo, foram posicionados individualmente em tubos de Falcon de 50 mL, os quais continham amostras preparadas do mesmo modo ao executado nos ensaios com *L. sativa*. Os ensaios foram realizados em triplicata, tempo de exposição de 48 h, temperatura de 25 ± 2 °C e fotoperíodo de 12 h/12 h.

Ao final dos ensaios foi verificado e descartado o bulbo de cebola que apresentou o menor crescimento de raiz. Para o restante dos bulbos, foi medido o comprimento de suas 3 maiores raízes. A média do comprimento das raízes destes bulbos foi calculada, sendo consideradas tóxicas as amostras de efluente que apresentaram valores de crescimento radicular inferiores a 50 %, em comparação ao grupo controle. Os ensaios de fitotoxicidade com *A. cepa* foram conduzidos de acordo com as diretrizes de *Guideline for the Testing of Chemicals – Proposal for Updating Guideline 208* (OECD, 2003) e são ilustrados pela Figura 14.



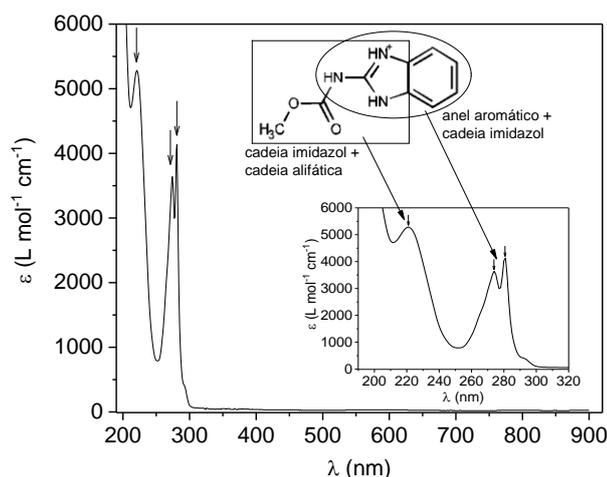
Figura 14. Preparo de amostras de bulbos de *A. cepa* para análise de fitotoxicidade aguda

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

5.1.1. Absorção de radiação

A Figura 15 apresenta o espectro de ϵ do CBZ em solução com pH 4, com varredura de radiação entre os λ de 190–900 nm. Como pode ser observado, o CBZ apresenta destacada absorção de radiação em 3 picos da região UV, sendo que dois desses picos, estão situados dentro do intervalo do espectro UV-C, em 221 nm ($\epsilon = 5283 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 274 nm ($\epsilon = 3639 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e o terceiro no início da região UV-B, em 281 nm ($\epsilon = 4136 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).



O estudo BOUDINA et al. (2003), indica que o composto 2-aminobenzimidazol (1H-benzimidazol-2-amina) absorve radiação em λ de 273 nm e 280 nm. Considerando que esses picos são muito próximos aos observados no presente estudo, em 274 nm e 281 nm, pode-se inferir que, nesses λ , a radiação foi absorvida pela estrutura benzimidazol da molécula do CBZ. A absorção observada em 221 nm provavelmente está relacionada à cadeia alifática ligada ao grupo imidazol do CBZ. Ao avaliar compostos com estruturas químicas similares, PERAL & GALLEG0 (1997) relataram picos de absorção em 215 nm e 218 nm para os compostos 4(5)-metil-imidazol e 2-metil-2-imidazolina, respectivamente.

Esses resultados mostram que o CBZ absorve maior quantidade de energia fotolítica quando irradiada de forma direta no intervalo do espectro UV-C (200–280 nm). Devido ao maior ϵ observado ao usar lâmpada UV-C_{254nm} ($\epsilon = 803 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), espera-se que a fotodegradação de CBZ seja superior do que a alcançada com a incidência de radiação UV-A_{365nm} ($\epsilon = 38 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Contudo, radiações UV em $\lambda < 387 \text{ nm}$ podem levar à fotoexcitação da superfície de fotocatalisadores de Ti/TiO₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e, por consequência, é possível que nos processos FH e FEO seja favorecida a formação de fóton-EROs. Assim, regiões do espectro UV-A e UV-C foram avaliadas durante os tratamentos fotomediados.

5.1.2. Fluxo fotônico

Para esclarecer a influência da fonte de radiação e seus mecanismos nos processos fotomediados, na Tabela 4 e na Figura 16 são apresentados os resultados e gráficos da distribuição dos fluxos fotônicos emitidos pelas lâmpadas UV-A_{365nm} e UV-C_{254nm}. Os valores de F_{FT} representam os fluxos fotônicos calculados para soluções contendo apenas eletrólito suporte (Na₂SO₄, 2 ou 4 g.L⁻¹). Os dados de F_{FI} expressam os resultados de soluções contendo o poluente mais eletrólito suporte (CBZ 30 mg.L⁻¹ + Na₂SO₄, 2 ou 4 g.L⁻¹). A diferença entre os valores de F_{FT} e F_{FI} expressam o fluxo fotônico absorvido por CBZ.

Tabela 4. Resultados de distribuição dos fluxos fotônicos emitidos nas soluções de trabalho, sob diferentes concentrações de eletrólito suporte.

Fluxo fotônico (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ , 2 g.L ⁻¹		Na ₂ SO ₄ , 4 g.L ⁻¹	
	UV-A _{365nm}	UV-C _{254nm}	UV-A _{365nm}	UV-C _{254nm}
F_{FT}	$2,20 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$2,32 \times 10^{-5}$
F_{FI}	$1,89 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-5}$
F_{FA}	$0,31 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$0,45 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-5}$

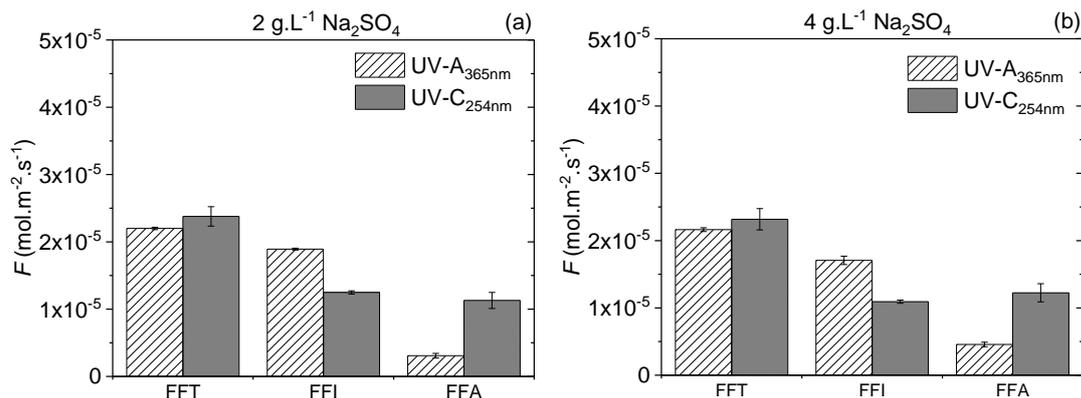


Figura 16. Gráficos de distribuição dos fluxos fotônicos emitidos nas soluções de trabalho, sob diferentes concentrações de eletrólito suporte. (a) 2 g.L⁻¹ de Na₂SO₄, (b) 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄. C₀ = 30 mg.L⁻¹, pH = 4.

Como pode ser visto na Tabela 4 e na Figura 16, os valores de F_{FT} foram equivalentes entre os dois tipos de radiação, para ambas as concentrações de eletrólito suporte avaliadas, com um F_{FT} sutilmente superior ao incidir radiação UV-C_{254nm}. Essa constatação sugere que a maior potência de radiação da lâmpada UV-C_{254nm} (13 W), em comparação à UV-A_{365nm} (9 W), não repercutiu em aumento expressivo no fluxo de fótons total emitido no sistema experimental.

A Tabela 4 e Figura 16 também revelam uma redução do fluxo fotônico quando as radiações foram incididas nas soluções contendo CBZ mais eletrólito suporte (F_{FI}), se comparado aos valores das soluções contendo apenas eletrólito (F_{FT}). Esta constatação pode ser observada pelas barras de F_{FA} , e indicam que o poluente de fato absorveu uma parcela do fluxo de fótons que incidiu na solução.

Nota-se também que uma parcela maior do F_{FA} foi diretamente absorvida por CBZ quando a radiação UV-C_{254nm} foi incidida, corroborando com os dados de absorção apresentados na Figura 15 e em estudos reportados previamente. Conseqüentemente, um menor F_{FI} atingiu a superfície dos fotocatalisadores, indicando que o mecanismo de oxidação por fotodegradação direta foi favorecido. Por outro lado, o F_{FA} foi inferior ao utilizar radiação UV-A_{365nm}. Por consequência, uma maior parte do fluxo de fótons se manteve disponível para irradiar a superfície de Ti/TiO₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, o que favoreceu a degradação mediada, de CBZ, por fóton-EROs.

Ao incidir radiação com lâmpada de 250 W em solução contendo 1 g.L⁻¹ de Na₂SO₄, HEBERLE et al. (2017) observaram um fluxo fotônico de $1,90 \times 10^{-4}$ mol.m⁻².s⁻¹. Em solução com 2 g.L⁻¹ de Na₂SO₄, RAMOS et al. (2020) constataram fluxos fotônicos de $0,63 \times 10^{-4}$ mol.m⁻².s⁻¹ e $1,40 \times 10^{-4}$ mol.m⁻².s⁻¹ utilizando lâmpadas de 125 W e 250 W, respectivamente.

As lâmpadas de baixa potência utilizadas no presente estudo levaram a incidência de fluxos fotônicos 3–8 vezes inferiores aos reportados nos referidos estudos de fotodegradação com fontes luminosas mais potentes.

5.1.3. Voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica permitiram verificar se ocorreram picos, ou ombros, de j , na interface entre o eletrodo e a solução de trabalho, quando uma diferença de potencial era aplicada, o que indicaria a ocorrência de oxidação direta. Em processos que envolvem mecanismos eletroquímicos de oxidação (OE e FEO), quando há transferência direta de elétrons entre COR e a superfície do ânodo, predominam as reações de conversão destes poluentes em subprodutos de degradação. Compostos intermediários tendem a persistir na solução quando mecanismos de oxidação eletroquímica direta predominam no sistema experimental (PANIZZA, 2010). Nesses casos, picos, ou ombros de corrente, são detectados nos potenciais de oxidação direta.

Em sistemas eletroquímicos de oxidação avançada, a ausência de picos de corrente em voltamogramas de soluções contendo COR indica que uma eventual degradação do poluente ocorrerá por meio de reações mediadas por elétron-EROs. Nesses casos, cinéticas mais rápidas e estágios mais avançados de degradação de COR tendem a ser atingidos.

A Figura 17 apresenta as curvas voltamétricas obtidas de soluções contendo CBZ e o eletrólito suporte (Na_2SO_4 , 2 ou 4 g.L^{-1}), bem como de soluções contendo apenas o eletrólito. As curvas voltamétricas obtidas indicam ausência de picos de oxidação direta na janela de potencial aplicado ($E = 0-1,4$ V).

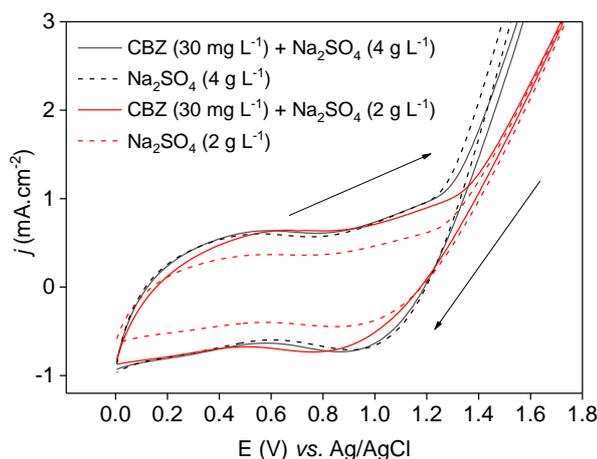


Figura 17. Voltametrias cíclicas em soluções contendo apenas eletrólito (Na_2SO_4) e soluções contendo eletrólito (Na_2SO_4) + poluente (CBZ). Voltametrias cíclicas realizadas em velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} , utilizando o ânodo $\text{ADE}^{\text{®}} \text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ como eletrodo de trabalho. $\text{pH} = 4$.

No potencial próximo de $0,7 \text{ V}$ se observa um sutil aumento de j , que pode ser atribuído à transição redox de estado sólido do rutênio ($\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{VI}}$, $\text{RuO}_2 \leftrightarrow \text{Ru}_2\text{O}_3$) (DA SILVA et al., 2018b; PELEGRINI et al., 1999). Um deslocamento da curva voltamétrica também pode ser ocasionado pela protonação e hidratação da superfície do eletrodo após sucessivos ciclos voltamétricos (GALIZZIOLI; TANTARDINI; TRASATTI, 1974).

Quando aplicados potenciais acima de $1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ em eletrodos de $\text{ADE}^{\text{®}}$, como o utilizado no presente estudo, predominaram as reações de evolução de oxigênio, as quais são indesejáveis por concorrerem com as reações de geração de EROs (PANIZZA; CERISOLA, 2009; DA SILVA, 2018a). Embora muitos COR possam ser oxidados de forma direta em potenciais acima $1,25 \text{ V}$, esse efeito pode ter sua detecção encoberta pelas reações de evolução de oxigênio, ou ainda, dificultada pela mesma devido à concorrência por elétrons.

A ausência de oxidação direta utilizando eletrodos de Ti/TiO_2 e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ também foi reportada em estudos de oxidação eletroquímica aplicada à outros COR (AQUINO NETO; DE ANDRADE, 2009; HEBERLE et al., 2017), sugerindo que a oxidação ocorre, predominantemente, de forma mediada por EROs.

Curvas voltamétricas semelhantes utilizando eletrodos de Ti/TiO_2 e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foram relatadas em estudos de oxidação eletroquímica com outros COR, como tribromofenol (HEBERLE et al., 2017), amoxicilina, norfloxacin, azitromicina (DA SILVA et al., 2018c) e sulfametoxazol (HUSSAIN et al., 2017), sugerindo que reações de oxidação mediada, por elétron-EROs, podem governar a degradação de COR em sistemas eletroquímicos dotados com este tipo de eletrodos.

5.2. AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A influência das condições experimentais, sob a degradação e mineralização de CBZ, foram avaliadas durante os ensaios de oxidação. Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de degradação e mineralização de CBZ, após a aplicação dos processos FD, FH, OE e FEO. Foram avaliadas, durante os ensaios, a influência do tipo de radiação incidida na solução, o efeito da j aplicada nos eletrodos e da concentração de eletrólito suporte na solução.

5.2.1. Efeito do tipo de radiação

Como pode ser observado nas Figura 18a e Figura 18b, transcorrido o tempo final de recirculação da solução (240 minutos), a incidência de radiação UV-A_{365nm} de baixa potência (9 W) não ocasionou a degradação de CBZ por FD, tampouco a sua mineralização. Essa constatação pode ser compreendida pelo fato de CBZ não apresentar picos de ϵ para radiações do espectro UV-A (Figura 15, seção 5.1.1).

Outros experimentos direcionados à avaliação do processo FD, com radiação UV-A, também observaram degradação nula, ou inexpressiva, de CBZ, mesmo quando utilizadas lâmpadas de alta potência. KAUR; TOOR; WANCHOO (2014) constataram ausência de degradação de CBZ após 120 minutos de FD, utilizando um sistema composto por 8 lâmpadas UV-A_{365nm} com 20 W de potência cada. DA COSTA et al. (2019) constatou um efeito nulo sob o abatimento de CBZ ao incidir radiação UV_{>320nm} (80 W) durante 60 minutos. SINGH et al. (2017) obteve degradação de apenas 10 % de CBZ após 180 minutos de FD com radiação UV-A_{365nm} (7 × 36 W).

Por outro lado, ao incidir radiação UV-C_{254nm}, observa-se um decaimento linear da concentração de CBZ ao final dos tratamentos ($Ed_{240min} = 35,3\%$) e uma redução irrelevante do teor de COT ($Em_{240min} = 3,4\%$), conforme observado na Figura 18a e Figura 18b. Este abatimento de CBZ também é consistente com o espectro de absorção de CBZ (Figura 15 da seção 5.1.1), bem como com a maior parcela de F_f absorvido pelo poluente quando radiação UV-C_{254nm} foi utilizada (Figura 16, seção 5.1.2).

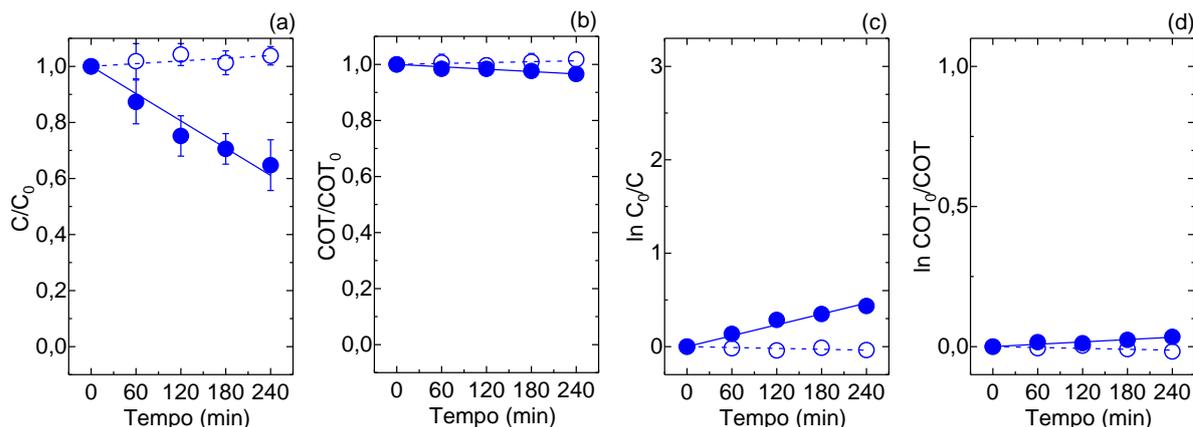


Figura 18. Efeito do tipo de radiação no processo FD para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b), logaritmo natural de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). UV-A_{365nm} (○), UV-C_{254nm} (●). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$.

A Figura 18c e Figura 18d apresentam os logaritmos naturais das concentrações de CBZ e COT ao longo dos tratamentos por FD. Os valores de $\ln C_0/C$ e $\ln COT_0/COT$ dos tratamentos por FD UV-A_{365nm} foram nulos devido à ausência de abatimento de CBZ e COT nessa condição de radiação. Já os valores decorrentes dos tratamentos por FD com radiação UV-C_{254nm} mantiveram um decaimento linear do poluente, sugerindo que nesta condição a degradação e mineralização de CBZ se ajustam a um comportamento cinético de primeira ordem.

Este comportamento reacional é característico de sistemas que não sofrem limitações de transporte de massa, e que a degradação do poluente é governada por apenas um mecanismo, no caso a incidência direta de radiação UV-C_{254nm} sob CBZ. O posicionamento imerso e concêntrico da lâmpada no reator sugere que a radiação incidida foi capaz de atingir todo o seio da solução. Neste caso, admite-se que o desempenho de FD não sofreu limitações de transferência de massa, como ocorre em sistemas eletroquímicos.

Embora a radiação UV-C_{254nm}, com lâmpada de baixa pressão (13 W), tenha possibilitado a degradação de CBZ por FD, o valor de $Ed_{240\text{min}}$ foi inferior aos reportados em outros estudos com lâmpadas mais potentes. DA COSTA et al. (2019) relatou uma considerável redução do teor de CBZ em menor tempo de FD ($Ed_{60\text{min}} > 90 \%$), utilizando radiação UV_{>254nm}, porém, com lâmpada de 80 W. SAIEN & KHEZRIANJOO (2008) observaram, para o CBZ, uma $Ed_{75\text{min}}$ de 63 % com lâmpada de 250 W e espectro UV_{280–400nm}. Os referidos dados foram obtidos por meio de ensaios de FD em temperatura controlada de 25 °C. Essa condição de ensaio indica que o acréscimo na degradação de CBZ não tem relação com reações de decomposição térmica de CBZ, mas sim com o aumento da intensidade de radiação (I) incidida nos λ absorvidos por CBZ (Figura 15 da seção 5.1.1). Contudo, para

aplicações em escala real é necessário considerar o consumo energético para tomada de decisão quanto a melhor lâmpada a ser utilizada.

O F_{FA} é função de I , que, por sua vez, está relacionada à potência da lâmpada, podendo esses parâmetros repercutir em variações na degradação de COR por FD. Através de ensaios de 10 horas por FD, em temperatura controlada (25 ± 2 °C), com o herbicida Quinclorac, PAREJA et al., (2012) constataram que o aumento da I de 250 para 700 W.m² permitiu elevar a Ed do poluente de 26 % para 54 %. Nas condições experimentais aplicadas no presente estudo, por FD, é provável que o F_{FA} incidente pela lâmpada UV-C_{254nm} de 13 W não tenha proporcionado energia fotolítica suficiente para promover uma taxa mais elevada de degradação de CBZ.

A baixa mineralização do CBZ ao término dos ensaios por FD, com radiação UV-C_{254nm}, em contraposição a sua razoável degradação, sugere que compostos intermediários resistentes à fotodecomposição permaneceram dissolvidos após os tratamentos. O estudo de BOUDINA et al. (2003) corrobora essa constatação, ao mostrar um aumento da concentração de subprodutos fotorresistentes durante a degradação de CBZ por FD. Em contrapartida, outros subprodutos da degradação de CBZ são propensos à oxidação por radiação UV-C_{254nm}, como, por exemplo, o composto 2-aminobenzimidazol (MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002).

Com relação ao processo FH, uma pequena degradação de CBZ ($Ed_{240min} = 5,7$ %) foi verificada ao término do tratamento com radiação UV-A_{365nm}, porém sem qualquer efeito sob a mineralização do poluente, como pode ser visto nas Figura 19a e Figura 19b. Considerando que semicondutores de TiO₂ são fotoexcitados por radiações em $\lambda < 387$ nm (ZHANG et al., 2012; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019; YARI et al., 2019) e que CBZ absorve radiação direta apenas nos espectros UV-B e UV-C (Figura 15 da seção 5.1.1), presume-se que a sutil degradação observada após FH, com lâmpada UV-A_{365nm}, foi promovida pelas fóton-EROs formadas na superfície dos fotocatalisadores. Essa constatação é coerente com os dados da Figura 16 (seção 5.1.2), na qual se percebe que a maior parte do fluxo fotônico incidido pela lâmpada UV-A_{365nm} esteve disponível para irradiar a superfície do fotocatalisador, favorecendo a geração de EROs durante a FH.

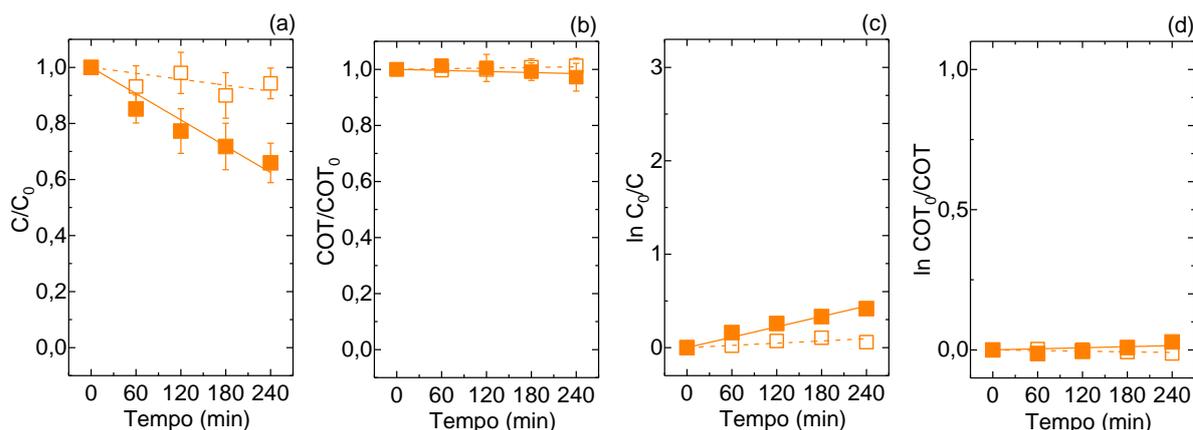


Figura 19. Efeito do tipo de radiação no processo FH para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). UV-A_{365nm} (□), UV-C_{254nm} (■). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 4.

Uma parcela do F_{FT} incidido pela lâmpada UV-C_{254nm} não é absorvida diretamente por CBZ, portanto, mantém-se suscetível à irradiar a superfície dos fotocatalisadores (F_{FI}), conforme constatado na Figura 16 (seção 5.1.2). Assim, no caso da aplicação de FH UV-C_{254nm}, um efeito adicional poderia ter ocorrido como consequência da geração de fóton-EROs via atividade fotocatalítica e da fotodegradação direta de CBZ. No entanto, o uso de lâmpada UV-C_{254nm} na FH levou a um desempenho similar ao observado após FD com este mesmo tipo de radiação ($Ed_{240\text{min}} = 34 \%$; $Em_{240\text{min}} = 2,8\%$). Portanto, após a inserção do fotocatalisador imobilizado, não foi observado um acréscimo na degradação e mineralização de CBZ quando a radiação UV-C_{254nm} foi aplicada, embora seja possível admitir a formação de fóton-EROs via atividade fotocatalítica. Diante dos resultados obtidos, é possível presumir que a fotodegradação direta tenha sido o principal mecanismo oxidativo de CBZ no processo FH com radiação UV-C_{254nm}.

O uso de fotocatalisadores pulverizados tem sido reportado como uma forma de obter taxas elevadas de degradação de CBZ por fotocatalise homogênea. Em estudo de SAIEN & KHEZRIANJOO (2008) foi constatado um aumento próximo de 30% na degradação de CBZ quando TiO₂ foi pulverizado em uma solução irradiada por lâmpada UV_{280-400nm} de 250 W, atingindo cerca de 90 % de degradação após 75 minutos de tratamento. No estudo de KAUR; TOOR; WANCHOO (2014) foi observada uma influência ainda mais expressiva pela adição de TiO₂ em pó na solução, possibilitando a completa degradação de CBZ com lâmpadas UV-A_{365 nm} (8 × 20 W), ao passo que por FD a degradação foi inexpressiva, nas mesmas condições de radiação.

A imobilização de fotocatalisadores em meio suporte sólido apresenta uma vantagem operacional representativa, pelo fato de dispensar a etapa de filtração e recuperação do

fotocatalisador na matriz aquosa, propiciando maior viabilidade à aplicação da FH em larga escala. Contudo, ao comparar a degradação obtida no presente estudo por FH, utilizando TiO₂ imobilizado, com os valores reportados na literatura, nos quais a atividade fotocatalítica foi promovida com TiO₂ pulverizado, observa-se que o uso de fotocatalisador imobilizado em meio suporte sólido acarretou em uma queda de desempenho para o abatimento de CBZ. A área superficial do fotocatalisador, inevitavelmente, foi reduzida ao imobilizá-lo, o que, provavelmente, ocasionou diminuição da quantidade de sítios ativos de TiO₂ disponíveis às reações de formação de fóton-EROs, repercutindo em um menor desempenho da FH (COMPARELLI et al., 2005). A utilização de TiO₂ imobilizado no processo de FH pode implicar em velocidades de reação 15–20 vezes inferiores às observadas quando utilizado TiO₂ suspenso em pó, sob as mesmas condições de ensaio (MASCOLO et al., 2007).

A baixa potência das lâmpadas também pode ter influenciado na degradação de CBZ após os tratamentos por FH, devido ao limitado fluxo de fótons incidido sob o fotocatalisador imobilizado. De fato, o aumento da potência da lâmpada repercute em elevação do fluxo fotônico sob a superfície de fotocatalisador imobilizado (DA SILVA et al., 2016). KAUR; TOOR; WANCHOO (2014) avaliaram o efeito de I no processo FH, porém, com TiO₂ pulverizado na solução aquosa e lâmpadas UV-A_{365nm} (8 × 20 W), observando uma cinética de degradação de CBZ 2,6 vezes mais rápida ao elevar a I de 20 para 35 W.m⁻².

Outros parâmetros operacionais podem repercutir em variações da taxa de degradação de CBZ por FH, como o tamanho das partículas do material fotocatalisador, a concentração destas partículas, o pH da solução, a concentração inicial do poluente e a razão área/volume do reator (SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008; LI; LIU, 2011; KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014). Além dos aspectos mencionados, durante aplicação de FH, com fotocatalisadores de TiO₂, podem ocorrer recombinações dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , resultando em oferta insuficiente de fóton-EROs para degradar CBZ.

Um notório aumento foi verificado na degradação e mineralização de CBZ quando acoplada uma fonte de corrente elétrica externa no sistema experimental, como pode ser visto nos resultados de FEO apresentados na Figura 20a e Figura 20b. Independente da incidência de radiação UV, mediante aplicação de uma diferença de potencial em um cátodo um ânodo, é possível desencadear reações de oxidação de moléculas de água, a partir das quais são geradas espécies reativas por mecanismos eletroquímicos (elétron-EROs). Por outro lado, a efetiva separação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ pode exercer influência sob o ganho de desempenho no processo FEO, uma vez que a polarização dos eletrodos permite drenar continuamente os

elétrons da banda de condução para uma fonte de corrente externa, favorecendo a geração de espécies reativas a partir de mecanismo fotocatalítico (fóton-EROs) (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; HUSSAIN et al., 2017). Para elucidar qual a representatividade destes mecanismos de formação de EROs para degradação de CBZ, o desempenho do processo OE foi avaliado isoladamente, conforme resultados apresentados a seguir na seção 5.2.2.

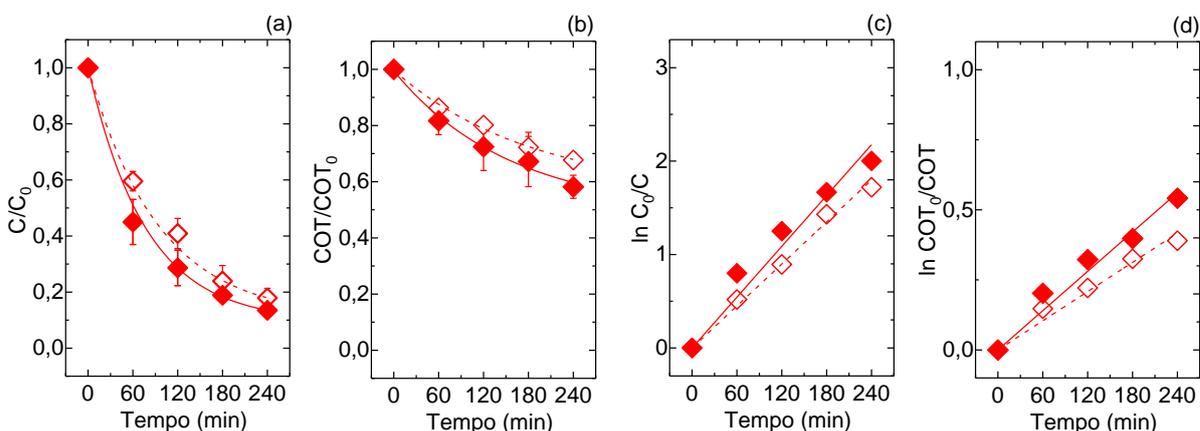


Figura 20. Efeito do tipo de radiação no processo FEO para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). UV-A_{365nm} (◇), UV-C_{254nm} (◆). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$.

Para ambos os tipos de radiação avaliados no processo FEO, os valores cinéticos de $\ln C_0/C$ (Figura 20c) e de $\ln COT_0/COT$ (Figura 20d) ajustaram-se a um comportamento linear. Porém, os decaimentos de CBZ e COT ao longo dos tratamentos por FEO ajustaram-se a curvas exponenciais, o que caracteriza um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. A diminuição das taxas de decaimento CBZ e COT ao longo do tempo está relacionada às limitações de transferência de massa impostas ao sistema eletroquímico atuante em FEO, considerando que as elétrons-EROs se mantêm quimicamente adsorvidas em eletrodos ativos de Ti/TiO_2 e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, portanto estão presentes na região próxima da sua superfície (PANIZZA, 2010). Assim, para que as reações de oxidação mediada ocorram, é necessário que o poluente seja transportado até a superfície dos eletrodos, o que pode limitar a cinética de degradação e mineralização, na medida em que as concentrações de CBZ e COT decaem ao longo dos tratamentos por FEO.

Quanto ao efeito do tipo de radiação na FEO, é possível observar (Figura 20a) um decaimento sutilmente maior de CBZ quando a lâmpada UV-C_{254nm} foi utilizada ($E_{d240\text{min}} \text{ UV-A}_{365\text{nm}} = 82,1 \%$, $E_{d240\text{min}} \text{ UV-C}_{254\text{nm}} = 86,5 \%$). Os resultados de mineralização, ao final dos tempos de ensaio, também mostram maior abatimento de COT quando a FEO é aplicada com radiação UV-C_{254nm} ($E_{m240\text{min}} = 41,8 \%$) ao invés de UV-A_{365nm} ($E_{m240\text{min}} = 32,3 \%$). Esse desempenho está associado a um efeito dos mecanismos de fotodegradação direta de

CBZ e de seus subprodutos, quando incidida radiação apropriada ao espectro de absorção dos poluentes (UV-C_{254nm}), somada ao efeito da oxidação mediada por elétron-EROs, formadas a partir da inserção de j no sistema experimental.

No decorrer de todo tempo de recirculação da solução é mantida uma maior eficiência de degradação em FEO quando a radiação UV-C_{254nm} é aplicada, em comparação ao uso de FEO UV-A_{365nm}. Esse efeito se mostrou ainda mais expressivo no início dos tempos de ensaio ($\Delta Ed_{60min} = 17,2 \%$). De modo oposto, o decaimento de COT é maior quando atingido o tempo final dos tratamentos por FEO UV-C_{254nm} ($\Delta Em_{240min} = 9,5 \%$).

Esse comportamento pode ser explicado pela diferença das concentrações de CBZ e de seus subprodutos no início e final dos tratamentos. No tempo de 60 minutos, havia menor competição pelo F_f , o que favoreceu ao direcionamento dos fótons para absorção e degradação de CBZ. Porém, na medida em que a concentração de subprodutos aumentou e a de CBZ diminuiu ao longo dos tratamentos, a incidência de radiação UV-C_{254nm} passou a exercer maior influência sob a fotodegradação dos subprodutos e menor sob CBZ. Conseqüentemente, a diferença dos valores de COT em função do tipo de radiação foi maior ao término dos tratamentos por FEO.

Alguns estudos mostram que a incidência de radiação UV-C_{254nm} sob Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ imobilizado, no processo FEO, pode favorecer um aumento da taxa de mineralização de COR. SOCHA et al. (2006) avaliou o efeito de radiações monocromáticas de diferentes λ no processo FEO, utilizando ânodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e cátodo de platina, para mineralizar o corante CI Direct Red 81. Os autores identificaram maior abatimento de COT por FEO quando aplicaram radiação UV-C_{254nm}, em detrimento da UV-B_{300nm} ($\Delta Em = 8,1\%$) e da UV-A_{350nm} ($\Delta Em = 11,1\%$). Em outro estudo, SOCHA et al. (2007) obtiveram resultados ainda mais favoráveis à FEO com radiação UV-C_{254nm}, com aumento da mineralização do corante CI Acid Violet 1, em comparação aos resultados obtidos com FEO UV-B_{300nm} ($\Delta Em = 21,3\%$) e UV-A_{350nm} ($\Delta Em = 22,8\%$).

Através da abordagem apresentada nos estudos de SOCHA et al. (2006; 2007), não é possível concluir se o ganho de desempenho de FEO, quando utilizada radiação UV-C_{254nm}, está relacionado aos mecanismos de fotodegradação direta ou de formação de fóton-EROs. Teoricamente, a incidência de radiação UV-C poderia promover uma maior taxa de separação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ no óxido misto do fotocatalisador, devido a maior energia dos fótons nesse espectro, em comparação aos fótons das regiões UV-B e UV-A (MARTÍNEZ-HUITILE; BRILLAS, 2009). Assim, ao exercer o escoamento dos elétrons fotoexcitados pela radiação

UV-C_{254nm}, mediante a inserção de uma fonte de corrente externa, poderia ter ocorrido maior geração de fóton-EROs a partir da atividade fotocatalítica atuante em FEO.

Em contrapartida, o melhor desempenho observado em FEO UV-C_{254nm} também pode ser consequência da fotodegradação direta de CBZ e dos subprodutos formados durante os tratamentos. Diante deste contexto, para esclarecer quais os mecanismos atuantes na mineralização de CBZ por FEO UV-C_{254nm}, na seção 5.4 é apresentada uma avaliação do efeito ocasionado pelo sequestro de h_{BV}^+ .

5.2.2. Efeito da densidade de corrente

Com o propósito de elucidar qual a influência das elétrons-EROs formadas pelo sistema eletroquímico na degradação e mineralização de CBZ, bem como da variação da j , na Figura 21 são apresentados os resultados de abatimento de CBZ e COT por meio do processo OE.

Independente da j aplicada, nota-se que a degradação e a mineralização de CBZ são maiores quando exercida a polarização dos eletrodos no sistema experimental, conforme constatado ao comparar os resultados de OE (Figura 21) com os obtidos pelos processos fotomediados sem a aplicação de j , conforme os resultados de FD e FH apresentados na Figura 18 e na Figura 19, da seção 5.2.1. Além disso, nota-se que o abatimento de CBZ ao final dos tratamentos por OE foi semelhante ao observado por FEO UV-C_{254nm} (Figura 20a). Essa constatação também sugere que, através das condições propostas no sistema experimental, o principal mecanismo atuante na degradação de CBZ, por FEO, foi a geração de elétrons-EROs, enquanto a separação de cargas e formação de fóton-EROs exerceu menor influência.

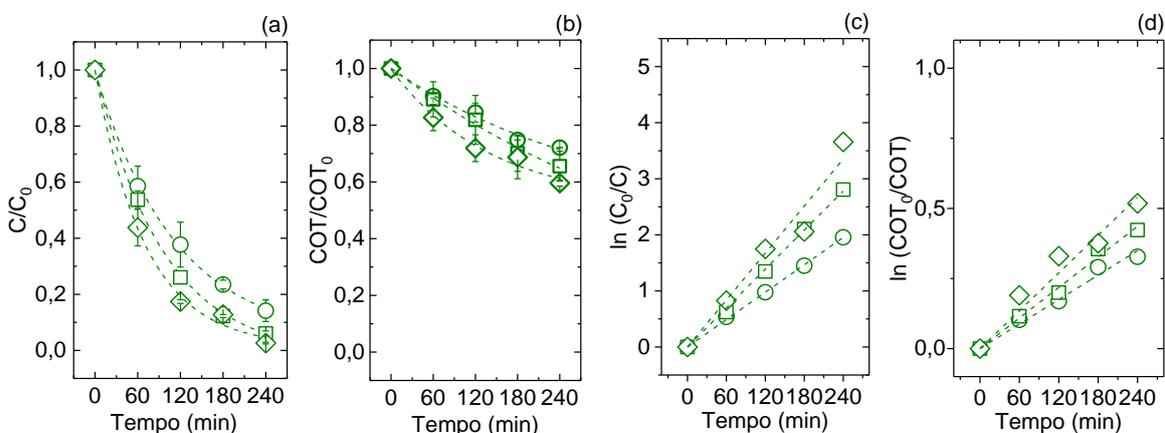


Figura 21. Efeito da densidade de corrente no processo OE para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). 3 mA.cm⁻² (○), 9 mA.cm⁻² (□), 15 mA.cm⁻² (◇). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 4, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ g.L}^{-1}$.

Mesmo em baixos valores de j ($3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), ao menos 80 % de degradação de CBZ foi atingida ao término dos tratamentos por OE. Além disso, o aumento de j em OE repercutiu em decaimentos mais expressivos das concentrações de CBZ e COT. Um efeito semelhante, provado pela j , também foi observado nos resultados de FEO UV- $A_{365\text{nm}}$ (Figura 22) e FEO UV- $C_{254\text{nm}}$ (Figura 23). Em todas as condições de ensaio, aplicadas em OE e FEO (UV- $A_{365\text{nm}}$ e UV- $C_{254\text{nm}}$), os valores de $Ed_{240\text{min}}$ foram maiores que 90 %, quando o sistema eletroquímico operou em elevada j ($15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), chegando a atingir 98,5 % quando acoplada radiação UV- $C_{254\text{nm}}$ em FEO.

Outros estudos de OE e FEO, utilizando eletrodos do tipo ADE[®], também reportam acréscimos na degradação e/ou mineralização de COR por meio do aumento de j (DA SILVA et al., 2015; ESCUDERO et al., 2017; HUSSAIN et al., 2017). Esse efeito pode ser atribuído a maior formação de elétron-EROs na superfície dos eletrodos, em função do aumento das taxas de oxidação da água.

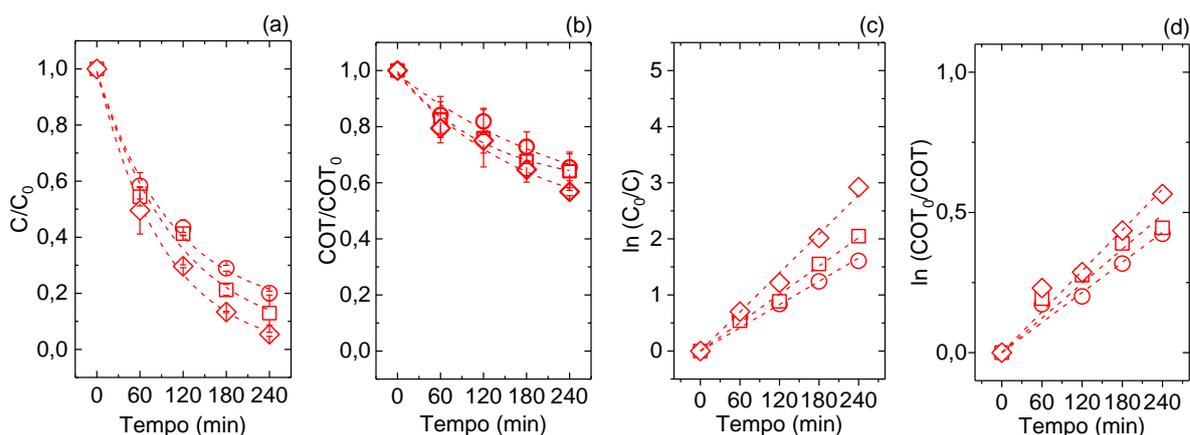


Figura 22. Efeito da densidade de corrente no processo FEO com radiação UV- $A_{365\text{nm}}$ para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (\circ), $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (\square), $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (\diamond). $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

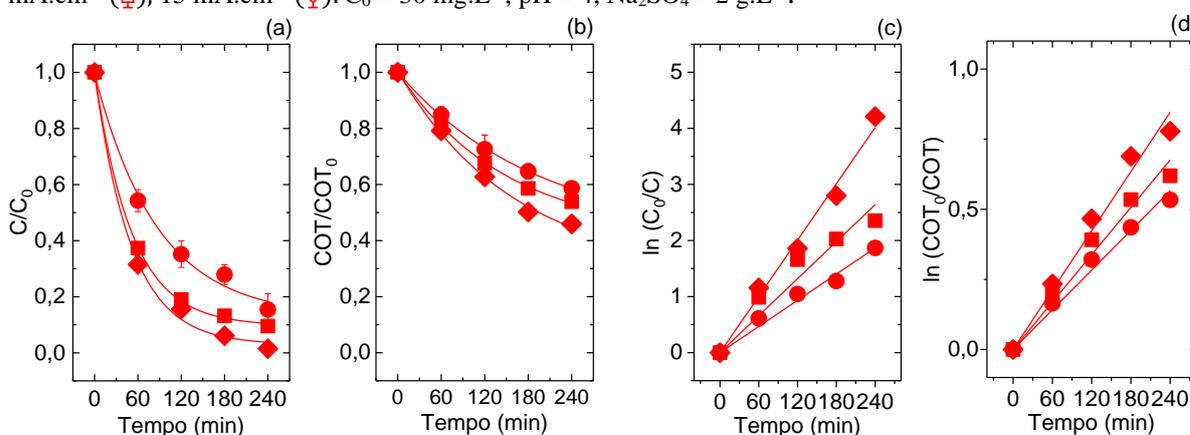


Figura 23. Efeito da densidade de corrente no processo FEO com radiação UV- $C_{254\text{nm}}$ para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (\bullet), $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (\blacksquare), $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (\blacklozenge). $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Reações de evolução de oxigênio também são favorecidas pelo aumento de j , ocasionando maior turbulência na solução pelo desprendimento de O_2 , e, conseqüentemente, uma condição hidrodinâmica mais favorável ao transporte do poluente até a superfície do ânodo (GARCÍA-GABALDON et al., 2006). Por outro lado, a aplicação de elevada j acarreta em queda na eficiência de corrente em sistemas eletroquímicos de oxidação avançada, devido ao aumento de reações parasitas decorrentes da evolução de oxigênio (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Um decréscimo exponencial do abatimento de CBZ e COT foi observado no decorrer dos ensaios por OE, FEO UV-A_{365nm} e FEO UV-C_{254nm}, independente da j aplicada. Porém, as constantes de degradação ($\ln C_0/C$) e de mineralização ($\ln COT_0/COT$) de CBZ, ao longo dos tratamentos ajustam-se a um decaimento linear (partes “c” e “d” das Figura 21, Figura 22 e Figura 23), o que caracteriza um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Com o explicado na seção 5.2.1, esse modelo cinético ocorre em sistemas experimentais nos quais as taxas de reação são limitadas pela transferência de massa do poluente e dos seus subprodutos até a superfície do eletrodo.

Considerando os perfis cinéticos da degradação e mineralização de CBZ, presume-se que o sistema experimental operou acima da j limite (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015), em todas as condições de j aplicadas nos processos OE e FEO. Nos casos em que o processo é operado abaixo da j limite, pode ocorrer a polimerização e desativação da superfície do ânodo, levando a uma menor geração de EROs (INIESTA et al., 2001). Conseqüentemente, um tempo de residência maior seria requerido para atingir expressiva degradação do poluente (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008). Por outro lado, cabe ponderar que a operação acima da j limite tende a acarretar menor eficiência de corrente e maior consumo energético (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015).

Analisando as remoções de COT ao longo dos tratamentos, nota-se que, para todos os valores de j aplicados, houve acréscimos na mineralização de CBZ através do processo FEO UV-C_{254nm}, se comparados aos abatimentos de COT promovidos por OE ou FEO UV-A_{365nm}. Esse resultado, favorável à FEO UV-C_{254nm}, sugere que, a partir da geração de elétron-EROs, foram formados compostos intermediários passíveis de absorver radiação UV-C_{254nm} e desencadear reações de fotodegradação direta.

Quando expostos à radiação UV-C_{254nm}, alguns subprodutos da degradação do CBZ são passíveis de fotodegradação, pois apresentam um rendimento quântico maior que o do próprio CBZ em suas formas neutra ($\phi = 2,3 \times 10^{-3}$) e protonada ($\phi = 2,9 \times 10^{-3}$), como é o

caso do composto intermediário 2-aminobenzimidazol ($\varphi = 3,7 \times 10^{-3}$) (MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002). Além disso, o efeito da limitação do transporte de massa imposto sob a degradação de CBZ é atenuado no processo FEO UV-C_{254nm}, considerando que os fótons são capazes de incidir em todo o seio da solução (DA SILVA et al., 2018c).

De fato, houve um acréscimo no abatimento de COT por meio do processo FEO UV-C_{254nm}, se comparado aos resultados de OE e FEO UV-A_{365nm}. No entanto, quando os processos FD e FH foram aplicados, o efeito da radiação UV-C_{254nm}, sob a mineralização de CBZ, foi quase irrelevante (Figura 18b e Figura 19b). Essa constatação indica que a degradação de CBZ, a partir da inserção de *j*, levou à formação de subprodutos suscetíveis a fotodegradação, o que não ocorreu quando a radiação UV-C_{254nm} foi aplicada de forma isolada, ou apenas na presença do fotocatalisador imobilizado.

Estudos correlatos também reportam maior abatimento de COR pela aplicação do processo híbrido de FEO, nos quais se constata que a incidência de radiação, concomitante com a polarização de eletrodos fotoativos de Ti/TiO₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ pode promover o aumento das eficiências de degradação (QUAN et al., 2004; HUSSAIN et al., 2017) e mineralização (HEBERLE et al., 2017; HUSSAIN et al., 2017; DA SILVA et al., 2018c) desses poluentes.

O melhor desempenho do processo FEO tem sido atribuído por diversos estudos à diminuição das taxas de recombinação das cargas e_{BC}^-/h_{BV}^+ . Porém, através dos resultados e constatações observados no presente estudo, o melhor desempenho de FEO UV-C_{254nm}, em comparação a OE e FEO UV-A_{365nm}, pode ser atribuído as reações de fotodegradação direta de CBZ e de seus subprodutos.

5.2.3. Efeito da concentração do eletrólito suporte

O acréscimo da concentração de eletrólito suporte pode afetar o desempenho de processos de oxidação eletroquímica, já que a condutividade iônica da solução tende a aumentar, favorecendo as reações de transferência iônica/carga (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015). Além disso, dependendo do tipo de eletrólito utilizado, podem ser formados elétrons-EROs capazes de degradar COR (GUZMÁN-DUQUE et al., 2014).

Alguns estudos reportam que ao utilizar Na₂SO₄ como eletrólito suporte de processos eletroquímicos com eletrodos ADE[®], a formação de ânions persulfato (S₂O₈²⁻) pode ser esperada por meio da oxidação anódica do eletrólito (PANIZZA; CERISOLA, 2009;

DUARTE et al., 2019). A geração de $S_2O_8^{2-}$ pode promover a oxidação do poluente tanto diretamente, como por meio do radical sulfato ($SO_4^{\cdot-}$). Além disso, os tempos de vida de $S_2O_8^{2-}$ e $SO_4^{\cdot-}$ são superiores ao apresentado por HO^{\cdot} , o que torna mais provável a presença desses oxidantes no seio da solução. Nesse caso, são minimizadas as limitações de transferência de massa do sistema eletroquímico, o que pode favorecer o aumento da eficiência de degradação do poluente (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Por outro lado, a partir da dissociação de Na_2SO_4 , e consequente formação de SO_4^{2-} , pode ocorrer o sequestro de EROs que possuem um maior potencial oxidativo, como é o caso de HO^{\cdot} (HULING; PIVETZ, 2007). Nesses casos, pode ser atingida uma menor taxa de mineralização de COR (DA SILVA et al., 2019). A adsorção de ânions sulfato na superfície do eletrodo ADE[®] pode deslocar os grupos hidroxila, diminuindo, consequentemente, a quantidade dessas espécies disponíveis para a produção de HO^{\cdot} (XIAOLI; HUIXIANG; DAHUI, 2003; ZHANG et al., 2012). Por essa razão, foi avaliado o efeito da concentração inicial de eletrólito suporte.

Os resultados apresentados na Figura 24 sugerem que o aumento da concentração do eletrólito suporte não repercutiu em alterações relevantes na degradação e na mineralização de CBZ pelo processo OE. A resposta semelhante em função da concentração de Na_2SO_4 sugere que a maior disponibilidade de SO_4^{2-} não diminuiu os desempenhos de OE e FEO para remoção de CBZ e COT, significando que um possível efeito negativo na oxidação, vinculado a supressão de HO^{\cdot} não foi observado nesses tratamentos.

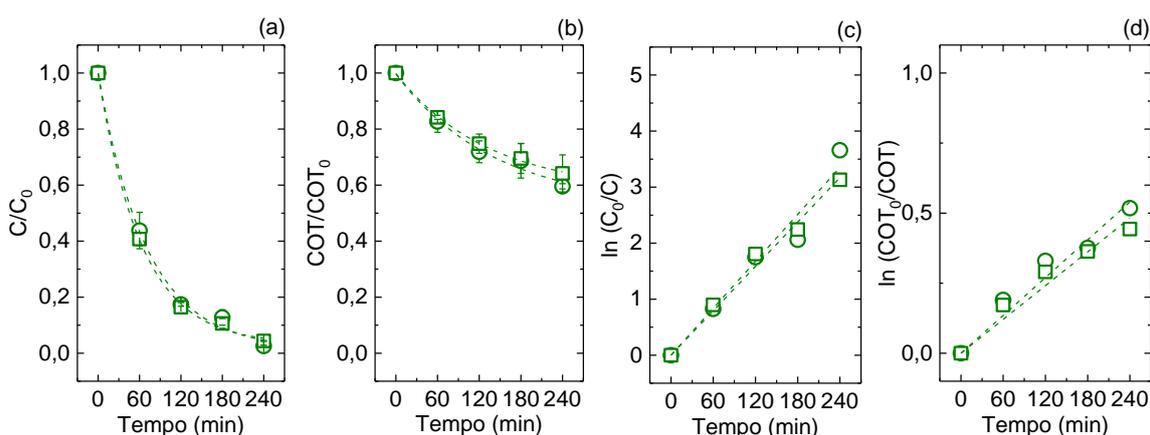


Figura 24. Efeito da concentração de eletrólito suporte no processo OE para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). Na_2SO_4 2 g.L⁻¹ (○), Na_2SO_4 4 g.L⁻¹ (□). $C_0 = 30$ mg.L⁻¹, pH = 4, $j = 15$ mA.cm⁻².

Além de sequestrar HO^\bullet , ânions sulfato também podem absorver radiação UV, em λ menores que os estudados, atuando como competidores da degradação de CBZ, devido à captação de fótons (MOUSSAVI et al., 2014). No entanto, a variação do teor de eletrólito suporte em FEO não acarretou notória diferença na degradação e na mineralização de CBZ, como pode ser visto na Figura 25 (FEO UV- $\text{A}_{365\text{nm}}$) e na Figura 26 (FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$).

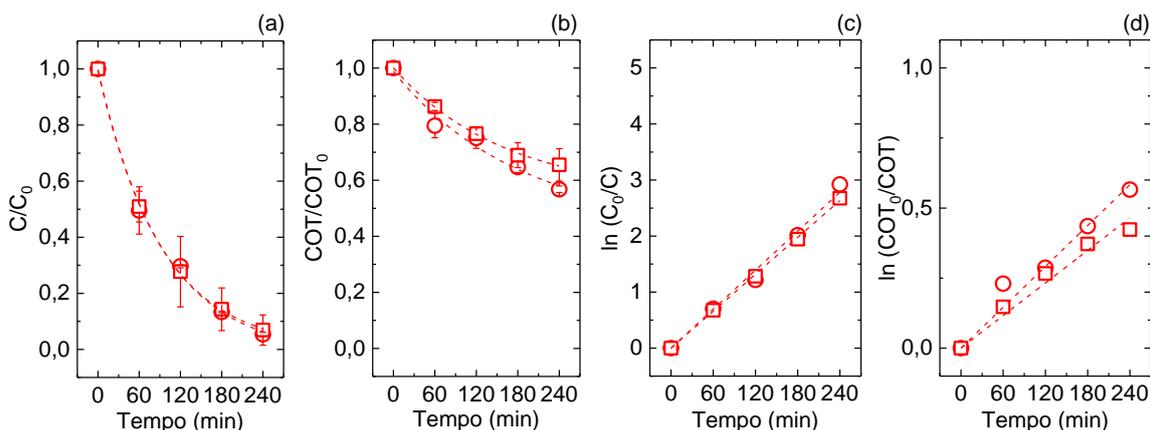


Figura 25. Efeito da concentração de eletrólito suporte no processo FEO com radiação UV- $\text{A}_{365\text{nm}}$ para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). Na_2SO_4 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\circ), Na_2SO_4 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\square). $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

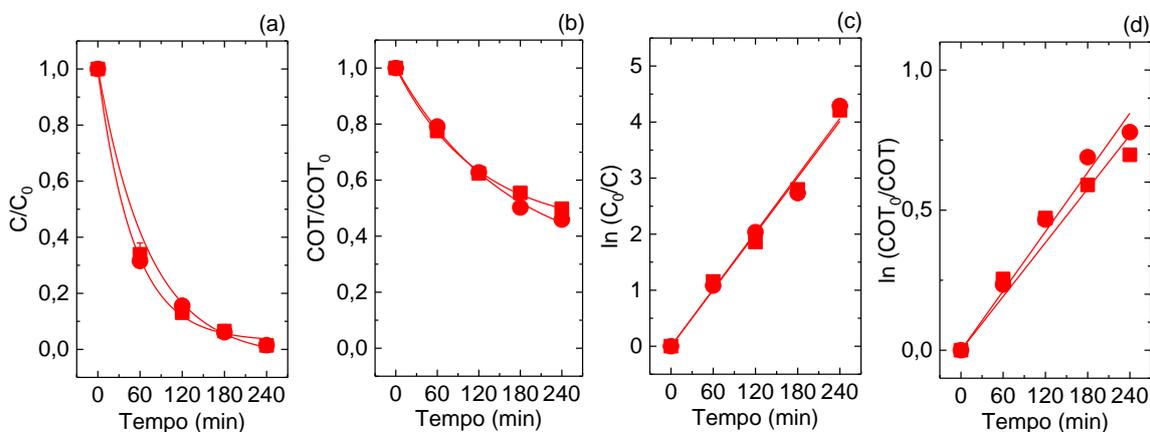


Figura 26. Efeito da concentração de eletrólito suporte no processo FEO com radiação UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$ para o abatimento das concentrações de CBZ (a), COT (b) e logaritmos naturais de C_0/C (c) e de COT_0/COT (d). Na_2SO_4 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\circ), Na_2SO_4 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (\square). $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

QUAN et al. (2004) identificaram um aumento insignificante na degradação do herbicida 2,4-D na medida em que o teor de Na_2SO_4 foi elevado de 1,4 para 4,2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ no processo FEO. Porém, ao aumentar a concentração de Na_2SO_4 para 7,1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, os autores observaram um acréscimo na degradação do herbicida, atribuído a formação de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ através da conversão de SO_4^{2-} presentes na solução. Utilizando eletrodo ADE[®] e Na_2SO_4 como eletrólito suporte, DUARTE et al. (2019) observaram que o abatimento do hormônio 17- α -

metiltestosterona foi maior devido à geração eletroquímica de $S_2O_8^{2-}$ e $SO_4^{\cdot-}$, a partir da conversão de SO_4^{-2} oriundo do eletrólito suporte.

Os gráficos “c” e “d” das Figura 24, Figura 25 e Figura 26 mostram que nas duas concentrações de eletrólito, a degradação e a mineralização de CBZ se ajustaram a cinéticas de pseudo-primeira ordem. Essa constatação sugere que os processos OE e FEO operaram acima da j limite, na qual ocorrem limitações de transferência de massa sob o sistema reacional.

5.2.4. Influência no pH

Todos os ensaios de oxidação foram iniciados em pH 4, considerando que nessa condição se obteve uma maior dissolução de CBZ, necessária para os ensaios de oxidação. De acordo com a Tabela 5, foi observada uma inexpressiva variação do pH após os processos FD e FH, enquanto após OE e FEO ocorreu uma pequena redução.

Tabela 5. pH das soluções de trabalho iniciais e tratadas pelos diferentes processos oxidativos

Tempo (min)	FD	FH	OE	FEO
0	3,90	3,93	3,96	3,97
240	3,99	4,03	3,73	3,73
Δ pH final – inicial	+ 0,09	+ 0,10	- 0,23	- 0,24

Um dos fatores que pode ter contribuído para sutil redução do pH ao aplicar os processos OE e FEO foi a formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, que são usualmente gerados como subprodutos da degradação de COR, antes de atingir o estágio de mineralização destes poluentes (COLEDAM et al., 2016; LE et al., 2017; SALAZAR et al., 2017), o que pode explicar a redução observada do pH.

5.3. DESEMPENHO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS

As cinéticas de mineralização de CBZ (k' , min^{-1}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$, min) e o consumo específico de energia elétrica dos processos (E_{EOd} e E_{EOm} , $\text{kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$) foram calculados para cada uma das configurações de ensaio avaliadas,. Com base nos valores de E_{EO} , os melhores cenários de tratamento foram definidos.

5.3.1. Cinética de mineralização (k') e tempo de meia vida ($t_{1/2}$)

Os valores cinéticos (k') mostram que a mineralização de CBZ foi lenta nos casos em que j não foi aplicada aos tratamentos, com valores de k' na ordem de $1,2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e $1,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para FD e FH, respectivamente. Portanto, através do uso de lâmpadas de baixa potência e fotocatalisadores imobilizados, um tempo de tratamento longo seria requerido para a combustão de metade da concentração inicial de CBZ, com valores de $t_{1/2} > 1000 \text{ min}$. Por outro lado, os processos OE e FEO repercutiram em constantes cinéticas maiores, como pode ser observado na Figura 27a. Conseqüentemente, tempos de meia vida inferiores foram observados para mineralização de CBZ (Figura 27b).

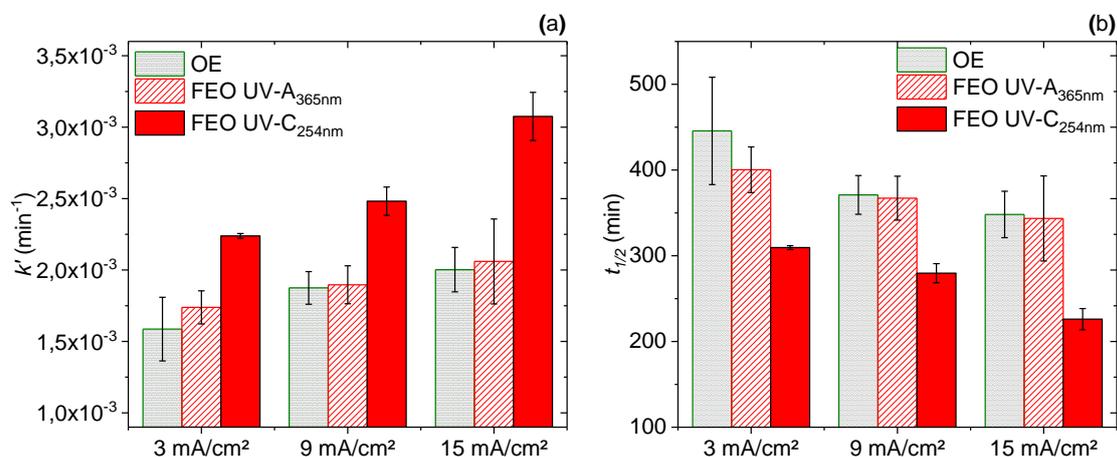


Figura 27. Cinética (k') (a) e tempos de meia vida ($t_{1/2}$) (b) para mineralização de CBZ após OE, FEO UV-A_{365nm} e FEO UV-C_{254nm}.

Em todas as densidades de corrente aplicadas, o processo FEO com radiação UV-C_{254nm} repercutiu em constantes cinéticas de mineralização maiores. Mesmo na menor j aplicada, no processo FEO UV-C_{254nm}, os valores de k' e $t_{1/2}$ foram mais promissores do que em OE e FEO UV-A_{365nm} aplicando a mais alta j . Esses resultados endossam o efeito adicional promovido pelos mecanismos combinados de fotólise direta (UV-C_{254nm}) e elétron-EROs em FEO UV-C_{254nm}. Por outro lado, a geração elétron-EROs parece ser o único mecanismo de oxidação representativo em FEO UV-A_{365nm}, haja vista o baixo efeito ocasionado pela fotodegradação direta e pelos fóton-EROs, representados pelos resultados de FH UV-A_{365nm}.

Pode-se esperar uma separação efetiva dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ ao utilizar fotocatalisadores à base de TiO₂, com o uso de potencial combinado com radiação UV em $\lambda < 387 \text{ nm}$ (ZHANG et al., 2012; DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019). Esse mecanismo poderia ter repercutido na

formação de fóton-EROs, aumentando a remoção de CBZ e COT por FEO UV-A_{365nm} ou UV-C_{254nm}, se comparado aos tratamentos com OE. No entanto, quando a radiação UV-A_{365nm} foi utilizada no processo de FEO, não foi observada um acréscimo na mineralização de CBZ, em comparação aos tratamentos com OE. Isso indica um efeito inexpressivo da atividade fotocatalítica nos tratamentos por FEO UV-A_{365nm}.

A efetiva absorção da radiação UV-C_{254nm} por CBZ e seus possíveis subprodutos (i.e., 2-aminobenzimidazol), de fato contribuíram para elevar a oxidação dos poluentes por fotólise direta e aumentar a capacidade de mineralização de CBZ pelos tratamentos FEO UV-C_{254nm}. Além disso, o desempenho do processo OE sofreu as limitações de transferência de massa (DA SILVA et al., 2018c). Porém, a queda de desempenho dos processos constituídos por mecanismos eletroquímicos de oxidação, devido a limitação do transporte de massa, é compensada no processo FEO UV-C_{254nm} pela fotodegradação direta dos poluentes.

Os valores de k' comprovam que, ao elevar j , as constantes cinéticas de mineralização de CBZ tendem a aumentar em todas as condições de ensaio aplicadas nos processos OE e FEO. Esse efeito é atribuído a maior geração de elétron-EROs, em j elevadas, haja vista que ocorre um aumento das taxas de oxidação da água na superfície do ânodo, na medida em que a j elevada. Aplicando 15 mA.cm⁻² de j e radiação UV-C_{254nm} em FEO, obteve-se o maior valor cinético (3,1 x 10⁻³ min⁻¹) e menor tempo de meia vida (238 min) para mineralização de CBZ.

5.3.2. Consumo específico de energia elétrica para degradação (E_{EOd}) e mineralização (E_{EOm})

O consumo de energia elétrica, geralmente, representa o principal custo operacional de processos que envolvem técnicas eletroquímicas e de radiação UV. A identificação dos valores de E_{EOd} e E_{EOm} permite a comparação entre diferentes POA, bem como fornece dados necessários para análises econômicas, de sustentabilidade e para o aumento de escala no dimensionamento de sistemas de tratamento (MIKLOS et al., 2018).

Com base nas constantes de degradação e mineralização de CBZ, os consumos específicos de energia elétrica (E_{EOd} e E_{EOm}) de cada uma das condições de ensaio avaliadas neste estudo são apresentados nas Figura 28a e Figura 28b, respectivamente. Inicialmente, é possível notar que o consumo de energia específico para mineralizar CBZ é proporcionalmente maior do que o necessário para degradá-lo, o que pode ser explicado pela menor taxa de remoção de COT em relação aos valores obtidos na degradação do CBZ.

Tanto para degradar, como para mineralizar CBZ, os maiores valores de E_{EOd} e E_{EOM} foram gerados em FD e FH. Embora nesses processos a demanda energética tenha sido menor que a requerida pela maioria das configurações aplicadas em OE e FEO, os baixos níveis de degradação e mineralização alcançados nestes processos repercutiram em valores maiores de E_{EOd} e E_{EOM} . Cabe ainda salientar que, nos tratamentos em que não foi possível degradar ou mineralizar o CBZ, a E_{EOd} , ou a E_{EOM} , repercutiram em valores nulos.

Constata-se também, pela Figura 28, que em baixos valores de j , a OE foi mais vantajosa energeticamente em comparação ao processo FEO. Na condição de $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a ausência de demanda de energia em OE para incidir radiação favoreceu valores menores de E_{EOd} e E_{EOM} , apesar de a mineralização ter sido maior por FEO UV-C_{254nm}. Por outro lado, quando o sistema de tratamento operou em $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o processo FEO UV-C_{254nm} passou a ser mais atrativo do ponto de vista de eficiência energética, na maioria das condições de eletrólito suporte aplicadas. Isso se deve à maior mineralização de CBZ por FEO UV-C_{254nm}, a qual compensa a maior demanda energética devido ao uso da lâmpada.

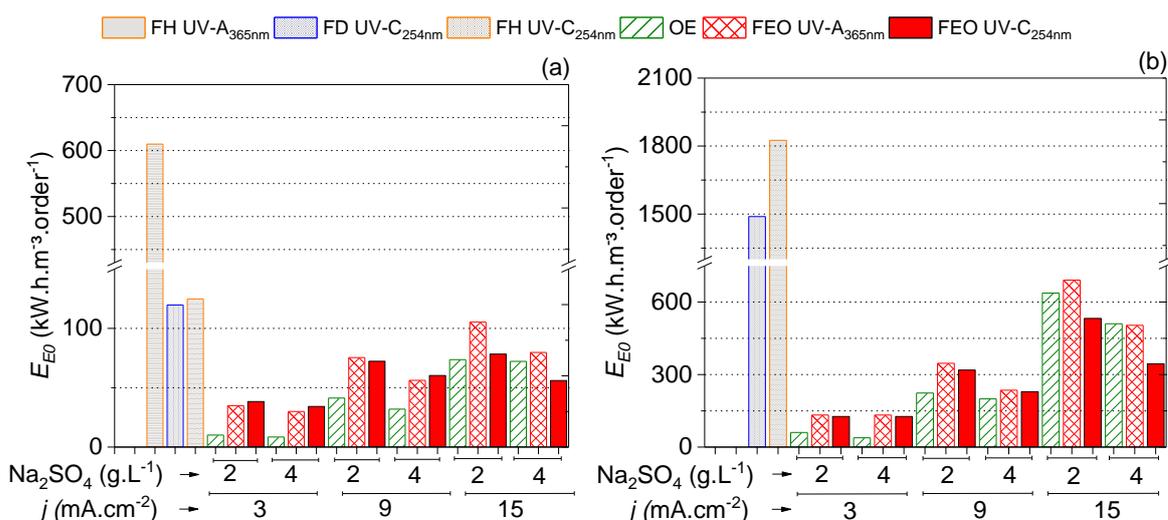


Figura 28. Consumo específico de energia elétrica para degradação (E_{EOd}) (a) e mineralização (E_{EOM}) (b) de CBZ, nas diferentes configurações de ensaio.

Na maioria dos tratamentos por OE e FEO, o aumento da concentração de eletrólito suporte repercutiu em diminuição dos valores de E_{EOd} e E_{EOM} . Essa diferença se deve a condutividade elétrica superior, provocada pela adição de eletrólito, fato que exige menor potencial da célula eletroquímica para manter a j estabelecida. Por consequência, uma redução do consumo energético é provocada no sistema de tratamento. A variação de E_{EOd} e E_{EOM} , devido ao teor de Na_2SO_4 , foi maior na medida em que os valores de j foram elevados.

Em $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ é possível observar que, ao elevar a concentração de Na_2SO_4 , apenas a OE apresentou uma redução notória do E_{EOM} . Isso ocorreu porque, em baixos valores de j , a

demanda energética das lâmpadas na FEO foi mais representativa que a requerida para polarização dos eletrodos. Nesse caso, o aumento do potencial devido a menor concentração de eletrólito não surtiu efeito sob os resultados de E_{EOm} .

A configuração que possibilitou degradar e mineralizar o CBZ, nas melhores condições de ensaio, foi aplicando 3 mA.cm^{-2} e 4 g.L^{-1} de Na_2SO_4 . Nessa condição, o processo OE propiciou o menor consumo específico de energia elétrica entre todos os processos avaliados, com valores de E_{EOd} de $8,5 \text{ kW.h.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$ e de E_{EOm} de $84,8 \text{ kW.h.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$. Já no processo FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$, os melhores valores de E_{EOd} foram $34,2 \text{ kW.h.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$ e E_{EOm} $126,6 \text{ kW.h.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$. Essas configurações de ensaio foram aplicadas para identificar as EROs atuantes na mineralização de CBZ, os subprodutos formados e a influência dos tratamentos na toxicidade das soluções.

5.4. ESPÉCIES REATIVAS ATUANTES NA MINERALIZAÇÃO DE CBZ

Diferentes EROs podem desencadear reações de mineralização do CBZ quando os processos OE e FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$ são aplicados. Por meio de ensaios de oxidação, com soluções nas quais foram adicionados sequestrantes de EROs, foi possível obter indícios sobre a representatividade dos diferentes mecanismos de oxidação em OE e FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$. A Figura 29 apresenta os decaimentos de COT, ao longo de ensaios por OE, no qual é possível identificar a inibição ocasionada pela adição de sequestrantes de $\text{O}_2^{\cdot-}$ (BZQ) e de HO^{\cdot} (TBA) sob a mineralização de CBZ.

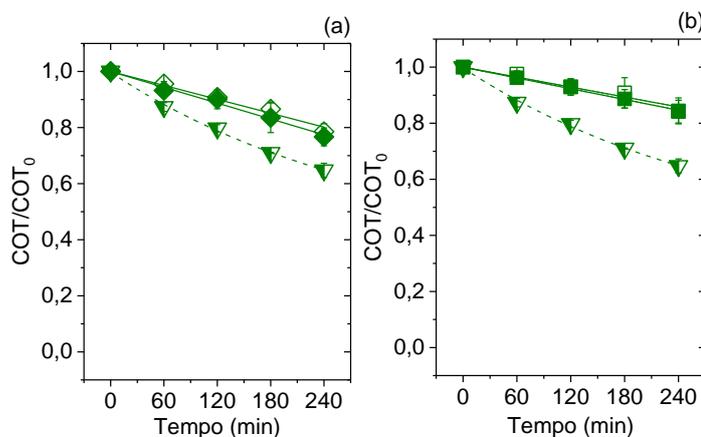


Figura 29. Efeito da adição dos sequestrantes de $\text{O}_2^{\cdot-}$ (a) e de HO^{\cdot} (b) no processo OE para o abatimento da concentração de COT. Soluções contendo CBZ (▼), BZQ (◇), CBZ+BZQ (◆), TBA (◻), CBZ+TBA (◼). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$.

Os resultados das Figura 29a e Figura 29b mostram que, foram similares os níveis atingidos de abatimento de COT, nas soluções contendo apenas o sequestrante (BZQ ou TBA), e nas soluções contendo o poluente mais os sequestrante (CBZ + BZQ ou TBA). Nesse caso, é possível presumir que as reduções das concentrações de COT, observadas nas soluções contendo CBZ + BZQ ou TBA, referem-se ao teor de COT que foi removido dos próprios sequestrantes, e não de CBZ.

Por outro lado, ao confrontar os valores de remoção de COT das soluções de CBZ, com os níveis obtidos nas soluções contendo CBZ + BZQ ou TBA, observa-se que houve um efeito inibitório da mineralização do poluente na presença de ambos os sequestrantes. Portanto, pode-se presumir que a redução de oxigênio no cátodo e a oxidação de água no ânodo foram efetivas durante o processo OE, de modo que, por meio dessas reações, foram geradas espécies $O_2^{\cdot-}$ e HO^{\cdot} , respectivamente. Desse modo, constata-se que ambas as elétrons-EROs avaliadas ($O_2^{\cdot-}$, HO^{\cdot}) exerceram um papel representativo na mineralização de CBZ por OE.

Em estudo no qual foram elucidados os mecanismos de degradação do plastificante bisfenol A, mediante aplicação de OE com eletrodos ADE[®] em j de 5 mA.cm⁻², DING et al. (2020) também constataram uma diminuição da taxa de abatimento do poluente após adicionar TBA, e assim suprimir HO^{\cdot} da solução.

Ao analisar o efeito da adição do sequestrante de $O_2^{\cdot-}$ nas soluções tratadas por FEO UV-C_{254nm} (Figura 30a), observa-se que a remoção de COT atingiu níveis similares entre as soluções contendo apenas CBZ e CBZ + BZQ. Assim, poderia ser presumido que $O_2^{\cdot-}$ não exerceu efeito representativo na mineralização de CBZ por FEO UV-C_{254nm}. Contudo, $O_2^{\cdot-}$ são formados pela via eletroquímica, conforme indicam os resultados da Figura 29a, bem como podem ser fotogerados mediante as reações de O_2 com os e_{BC}^- na via fotoquímica (Eq. 6, seção 3.3.1.). Portanto a presença de $O_2^{\cdot-}$ pode ser esperada durante o processo FEO através das reações de redução de oxigênio no cátodo. Nesse contexto, assume-se que os valores semelhantes de abatimento de COT nas soluções CBZ e CBZ + BZQ ocorreram devido a fotodegradação de BZQ via incidência direta de radiação UV-C_{254nm} no processo FEO. O espectro de absorção UV apresentado por SONNTAG et al. (2004) corrobora esta hipótese, haja vista o elevado coeficiente de absorção molar apresentado por BZQ no espectro UV-C_{254nm} ($\epsilon = 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

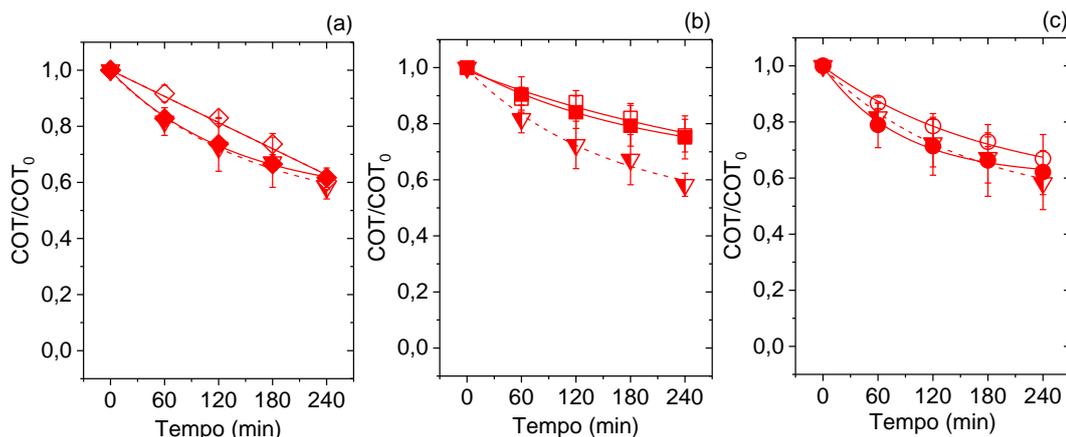


Figura 30. Efeito da adição dos sequestrantes de $O_2^{\bullet-}$ (a), HO^{\bullet} (b) e h_{BV}^+ (c) no processo FEO UV- C_{254nm} para o abatimento da concentração de COT. Soluções contendo CBZ (∇), BZQ (\diamond), CBZ+BZQ (\blacklozenge), TBA (\square), CBZ+TBA (\blacksquare), EDTA (\circ), CBZ+EDTA (\bullet). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$.

Quanto ao efeito ocasionado pela extinção de HO^{\bullet} em FEO UV- C_{254nm} (Figura 30b), percebe-se uma queda da taxa de mineralização de CBZ ao adicionar o sequestrante na solução (CBZ+TBA), sugerindo que espécies HO^{\bullet} atuaram de modo representativo no abatimento do poluente e seus subprodutos.

Ao incidir radiação UV- C_{254nm} sob a superfície de eletrodos fotoativos e promover a separação dos pares e_{BC}^- / h_{BV}^+ em FEO UV- C_{254nm} , a mineralização de COR também pode ocorrer mediante reações de oxidação direta do poluente com as h_{BV}^+ formadas no ânodo, pelos HO^{\bullet} gerados através de reações das h_{BV}^+ com moléculas de água e íons hidroxila, ou ainda pelos $O_2^{\bullet-}$ formados nas reações de e_{BC}^- com moléculas de oxigênio (ZHANG et al., 2012). No entanto, por meio dos ensaios com sequestrantes de h_{BV}^+ (Figura 30c), percebe-se que na presença de CBZ o abatimento de COT não foi inibido com o acréscimo de EDTA. Esses resultados comprovam que, através do sistema experimental proposto em FEO, a formação de fóton-EROs através de reações fotocatalíticas não foi representativa para mineralização de CBZ.

5.5. SUBPRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DE CBZ

Por meio da aplicação dos processos OE e FEO UV- C_{254nm} , a mineralização de CBZ ocorre ao longo de reações sucessivas de oxidação das ligações intramoleculares que constituem a estrutura química do poluente. A diferença entre os níveis de degradação e mineralização atingidos, ao término dos tratamentos, sugere que uma parcela da concentração de CBZ existente na solução é apenas convertida em subprodutos intermediários de

degradação. Para elucidar quais os constituintes remanescentes, nas amostras tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm}, análises de cromatografia (GC/MS-TOF, HPLC-DAD, IC) foram realizadas.

5.5.1. Compostos intermediários

Análises de GC/MS-TOF foram realizadas para identificar os subprodutos formados pela degradação de CBZ nas soluções tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm}. Ao final de 240 minutos de ensaio, oito compostos foram detectados em ambos os processos, conforme elencado na Tabela 6. Subprodutos de diferentes arranjos moleculares foram observados após os tratamentos. Entre os compostos identificados, 2-aminobenzimidazol foi o único que apresenta em sua estrutura molecular a preservação da cadeia imidazol e do anel benzênico. A formação de 2-aminobenzimidazol deriva da quebra da ligação metil carbamato do CBZ.

Estudos fundamentados na aplicação de POA (BHOI et al., 2018; DA COSTA et al., 2019), também relatam a detecção de 2-aminobenzimidazol como produto da oxidação de CBZ, e associam a formação desse subproduto à formação de HO[•] na solução. Já o estudo de MAZELLIER et al., (2002) sugere que, mediante a incidência de radiação UV-C_{254nm}, 30% da concentração de CBZ é convertida em 2-aminobenzimidazol. Portanto, a quebra da estrutura metil carbamato, com a consequente formação de 2-aminobenzimidazol, pode ter sido exercida pelas elétrons-EROs, geradas em OE e FEO, bem como pela incidência direta de radiação UV-C_{254nm}, em FEO.

O rendimento quântico para fotodegradação direta de 2-aminobenzimidazol por radiação UV-C_{254nm} é maior que o de CBZ, conforme sugere MAZELLIER et al. (2002), o que indica a suscetibilidade desse subproduto à fotodecomposição. A estrutura benzimidazol apresenta sítios ativos de carga mais abundante em átomos de carbono da cadeia heterocíclica nitrogenada (XING et al., 2012), sugerindo que a degradação de 2-aminobenzimidazol ocorre favoravelmente pela quebra da sua estrutura imidazol. Além da oxidação promovida pela radiação UV-C_{254nm}, elétrons-EROs também podem ter favorecido a quebra das ligações imidazol (XING et al., 2012; ZHONG et al., 2013).

Os compostos ácido ftálico, etilbenzeno e tolueno, detectados após aplicação de OE e de FEO UV-C_{254nm}, possuem a estrutura do anel benzênico preservada, indicando que a sua geração pode ter sido originada da degradação da cadeia imidazol. Compostos alifáticos não nitrogenados também foram detectados após a aplicação de ambos os processos, tais como

subprodutos da classe dos álcoois (2-(2-butoxi)etanol), ésteres (octanoato de etila) e alcanos de cadeia linear (decano) e ramificada (3,3-dimetilhexano).

O composto imidazol não foi identificado em nenhuma das amostras analisadas por GC/MS-TOF. Por outro lado, 1,2,4-triazol-4-amina foi detectado tanto na solução tratada por OE como por FEO UV-C_{254nm}. Os compostos imidazol e 1,2,4-triazol-4-amina apresentam estruturas moleculares similares, embora esse último possua um átomo de nitrogênio a mais em sua estrutura química, adjacente a outro átomo de nitrogênio. Compostos da classe 1,2,4-triazol podem ser formados a partir de reações entre imidatos ligados a hidrocarbonetos e hidrazinas (ZARGUIL et al., 2008), o que pode justificar a identificação de 1,2,4-triazol-4-amina nas soluções tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm}. Apesar de imidatos e hidrazinas não terem sido detectados nas análises de GC/MS-TOF, é possível que eles tenham sido formados a partir da degradação da estrutura imidazol e consumidos, antes do final dos tratamentos, na síntese de 1,2,4-triazol-4-amina.

A Tabela 7 elenca os subprodutos intermediários detectados, exclusivamente, no processo OE, e a Tabela 8 dos produtos encontrados apenas em FEO UV-C_{254nm}. Ao comparar a estrutura molecular dos subprodutos, formados nota-se que FEO UV-C_{254nm} levou a formação de uma menor diversidade de alquilbenzenos, em comparação à OE. Além disso, os alquilbenzenos detectados após tratamento por FEO UV-C_{254nm} apresentam apenas ligações metil e etil com o anel benzênico, enquanto que, por OE, foram gerados alquilbenzenos de estruturas alifáticas mais longas, com cadeias propil e butil ligadas ao anel aromático. Essa constatação sugere que a incidência de radiação UV-C_{254nm} em FEO favoreceu a quebra de ligações alifáticas dos alquilbenzenos.

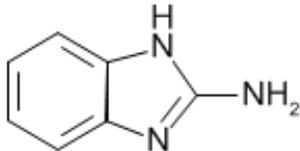
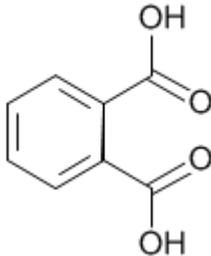
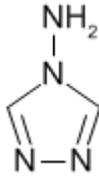
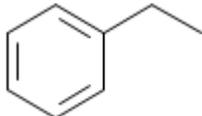
As aplicações de OE e FEO UV-C_{254nm} repercutiram, ainda, na geração de compostos intermediários cíclicos não constituídos por anel benzênico, como o carbonato de propileno e o 1,3-dioxolano-2-metanol, formados em OE, e o 2(5H)-furanona,5-(1-metiletil), gerado em FEO.

Subprodutos constituídos apenas por estruturas alifáticas também foram detectados após a OE e a FEO UV-C_{254nm}. Esses compostos podem ter sido gerados por meio da degradação da estrutura metil carbamato do CBZ, bem como pela abertura da cadeia aromática imidazol ou do próprio anel benzênico. Não foram detectados subprodutos alifáticos contendo nitrogênio, o que indica que a oxidação dos compostos heterocíclicos nitrogenados possa ter levado a dissociação direta de íons de nitrogênio. Outra hipótese

possível é que os subprodutos alifáticos nitrogenados tenham sido gerados e degradados antes do final dos tratamentos.

Após exposição à radiação UV e/ou EROs, alguns compostos são citados na literatura como produtos da degradação de CBZ, embora não tenham sido detectados no presente estudo. Em soluções contendo CBZ, a formação do composto carbometoxi-guanidina é referida após aplicação de FD (BOUDINA et al., 2003), FH (PERIYASAMY et al., 2019) e foto-fenton (DA COSTA et al., 2019). Isocianato de benzimidazol e dihidroxibenzeno também são citados como subprodutos da degradação de CBZ por foto-Fenton (DA COSTA et al., 2019) e FH (PERIYASAMY et al., 2019). Embora não detectados no presente estudo, estes subprodutos podem ter sido formados durante a aplicação de OE e FEO, porém degradados antes do término dos ensaios, ou seguido rotas distintas de degradação.

Tabela 6 Subprodutos de cadeia intermediária da degradação de CBZ detectados em ambas as soluções tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm}.

Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
12,42	2 -aminobenzimidazol	934-32-7		133,15
7,43	ácido ftálico	88-99-3		166,13
17,43	1,2,4-triazol-4-amina	584-13-4		84,08
1,71	etilbenzeno	100-41-4		106,16

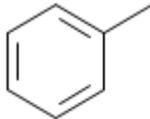
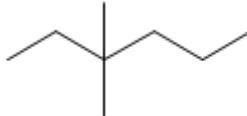
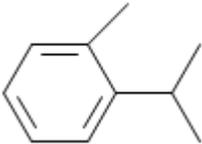
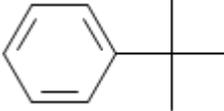
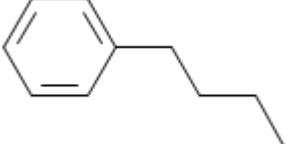
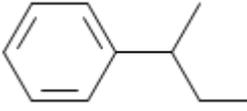
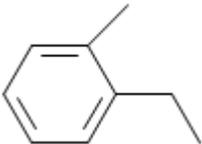
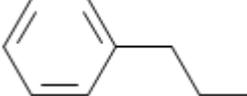
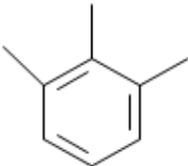
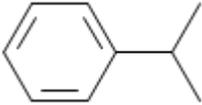
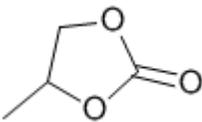
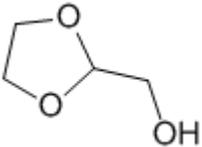
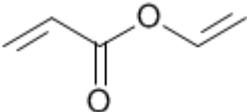
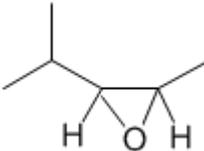
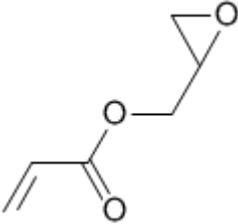
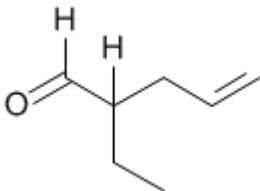
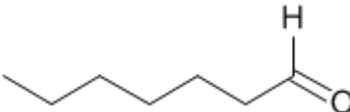
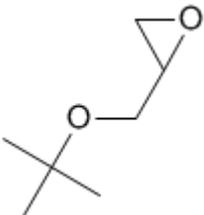
Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
1,03	tolueno	108-88-3		92,14
1,27	2,2-dimetil-butano	75-83-2		86,18
8,63	3,3-dimetilhexano	563-16-6		114,23
6,24	2-(2-butoxi)etanol	112-34-5		162,23

Tabela 7 Subprodutos de cadeia intermediária da degradação de CBZ detectados apenas na solução tratada por OE.

Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
4,44	1-isopropil-2-metilbenzeno	527-84-4		134,22
3,91	terc-butil-benzeno	98-06-6		134,22
4,87	butil-benzeno	104-51-8		134,22
4,21	1-metilpropil-benzeno	135-98-8		134,22
3,96	1-etil-2-metilbenzeno	611-14-3		120,19
3,18	propil-benzeno	103-65-1		120,19

Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
3,51	1,2,3-trimetil-benzeno	526-73-8		120,19
2,45	1-metiletil-benzeno	98-82-8		120,19
1,50	1,4-dimetil-benzeno	106-42-3		106,16
7,66	carbonato de propileno	108-32-7		102,09
9,58	1,3-dioxolano-2-metanol	5694-68-8		104,10
14,33	ácido 2-propenóico, éster etenílico	2177-18-6		98,1

Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
20,74	1,3-epoxi-4-metil-pentano	15045-60-0		100,16
10,21	ácido 2-propenóico, éster oxiranilmetílico	106-90-1		128,13
5,99	2-etil-4-pental	5204-80-8		112,17
5,42	heptanal	111-71-7		114,19
21,51	éter terc-butil glicídico	7665-72-7		130,18

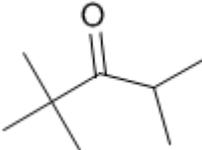
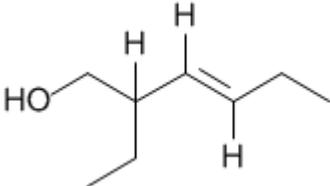
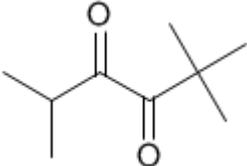
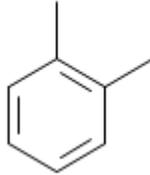
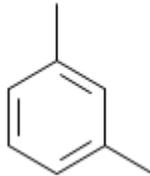
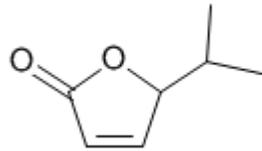
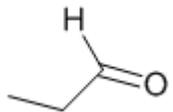
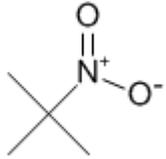
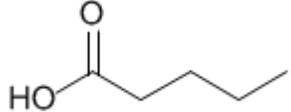
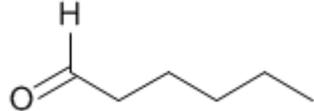
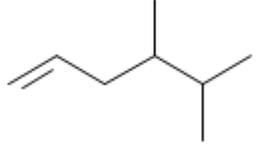
Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
5,513	2,2,4-trimetil-pentanona	5857-36-3	 <p>The structure shows a five-carbon chain with a carbonyl group at C2. C2 is substituted with two methyl groups, and C4 is substituted with one methyl group.</p>	128,21
22,68	2-etil-3-hexen-1-ol	53907-73-6	 <p>The structure shows a six-carbon chain with a hydroxyl group at C1 and a double bond between C3 and C4. C2 is substituted with an ethyl group. The double bond is in the cis configuration.</p>	128,21
10,92	2,2,5-trimetil-3,4-hexanodiona	20633-03-8	 <p>The structure shows a six-carbon chain with carbonyl groups at C3 and C4. C2 is substituted with two methyl groups, and C5 is substituted with one methyl group.</p>	156,22

Tabela 8 Subprodutos de cadeia intermediária da degradação de CBZ detectados apenas na solução tratada por FEO UV-C_{254nm}.

Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
16,76	1,2-dimetilbenzeno	95-47-6		106,16
1,49	1,3-dimetilbenzeno	108-38-3		106,16
7,58	2(5H)-furanona,5-(1-metiletil)	56767-19-2		126,15
9,41	propanal	123-38-6		58,08
5,51	2,2-dimetilpropano	463-82-1		72,15
25,42	propano,2-metoxi-2-metil	1634-04-4		88,15

Tempo de retenção (min)	Composto	CAS	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
1,28	2-metil-2-nitropropano	594-70-7		103,12
373,16	ácido pentanoico	109-52-4		102,13
11,38	hexanal	66-25-1		100,16
29,86	4,5-dimetil-1-hexano	16106-59-5		112,21

5.5.2. Ácidos carboxílicos de baixo peso molecular

Os resultados das análises de GC/MS-TOF indicam que a degradação de CBZ acarretou na formação de compostos intermediários de estrutura molecular aromática mediante a aplicação de OE e FEO UV-C_{254nm}. Nesses casos, reações promovidas por elétron-EROs podem suceder na hidroxilação e, conseqüente, abertura do anel aromático. Assim, subprodutos alifáticos tendem a ser formados, os quais podem evoluir para ácidos carboxílicos de cadeia curta (HAMMAMI et al., 2007; SIRÉS et al., 2007; BRILLAS et al., 2009).

Ácidos fórmico (1 carbono), oxálico (2 carbonos), acético (2 carbonos) e propiônico (3 carbonos), foram detectados no presente estudo, sugerindo que a degradação de CBZ atingiu estágios avançados de oxidação de modo que a mineralização poderia ser atingida em mais uma ou duas etapas subsequentes (HANNA et al., 2005). Por outro lado, a detecção de ácidos carboxílicos de cadeia maior, como o tartárico (4 carbonos) e o isovalérico (5 carbonos), indica que etapas adicionais de oxidação são necessárias para mineralizar o poluente (SERPONE et al., 2005).

No presente estudo, o pH diminuiu ao final dos ensaios por OE e FEO UV-C_{254nm} (Tabela 4, seção 5.2.4), o que também pode indicar a presença de ácidos carboxílicos remanescentes na solução após os tratamentos. Análises de HPLC-DAD foram conduzidas em amostras coletadas no decorrer dos tratamentos, o que permitiu identificar a proporção de ácidos carboxílicos de cadeia curta, formados durante a degradação do CBZ. De acordo com os resultados apresentados na Figura 31, não foi detectada a presença dos ácidos tartárico (4 carbonos) e isovalérico (5 carbonos) ao longo dos ensaios por OE e FEO UV-C_{254nm}, sugerindo que as reações de degradação não repercutiram na formação destes ácidos carboxílicos.

Em contrapartida, outros ácidos de menor cadeia carboxílica (1–3 carbonos) foram detectados no decorrer dos tratamentos. Em ambos os processos OE e FEO UV-C_{254nm} a presença de ácido oxálico (2 carbonos) foi observada em todos os intervalos de coleta de amostra. A formação de ácido oxálico pode ocorrer a partir da oxidação de grupos etil e isopropil, liberados durante reações de desalquilação, bem como pela clivagem de compostos heterocíclicos aromáticos (BORRÀS et al., 2010).

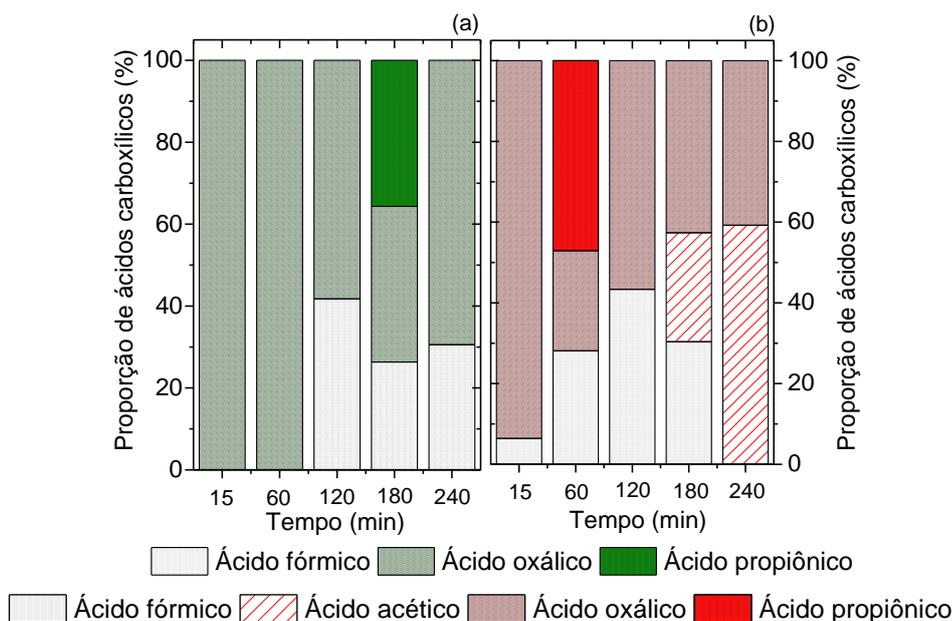


Figura 31. Proporção de ácidos carboxílicos de cadeia curta em relação ao tempo, durante a aplicação dos processos OE (a) e FEO UVC_{254nm} (b). $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$.

Concentrações remanescentes de COT, presentes em soluções aquosas tratadas por POA, podem estar relacionadas ao acúmulo de ácido oxálico nestas amostras (FRANCH et al., 2002; PIPI et al., 2014). De fato, o ácido oxálico é um dos subprodutos da degradação de compostos aromáticos que apresentam maior persistência em soluções tratadas por POA, já que ele dificilmente é oxidado por HO[•] (FRANCH et al., 2002; HANNA et al., 2005; BRILLAS et al., 2009; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2011). O acúmulo de ácido oxálico pode ocorrer desde o início de tratamentos eletroquímicos, e a sua lenta cinética de degradação limita a capacidade de mineralização completa de COR (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2011). Em processos fotoquímicos, a persistência do ácido oxálico também está relacionada à sua baixa reatividade à radiação UV (FRANCH et al., 2002; ORGE et al., 2014).

De modo contrário, o ácido fórmico foi identificado de forma eventual e em concentrações variáveis ao longo dos ensaios por OE e FEO UV-C_{254nm}. Sua formação pode ter sido oriunda da oxidação dos ácidos acético e oxálico (FRANCH et al., 2002), e de outros compostos orgânicos intermediários, como os provenientes da clivagem de anéis heterocíclicos (BORRÀS et al., 2010). As variações na detecção e na concentração de ácido fórmico ao longo dos tratamentos, podem ser explicadas pelo aumento do seu teor, após oxidação de subprodutos precursores, concomitante a diminuição, após a oxidação, e consequente mineralização do CBZ. A detecção e concentração do ácido acético e propiônico

também variaram, embora esses ácidos tenham sido formados com menor frequência, se comparados ao ácido fórmico.

5.5.3. Íons inorgânicos

A oxidação de compostos heterocíclicos nitrogenados pode levar a dissolução dos íons amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e/ou nitrito (NO_2^-) na solução aquosa (HAMMAMI et al., 2007; BRILLAS et al., 2009; BORRÀS et al., 2010). De fato, esses compostos são suscetíveis à oxidação por HO^\bullet , e podem formar íons inorgânicos a partir da hidroxilação de estruturas nitrogenadas, como acontece a partir da oxidação de cadeias triazol e imidazol ligadas ao anel benzênico (XING et al., 2012; ZHONG et al., 2013).

Os resultados apresentados na Figura 32a mostram que íons amônio foram liberados na solução durante os ensaios por OE e FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$. A detecção de nitrogênio amoniacal em sua forma iônica é coerente com o pH empregado na solução durante os ensaios oxidativos, já que em condições ácidas é favorecida a predominância de NH_4^+ , em detrimento à NH_3 .

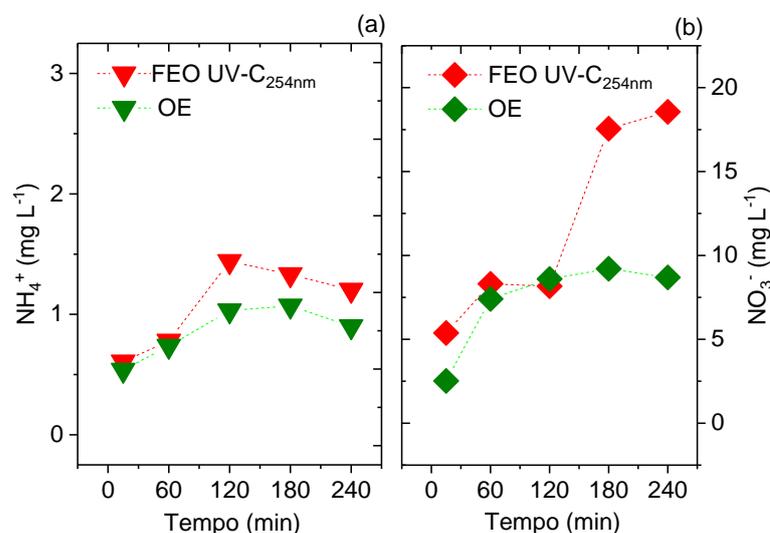


Figura 32. Concentração de íons amônio (a) e nitrato (b) em relação ao tempo, durante a aplicação dos processos OE e FEO UVC $_{254\text{nm}}$. $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $j = 3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ g.L}^{-1}$.

A concentração de NH_4^+ variou de forma sutil ao longo de ambos os tratamentos, com uma tendência de aumento até 120 minutos e após uma diminuição do seu teor. Tal variação pode ser compreendida como efeito do decréscimo desses íons na solução devido à oxidação de NH_4^+ em outras espécies nitrogenadas, entre elas NO_3^- (CHUN et al., 2001), concomitante ao acréscimo de íons amônio, a partir da degradação da cadeia metil carbamato e/ou imidazol de CBZ. Além disso, reações paralelas de redução eletroquímica de NO_3^- , podem ocorrer

durante a eletrólise, de modo que alguns compostos podem ser convertidos em íons amônio no cátodo (KIM et al., 2006).

Ao longo dos ensaios por OE e FEO UV-C_{254nm} não foi detectado NO₂⁻ em nenhuma das amostras. Já as concentrações de NO₃⁻ (Figura 32b) foram crescentes e superiores às encontradas para NH₄⁺, sugerindo que o nitrogênio foi liberado e convertido, em maior proporção, à forma de nitrato, apresentando tendência de acúmulo durante os tratamentos. Uma maior formação de NO₃⁻ a partir da oxidação de compostos orgânicos nitrogenados também foi reportada em estudos correlatos aplicando OE (BORRÀS et al., 2010) e FEO (RAMOS et al., 2020).

No presente estudo, os acréscimos mais expressivos da concentração de NO₃⁻ foram observados em 60 minutos de ensaio, para ambos os processos de oxidação aplicados, sendo que, para FEO UV-C_{254nm}, também houve um aumento destacado de NO₃⁻ aos 180 minutos de tratamento. Levando em consideração os subprodutos detectados nas análises de GC/MS-TOF, é possível deduzir que o aumento do teor de NO₃⁻, no decorrer de OE e FEO UV-C_{254nm}, pode estar associado ao desprendimento de nitrogênio: da estrutura metil carbamato, com a formação de 2-aminobenzimidazol; da estrutura imidazol, gerando ácido ftálico; e da estrutura 1,2,4-triazol-4-amina, o que pode acarretar em outros compostos cíclicos. A conversão eletroquímica de NH₄⁺ em NO₃⁻ também pode ter contribuído para o aumento da concentração de nitrato (KIM et al., 2006), porém, com menor relevância, já que os baixos teores de amônio identificados ao longo dos tratamentos, muito inferiores aos encontrados para nitrato.

O aumento da concentração de NO₃⁻ em 180 minutos de ensaio, verificado apenas nos ensaios por FEO UV-C_{254nm}, sugere que a incidência de radiação propiciou a fotodegradação de estruturas nitrogenadas do CBZ. De fato, compostos heterocíclicos nitrogenados podem ser oxidados tanto por elétron-EROs (XING et al., 2012; ZHONG et al., 2013), como por incidência direta de radiação UV-C_{254nm} (HASSELMANN et al., 1978; BURROWS et al., 2002; BECHER et al., 2019).

5.5.4. Rotas de degradação

Considerando a estrutura dos constituintes detectados pelas análises de IC, HPLC-DAD e GC-TOF/MS, foram propostas possíveis rotas de degradação do CBZ após os tratamentos por OE e FEO UV-C_{254nm}, conforme Figura 33 e Figura 34, respectivamente. Em ambos os processos, a degradação do CBZ é iniciada pela oxidação da sua estrutura alifática,

indicada pelo nº 1 nas referidas figuras, dando origem ao subproduto 2-aminobenzimidazol. Este subproduto tem abertas as ligações moleculares da cadeia imidazol para formar ácido ftálico (nº 2), liberando também NH_4^+ e NO_3^- (nº 6), ou desprendidas do anel benzênico para gerar 4H-1,2,4-triazol-4-amina (nº 3). A oxidação do ácido ftálico leva à formação de compostos aromáticos ligados a cadeias alifáticas simples (nº 4), enquanto a do 4H-1,2,4-triazol-4-amina ocasiona a dissociação do nitrogênio existente, gerando compostos intermediários cíclicos não nitrogenados (nº 5), bem como NH_4^+ e NO_3^- (nº 6). A degradação desses subprodutos (aromáticos do nº 4) segue com o rompimento das ligações do anel benzênico (nº 7) e dos demais compostos cíclicos formados (nº 8). Uma ampla diversidade de compostos alifáticos é gerada, os quais são, posteriormente, decompostos em ácidos carboxílicos de cadeia curta (nº 9). Por fim, estes ácidos carboxílicos são oxidados em gás carbônico (nº 10), água e íons inorgânicos como NH_4^+ e NO_3^- , levando, assim, à mineralização do CBZ.

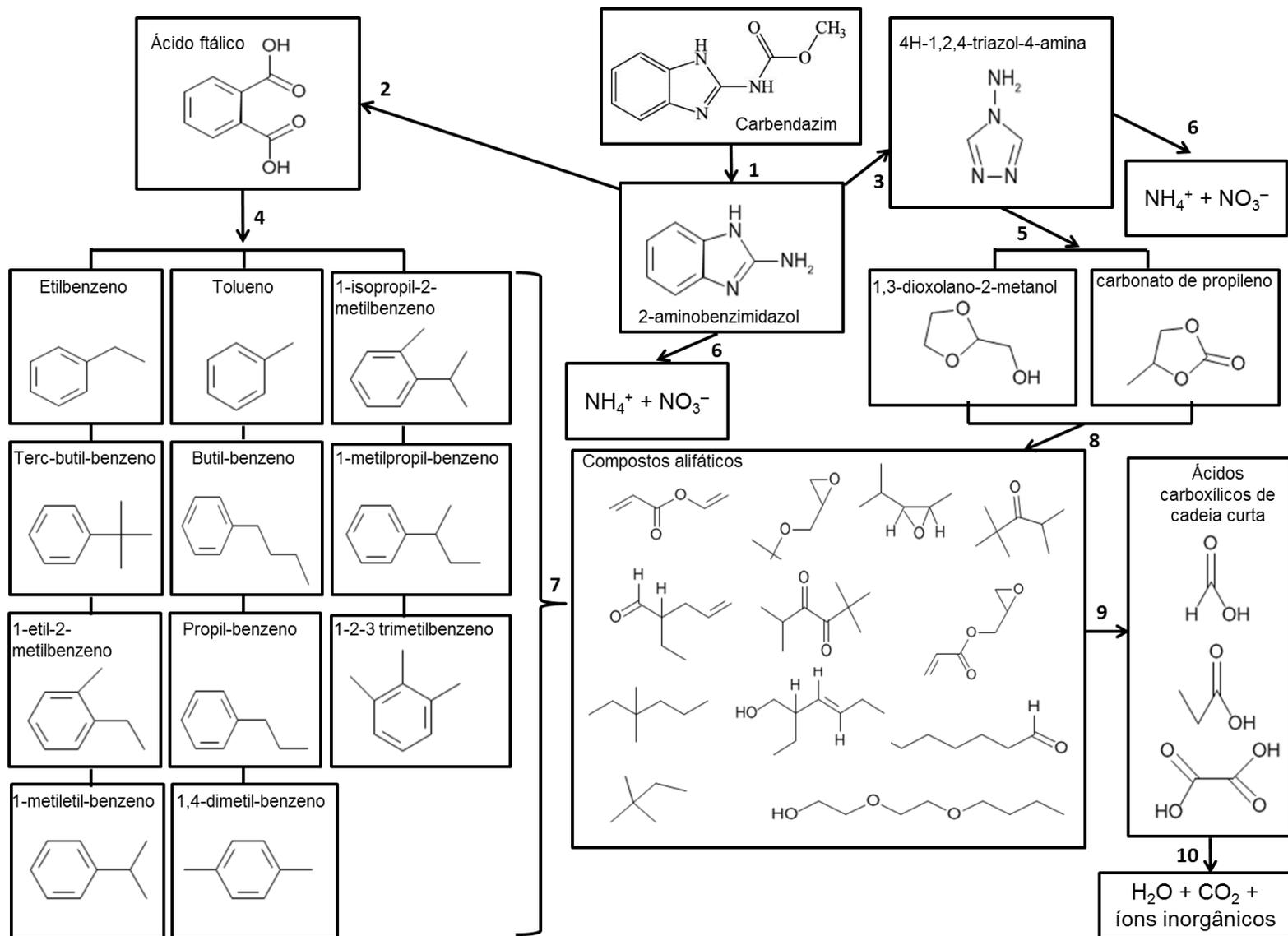


Figura 33 Possível rota de degradação de CBZ e os subprodutos detectados por GC/MS-TOF, HPLC-DAD e IC nas soluções tratadas por OE.

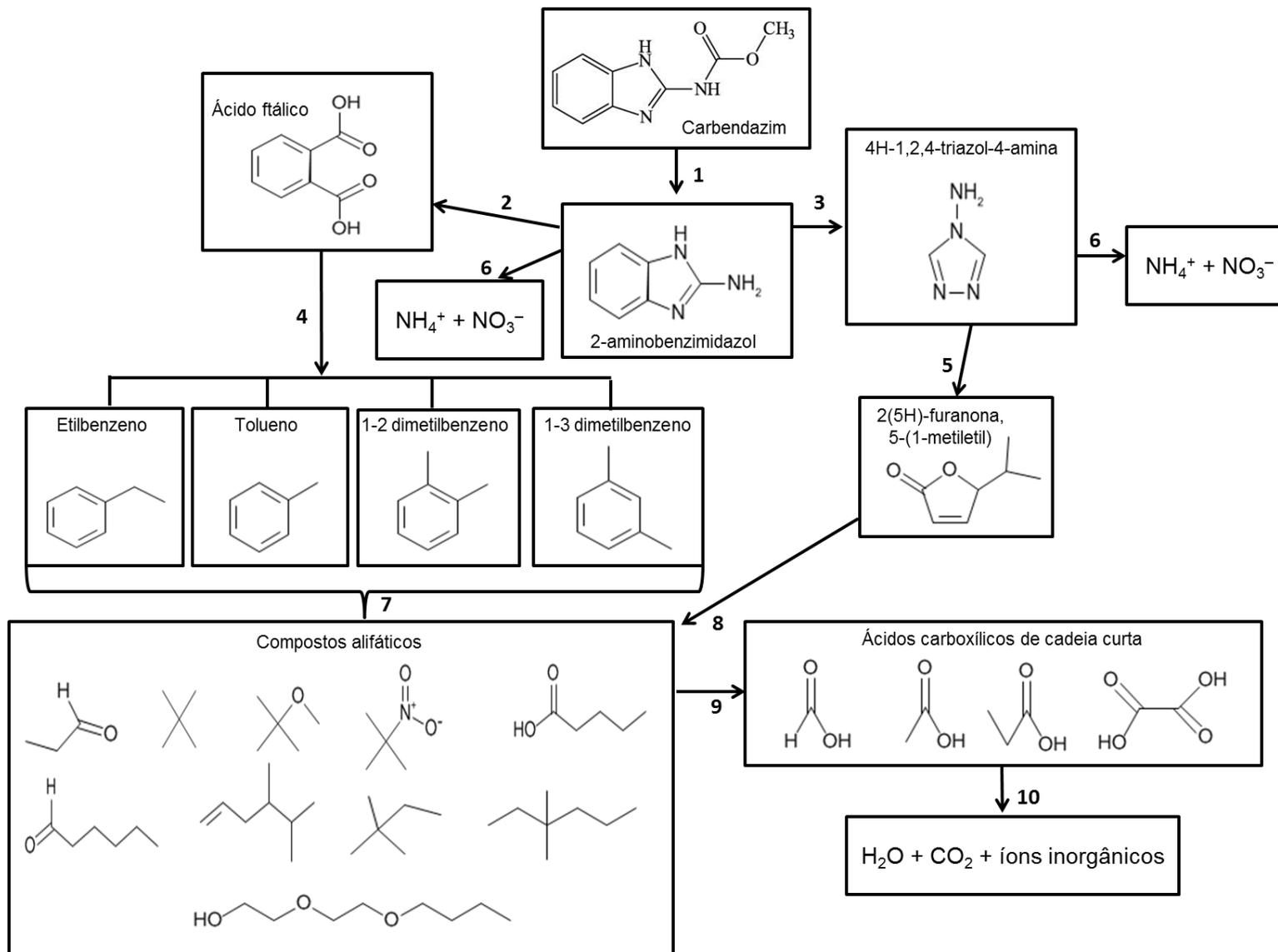


Figura 34 Possível rota de degradação de CBZ e os subprodutos detectados por GC/MS-TOF, HPLC-DAD e IC nas soluções tratadas por FEO UV-C_{254nm}.

5.6. ECOTOXICIDADE DAS AMOSTRAS

Embora tenha sido possível atingir a mineralização de uma parcela representativa de CBZ, parte da carga do poluente foi apenas convertida em subprodutos de degradação após OE e FEO UV-C_{254nm}, o que pode repercutir em manutenção ou aumento do efeito tóxico das amostras tratadas. Além disso, concentrações remanescentes de eletrólito suporte também podem acarretar em aumento da toxicidade. Portanto, após a aplicação de OE e FEO UV-C_{254nm} é imprescindível elucidar o efeito tóxico gerado pela miríade de compostos persistentes nas soluções tratadas.

5.6.1. Toxicidade manifestada por *L. sativa*

Ensaio de germinação e crescimento radicular foram conduzidos por meio da exposição de sementes de alface (*L. sativa*) às soluções bruta não tratada (BNT), tratada por FEO UV-C_{254nm} (TFEO) e tratada por OE (TOE). Para identificar e descontar a influência do eletrólito suporte na toxicidade das amostras, também foram realizados ensaios com soluções de controle salino (CS), utilizando Na₂SO₄, e de controle, contendo apenas água deionizada (CNS). Todos os ensaios de toxicidade foram desenvolvidos com soluções não diluídas, contendo 100 % de amostra, e diluídas na proporção de 50 % de amostra e 50 % de água deionizada. Após o término dos ensaios, foi avaliado o efeito tóxico ocasionado sob a germinação das sementes e sob o crescimento das raízes de *L. sativa*, conforme resultados apresentados na Tabela 9 e na Figura 35.

Tabela 9. Germinação e crescimento radicular de *Lactuca sativa* após 240 minutos de exposição às soluções de água deionizada, eletrólito suporte (Na₂SO₄, 2 e 4 g.L⁻¹), bruta (CBZ) e tratadas (OE e FEO UV-C_{254nm}).

Grupo	Germinação (%)		Crescimento radicular (cm)	
	Não diluída (100 %)	Diluída (50 %)	Não diluída (100 %)	Diluída (50 %)
Controle	100	100	2,69 ± 0,31	2,69 ± 0,31
Na ₂ SO ₄	100	100	1,40 ± 0,25	1,50 ± 0,11
CBZ	81,7 ± 7,6	88,3 ± 2,9	1,49 ± 0,08	1,87 ± 0,49
FEO UV-C _{254nm}	73,3 ± 5,8	81,7 ± 10,4	1,38 ± 0,32	1,77 ± 0,82
OE	75,0	80,0 ± 8,7	1,51 ± 0,28	1,70 ± 0,46

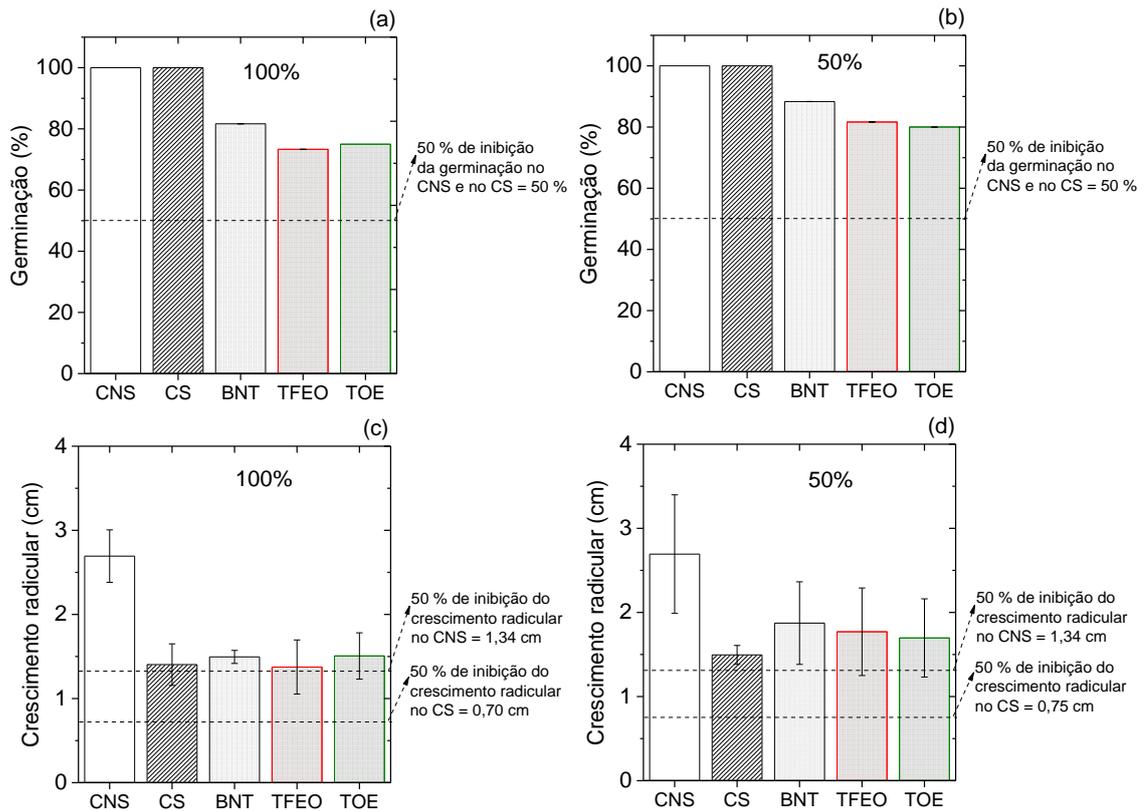


Figura 35. Germinação e crescimento radicular de *Lactuca sativa* após 240 minutos de exposição. Germinação em soluções não diluídas (a); germinação em soluções com 50 % de diluição (b); crescimento radicular em soluções puras não diluídas (c); crescimento radicular em soluções com 50 % de diluição (d). CNS = controle não salino; CS = controle salino (4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄); BNT = amostra bruta não tratada (30 mg.L⁻¹ de CBZ e 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄); TOE = amostra tratada por OE (3 mA.cm⁻², 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄); TFEO = amostra tratada por FEO UV-C_{254nm} (3 mA.cm⁻², 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄).

Em ambos os grupos de ensaio com soluções não diluídas (Figura 35a) e diluídas (Figura 35b), as sementes germinaram integralmente quando expostas às amostras CS, sugerindo que, nas condições de ensaio avaliadas, a inserção do eletrólito suporte não acarretou efeito inibitório sob a taxa germinativa de *L. sativa*.

Ao comparar a germinação das sementes no CS com as observadas nas amostras BNT, TOE e TFEO, constata-se que ocorreram sutis inibições da taxa de germinação, independente da diluição aplicada às soluções. Contudo, essas inibições foram inferiores a 50 % da germinação média observada nas soluções CNS e CS. Portanto, no que se refere ao efeito observado sob a germinação de *L. sativa*, a amostra bruta de CBZ não foi considerada tóxica, tampouco a execução dos tratamentos OE e FEO UV-C_{254nm} repercutiram em toxicidade das amostras, segundo as diretrizes da norma utilizada pra condução dos ensaios (ASTM, 2014).

Quando a toxicidade foi avaliada em relação ao desenvolvimento radicular de *L. sativa*, ao comparar os resultados das amostras controle (CNS e CS), bruta (BNT) e tratadas (TOE e TFEO), percebe-se que a salinização das amostras exerceu um efeito representativo no efeito tóxico observado, tanto para o grupo das soluções não diluídas (Figura 35c) como das soluções diluídas (Figura 35d). Portanto, o efeito inibitório do crescimento radicular identificado nas amostras tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm} pode estar, em grande parte, relacionado à presença de eletrólito suporte, e não aos subprodutos formados após os tratamentos. Apesar da inibição observada pela presença de eletrólito suporte nas amostras CS, BNT, TOE e TFEO, a redução do desenvolvimento das raízes não foi maior que 50 % do comprimento detectado no CNS.

5.6.2. Toxicidade manifestada por *A. cepa*

Ensaio de toxicidade também foram realizados utilizando *A. cepa* como organismos-teste, através dos quais foi avaliado o efeito inibitório sob o crescimento radicular das cebolas, após exposição as amostras controle (CNS e CS), brutas (BNT) e tratadas (TOE e TFEO), conforme resultados apresentados na Tabela 10 e Figura 36.

Tabela 10. Crescimento radicular de *Allium cepa* após 240 minutos de exposição às soluções de água deionizada (controle), eletrólito suporte (Na₂SO₄, 2 e 4 g.L⁻¹), bruta (CBZ) e tratadas (OE e FEO UV-C_{254nm}).

Grupo	Crescimento radicular (cm)	
	Não diluída (100 %)	Diluída (50 %)
Controle	3,53 ± 0,23	3,53 ± 0,23
Na ₂ SO ₄	1,52 ± 0,15	1,99 ± 0,32
CBZ	1,43 ± 0,16	1,97 ± 0,14
FEO UV-C _{254nm}	0,79 ± 0,07	1,77 ± 0,37
OE	0,94 ± 0,17	1,89 ± 0,15

Em uma primeira avaliação das soluções não diluídas (Figura 36a), comparando o crescimento radicular das cebolas nas amostras tratadas (TFEO = 0,79 cm; TOE = 0,94 cm) e na amostra controle não salina (CNS = 3,52 cm), é possível constatar que houve efeito tóxico sob o crescimento radicular, uma vez que o desenvolvimento das raízes nas soluções tratadas foi inferior a 50% do observado em CNS (1,76 cm).

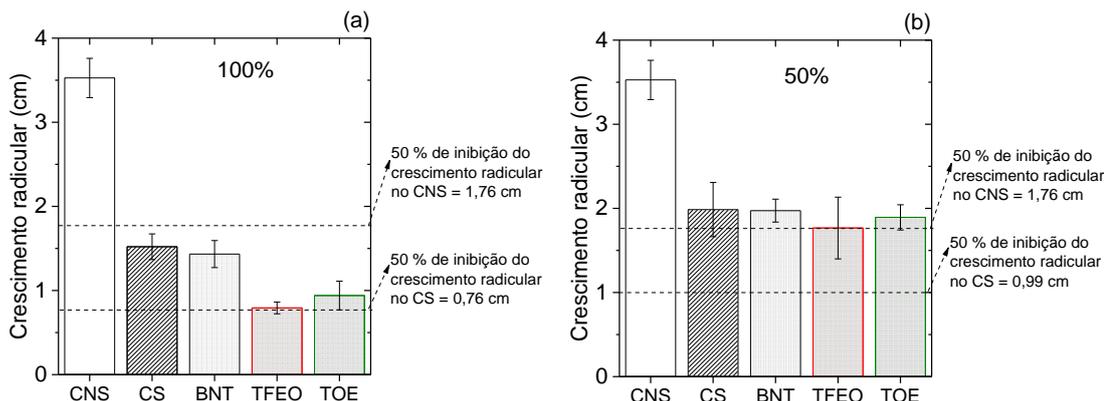


Figura 36. Crescimento radicular de *Allium cepa* após 240 minutos de exposição em soluções puras não diluídas (a); crescimento radicular em soluções com 50 % de diluição (b). CNS = controle não salino; CS = controle salino (4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄); BNT = amostra bruta não tratada (30 mg.L⁻¹ de CBZ e 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄); TOE = amostra tratada por OE (3 mA.cm⁻², 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄); TFE0 = amostra tratada por FEO UV-C_{254nm} (3 mA.cm⁻², 4 g.L⁻¹ de Na₂SO₄).

No entanto, ao comparar os resultados de crescimento radicular das amostras CNS, TOE e TFE0, com a amostra controle salina (CS = 1,52 cm), é possível concluir que a salinização da amostra exerce um efeito representativo sob a toxicidade das soluções. Assim, o efeito tóxico atribuído às amostras tratadas de CBZ pode estar em grande parte relacionado à presença de eletrólito suporte, e não dos subprodutos formados pela degradação de CBZ.

Cabe ponderar que a toxicidade do CBZ e seus subprodutos sob o desenvolvimento radicular de *A. cepa* pode estar associada à anormalidades cromossômicas induzidas pelo fungicida (SAHU et al., 1983; VERMA; SRIVASTAVA, 2018). Entretanto, os resultados obtidos no presente estudo sugerem que a inibição do crescimento das raízes das cebolas foi influenciada, principalmente, pela adição do eletrólito de suporte. Essa constatação é evidente quando são considerados os dados tanto das amostras não diluídas (Figura 36a), como das amostras diluídas (Figura 36b), os quais mostram uma diminuição notável do crescimento radicular na amostra CS, em comparação a CNS, ao passo que ocorre um desenvolvimento semelhante das raízes CS, BNT, TOE e TFE0, nas amostras diluídas.

Conforme relatado por DOROFTEI & ANTOFIE (2013), a presença de Na₂SO₄ pode causar alterações cromossômicas durante a mitose das células radiculares de *A. cepa*, que se tornam mais significativas ao longo do tempo de exposição e aumento da concentração do sal. Portanto, o uso de eletrólitos de suporte em tratamentos eletroquímicos deve ser gerenciado do ponto de vista da geração de toxicidade.

Em relação à toxicidade das amostras não diluídas contendo CBZ (Figura 36a), observou-se que o crescimento radicular teve uma inibição mais evidente nas amostras tratadas do que na amostra bruta de CBZ (BNT = 1,43 cm), embora esse efeito tenha sido inferior a 50% do comprimento da raiz na amostra bruta (0,71 cm). Nesse caso, a referida inibição está associada à formação de subprodutos durante o tratamento eletroquímico.

O estudo de DA COSTA et al. (2019), no qual bactérias luminescentes (*Aliivibrio fischeri*) foram usadas como organismo-teste, também mostrou um aumento da toxicidade durante as etapas finais de tratamentos oxidativos por FD, o qual os autores associaram à formação de 2-aminobenzimidazol. Para soluções diluídas de CBZ (Figura 36b), as amostras TOE e TFEO não diferiram da amostra BNT no desenvolvimento radicular. Portanto, considerando esses resultados, os tratamentos também não repercutiram em aumento do efeito tóxico das amostras.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho consistiu na aplicação de processos de oxidação por FD, FH, OE e FEO, utilizando fontes de radiação de baixa potência em diferentes λ , bem como fotocatalisadores suportados de TiO₂, sob diferentes condições de j e concentração de eletrólito suporte. Esses processos foram analisados quanto a degradação e mineralização do fungicida CBZ, e seus desempenhos foram comparados entre si.

Por meio do processo FD com radiação UV-C_{254nm}, a degradação do CBZ atingiu um patamar moderado (~ 35 %), enquanto por radiação UV-A_{365nm} não foi observado nenhum decaimento do CBZ. A avaliação do espectro de absorção de radiação do CBZ indicou que o poluente absorveu fótons, de forma proeminente, na faixa UV-C, de modo que, ao incidir este tipo de radiação em solução aquosa contendo CBZ, parte da radiação foi direcionada para a fotodegradação direta do poluente. No entanto, nas condições de ensaio aplicadas, não foi possível mineralizar CBZ por meio de FD, sugerindo que a incidência direta de radiação UV-C_{254nm} repercutiu na formação de subprodutos fotorresistentes.

O processo de FH ocasionou uma pequena degradação de CBZ (~ 5 %) quando radiação UV-A_{365nm} foi aplicada. Esta sutil degradação possivelmente foi exercida pela formação de fóton-EROs. Quando incidida radiação UV-C_{254nm} em FH, os valores de eficiência de degradação foram similares aos encontrados por FD (~ 35 %). Também não foi possível mineralizar CBZ por FH, independente do tipo de radiação utilizada. Estes resultados mostram que a inserção dos fotocatalisadores no sistema experimental não agregou um acréscimo expressivo na degradação de CBZ, independente do tipo de radiação aplicada, o que pode ser atribuído à baixa atividade fotocatalítica de FH devido a imobilização dos fotocatalisadores.

Os ensaios por OE e FEO mostram que, ao polarizar os eletrodos no sistema experimental, ocorreu um aumento significativo da degradação (~ 80–98 %) e da mineralização (~ 28–54 %) de CBZ, em comparação à FD e à FH. Os ensaios de voltametria cíclica mostram que este aumento de desempenho na oxidação de CBZ não esteve associado à reações de oxidação direta do poluente na superfície do ânodo, mas sim com mecanismos de oxidação mediada por elétron-EROs.

O abatimento de CBZ e COT, por OE e FEO, apresentou um decaimento exponencial ao longo do tempo, o que indicou que, as reações de oxidação foram limitadas pela

transferência de massa do poluente e de seus subprodutos até a superfície dos eletrodos, região na qual as elétrons-EROs estavam presentes.

O aumento da j em OE e FEO favoreceu a uma maior degradação e mineralização de CBZ, o que pode ser atribuído a maior geração de elétrons-EROs devido ao aumento da taxa de oxidação eletroquímica da água nesta condição. Já o acréscimo da concentração do eletrólito suporte (Na_2SO_4) não ocasionou uma notória alteração da degradação e/ou mineralização de CBZ.

A aplicação do processo FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$ propiciou um aumento da mineralização de CBZ, em comparação a OE e FEO UV- $\text{A}_{365\text{nm}}$. Essa constatação indicou que a incidência direta de radiação UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$ promoveu um efeito adicional sob a oxidação dos subprodutos formados em FEO, de modo que tanto a radiação, como as elétrons-EROs, contribuíram para mineralização de CBZ durante esse processo.

Os resultados de cinética e tempo de meia vida sugerem que os tratamentos em elevada j ($15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) propiciaram as melhores taxas de mineralização de CBZ. No entanto, ao considerar o consumo específico de energia elétrica dos processos, verificou-se que os tratamentos por OE e FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$ em baixa j ($3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) foram os mais atrativos.

Os ensaios com sequestrantes de EROs, durante os processos OE e FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$, mostraram que tanto HO^\bullet como $\text{O}_2^{\bullet-}$ atuaram de modo representativo na mineralização de CBZ. Por outro lado, o sequestro de h_{bv}^+ não mostrou um efeito notório de supressão da mineralização de CBZ no processo FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$, o que comprova a baixa atividade fotocatalítica atuante no sistema experimental.

As análises dos subprodutos da degradação do CBZ mostraram que, ao final de ambos os tratamentos por OE e FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$, foram detectados compostos de cadeia cíclica, como 2-benzimidazol, 1,2,4-triazol-4-amina, ácido ftálico e alquilbenzenos, bem como compostos de cadeia alifática, como álcoois, ésteres e alcanos. A incidência de radiação UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$ em FEO favoreceu a quebra das ligações alifáticas dos alquilbenzenos, o que repercutiu na formação de compostos de cadeias alquil mais curtas, bem como uma menor diversidade destes subprodutos, em comparação aos gerados em OE.

No decorrer dos ensaios por OE e FEO UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$ foi observada uma presença constante de ácido oxálico nas soluções aquosas, o que pode estar relacionado a uma menor suscetibilidade deste ácido carboxílico em ser oxidado por HO^\bullet e radiação UV- $\text{C}_{254\text{nm}}$. Em ambos os processos, ácidos carboxílicos de cadeia curta (1–3 carbonos) foram detectados, em

destruição de outros ácidos com cadeias carboxílicas maiores (4–5 carbonos), sugerindo que a degradação de CBZ, e de seus subprodutos, atingiu estágios avançados de oxidação.

Os íons amônio, e principalmente, nitrato, foram gerados ao longo de todos os tratamentos por OE e FEO UV-C_{254nm}, o que esteve associado à remoção do nitrogênio presente nas estruturas heterocíclicas nitrogenadas e/ou metil carbamato de CBZ. Um aumento mais proeminente da concentração de íons nitrato foi observado a partir dos 180 minutos de tratamento por FEO UV-C_{254nm}, sugerindo que a incidência de radiação contribuiu para o desprendimento do nitrogênio presente nos subprodutos nitrogenados formados.

Os ensaios de fitotoxicidade indicaram que as amostras tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm} não foram consideradas tóxicas para *L. sativa*, no que se refere aos parâmetros germinação e crescimento radicular. Por outro lado, as amostras não diluídas de ambos os tratamentos foram tóxicas para *A. cepa*, quanto ao crescimento radicular. A causa da toxicidade pode estar associada aos diferentes subprodutos gerados durante a degradação de CBZ, embora a salinidade das amostras, devido a inserção de eletrólito suporte, tenha sido o fator mais representativo para a supressão do crescimento das raízes de *A. cepa*.

7. CONCLUSÕES

- CBZ é degradado por FD quando radiação UV-C_{254nm} de baixa potência é utilizada, porém o mesmo não ocorre ao incidir radiação UV-A_{365nm}.
- Por meio da FH, ocorre apenas um pequeno acréscimo da degradação de CBZ, em comparação a FD, indicando que a inserção dos fotocatalisadores imobilizados não repercute em um aumento substancial do abatimento de CBZ mediante a geração de fóton-EROs.
- Não foi possível mineralizar CBZ mediante FD e FH, independente do tipo de radiação utilizada.
- Os níveis de degradação e mineralização de CBZ foram elevados, de forma representativa, a partir do provimento da *j* no sistema experimental, por meio da aplicação dos processos OE e FEO.
- O aumento da *j* favoreceu maior geração de elétron-EROs e, conseqüentemente, maiores índices de degradação e mineralização de CBZ foram obtidos.
- O aumento da concentração de eletrólito suporte não levou a uma alteração notória da degradação e mineralização de CBZ, indicando que o acréscimo no teor de ânions sulfato não repercutiu em elevação do sequestro de HO[•], tampouco no aumento da geração de radical sulfato e ânion persulfato.
- Os tratamentos por FEO UV-C_{254nm} propiciaram valores cinéticos maiores e tempos de meia vida menores para mineralização de CBZ, devido à maior taxa de oxidação dos subprodutos, favorecida pela incidência direta de radiação combinada com as elétron-EROs formadas pelos processos.
- A aplicação da OE e FEO UV-C_{254nm}, em baixa *j* e alta concentração de eletrólito suporte, propiciou as melhores condições de tratamento, do ponto de vista do consumo específico de energia elétrica.
- As espécies reativas HO[•] e O₂^{-•} atuaram de forma representativa na mineralização de CBZ por OE e FEO UV-C_{254nm}, enquanto a formação de h_{bv}⁺ não se mostrou influente no abatimento de COT pelo processo FEO UV-C_{254nm}.
- Entre os subprodutos formados pela degradação de CBZ por OE e FEO UV-C_{254nm}, foram detectados constituintes aromáticos, heterocíclicos nitrogenados alifáticos, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular e íons nitrogenados inorgânicos.

- As soluções tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm} exerceram efeito tóxico sob o crescimento radicular de *A. cepa*, ocasionado, principalmente, pela salinização das amostras devido a inserção do eletrólito suporte.
- Nas condições experimentais aplicadas, apenas as técnicas compostas pela via eletroquímica de geração de EROs se mostraram capazes de atingir níveis promissores de mineralização de CBZ. Contudo, a presença de compostos tóxicos remanescentes nas soluções tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm} sugere a importância do aprimoramento dos estudos dessas técnicas de tratamento.

8. TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios com fotocatalisadores de TiO₂ pulverizado, avaliando a influência do meio suporte na eficiência da fotocatalise para degradação e mineralização de CBZ.
- Avaliar a degradação dos subprodutos de CBZ de forma isolada, com o objetivo de identificar os compostos intermediários mais resistentes à oxidação.
- Realizar os ensaios de degradação em concentrações mais baixas de CBZ, como µg.L⁻¹ e ng.L⁻¹, bem como utilizando matrizes aquosas de ambientes aquáticos naturais, com o propósito de avaliar a oxidação do poluente em teores e condições similares aos encontrados na natureza.
- Realizar ensaios de biodegradação nas amostras tratadas por OE e FEO UV-C_{254nm}, com o objetivo de possibilitar a oxidação dos ácidos carboxílicos remanescentes.
- Realizar ensaios de ecotoxicidade com grupos taxonômicos diferentes, com o objetivo de avaliar o efeito gerado pela exposição às soluções tratadas de CBZ em organismos de diferentes níveis tróficos.
- Realizar ensaios de genotoxicidade com *A. cepa*.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBORNOZ, L. L. **Síntese e caracterização da solução sólida de Ti 1 - x Sn x O 2 e avaliação fotocatalítica da heterojunção tipo II na degradação de eritromicina**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 177 p., 2021.
- ABOU-ELELA, S. I. et al. Management of wastewater from the fertilizer industry. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 11, p. 45–54, 1995. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00117-5](http://dx.doi.org/10.1016/0273-1223(96)00117-5)>
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6EM00268D>>
- ALMLI, B. et al. Effects of three fungicides alone and in combination on glutathione S-transferase activity (GST) and cytochrome P-450 (CYP 1A1) in the liver and gill of brown trout (*Salmo trutta*). **Marine Environmental Research**, v. 54, n. 3–5, p. 237–240, 2002.
- AMAMA, P. B.; ITOH, K.; MURABAYASHI, M. Effect of RuO₂ deposition on the activity of TiO₂: Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in aqueous phase. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 4349–4351, 2004.
- AMARAL-SILVA, N. et al. Integration of advanced oxidation processes and activated sludge for the treatment of high refractory industrial wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 9, p. 2503–2509, 2016.
- AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2039–2045, 2009.
- ARRATE, J. A.; RODRIGUEZ, P.; MARTINEZ-MADRID, M. Effects of three chemicals on the survival and reproduction of the oligochaete worm *Enchytraeus coronatus* in chronic toxicity tests. **Pedobiologia**, v. 46, n. 2, p. 136–149, 2002.
- ASTM. Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests - E1963-09, 2014.
- AZEVEDO, D. D. A.; GERCHON, E.; DOS REIS, E. O. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 2, p. 292–299, 2004.
- BAKER, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments. **Science of the Total Environment**, v. 454–455, p. 442–456, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.043>>
- BECHER, J. B. et al. Photo-transformation of aqueous nitroguanidine and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one: Emerging munitions compounds. **Chemosphere**, v. 228, p. 418–426, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.131>>

BERLIOZ-BARBIER, A. et al. Multi-residue analysis of emerging pollutants in benthic invertebrates by modified micro-quick-easy-cheap-efficient-rugged-safe extraction and nanoliquid chromatography-nanospray-tandem mass spectrometry analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1367, p. 16–32, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.09.044>>

BHOI, Y. P. et al. Photocatalytic mineralization of carbendazim pesticide by a visible light active novel type-II Bi₂S₃/BiFeO₃ heterojunction photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 114, n. March, p. 114–119, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.06.018>>

BING-ZHI, D.; LIN, W.; NAI-YUN, G. The removal of bisphenol A by ultrafiltration. **Desalination**, v. 221, n. 1–3, p. 312–317, 2008.

BORRÀS, N. et al. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 24, p. 6613–6621, 2010.

BORTOLUZZI, E. C. et al. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 881–887, 2006.

BOTERO, W. G. et al. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2018–2022, 2009.

BOUDINA, A. et al. Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 649–655, 2003.

BOUYA, H. et al. Electrochemical oxidation of carbendazim on boron-doped diamond anode. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 1565–1572, 2014.

BRILLAS, E.; SIRE, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton ' s Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570–6631, 2009.

BRASIL. **Lei 7.802**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, 1989.

BURATINI, S. V.; BRANDELLI, A. Bioacumulação. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Eds.). **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. RiMa ed. São Carlos. p. 486, 2008.

BURROWS, H. D. et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 67, n. 2, p. 71–108, 2002.

CAMPO, J. et al. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 146–157, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.061>>

CANTON, J. H. The toxicity of benomyl, thiophanate-methyl, and BCM to four freshwater organisms. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 16, n. 2, p. 214–218, 1976.

CARAZO-ROJAS, E. et al. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 800–809, 2018.

CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 3ª ed., Oficina de Textos, 520 p., 2017.

CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T. Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p. 95–105, 2001.

COLEDAM, D. A. C. et al. Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 856–864, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.003>>

COMPARELLI, R. et al. Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substrates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, p. 81–91, 2005.

CRUZ, M. et al. Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 1013–1021, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.268>>

CUPPEN, J. G. M. et al. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. **Aquatic Toxicology**, v. 48, n. 2–3, p. 233–250, 2000.

DA COSTA, E. P. et al. Degradation of carbendazim in water via photo-Fenton in Raceway Pond Reactor: assessment of acute toxicity and transformation products. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4324–4336, 2019.

DA SILVA, S. W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 241–248, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.014>>

DA SILVA, S. W. et al. The effect of the UV photon flux on the photoelectrocatalytic degradation of endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 19237–19245, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7121-3>>

DA SILVA, S. W. **Tratamento de águas residuárias contaminadas com poluentes orgânicos emergentes utilizando processos de oxidação avançada**. 2018a. Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Universitat Politècnica de València. Tese de doutorado, 2018a.

DA SILVA, S. W. et al. The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Chemosphere** v. 210, p. 615–623, 2018b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.057>>

DA SILVA, S. W. et al. Antibiotics mineralization by electrochemical and UV-based hybrid processes: evaluation of the synergistic effect. **Environmental Technology (United Kingdom)**, p. 1–11, 2018c. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1478453>>

DA SILVA, S. W. et al. Using p-Si / BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 832, p. 112–120, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.049>>

DAAM, M. A. et al. Direct and indirect effects of the fungicide carbendazim in tropical freshwater microcosms. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 58, n. 2, p. 315–324, 2010.

DABROWSKI, J. M. et al. Runoff-related pesticide input into the lourens river, South Africa: Basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 135, n. 1–4, p. 265–283, 2002.

DE SOUZA SILVA, C. M. M. et al. Isolamento de fungos degradadores de carbendazim. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 7, p. 1255–1264, 1999.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, Â. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água. Engenharia Sanitaria e Ambiental**. 11(2) ed. 107 p., 2006.

DIAMOND, J. et al. Use of prospective and retrospective risk assessment methods that simplify chemical mixtures associated with treated domestic wastewater discharges. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, n. 3, p. 690–702, 2018.

DÍEZ, A. M.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M. New approaches on the agrochemicals degradation by UV oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, p. 1–22, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.187>>

DING, J. et al. Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes : Electrolyte influence , kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 121789, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121789>>

DOROFTEI, E.; ANTOFIE, M. M. The cyto- and genotoxic effects induced by sulphates in *Allium cepa* L. **Analele Universității din Oradea, Fascicula Biologie**, [s. l.], n. 1, p. 64–70, 2013.

DUARTE, J. L. S. et al. Electrochemical degradation of 17- α -Methyltestosterone over DSA[®] electrodes. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 142, p. 107548, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107548>>

EDWARDS, Q. A. et al. Contaminants of emerging concern in surface waters in Barbados, West Indies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 12, 2017.

EL-WAKEIL, N. E. Botanical Pesticides and Their Mode of Action. **Gesunde Pflanzen**, v. 65, n. 4, p. 125–149, 2013.

ELFIKRIE, N. et al. Occurrence of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers in Tenggi River Basin, Malaysia. **Science of the Total Environment**, v. 712, 2020.

ESCUADERO, C. J. et al. Performance of electrochemical oxidation and photocatalysis in terms of kinetics and energy consumption . New insights into the p-cresol degradation. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 117–124, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.049>>

FRANCH, M. I. et al. Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids. **Catalysis Today**, v. 76, p. 221–233, 2002.

FRONTISTIS, Z. et al. BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 10, p. 1233–1236, 2011.

GALIZZIOLI, D.; TANTARDINI, F.; TRASATTI, S. Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 4, n. 1, p. 57–67, 1974.

GARCÍA-GABALDON, M. et al. Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers Galvanostatic operation. **Separation and Purification Technology**, v. 51, p. 143–149, 2006.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2975–2984, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.017>>

GLIGOROVSKI, S. et al. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$). **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13051–13092, 2015.

GONG, H.; CHU, W. Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/CoFe₂O₄/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 197–203, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.052>>

GUZMÁN-DUQUE, F. L. et al. Relationship between anode material , supporting electrolyte and current density during electrochemical degradation of organic compounds in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 221–226, 2014.

HANSCH, C.; LEO, A.; HOEKMAN, D. **Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants**. Washington, DC, 1995.

HAMMAMI, S.; OTURAN, N.; BELLAKHAL, N. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode : Application of the experimental design methodology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 610, p. 75–84, 2007.

HANNA, K.; CHIRON, S.; OTURAN, M. A. Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. **Water Research**, v. 39, p. 2763–2773, 2005.

HASSELMANN, C. et al. Photodegradation of the imidazole ring induced by indole derivatives in oxygen-free aqueous solutions. **Photochemistry and Photobiology**, v. 27, p. 13–18, 1978.

HEBERLE, A. N. A. **Processos oxidativos avançados aplicados na degradação do retardante de chama 2,4,6-tribromofenol**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

HEBERLE, A. N. A. et al. Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation. **Journal of Catalysis**, v. 351, p. 136–145, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.011>>

HENEBERG, P.; SVOBODA, J.; PECH, P. Benzimidazole fungicides are detrimental to common farmland ants. **Biological Conservation**, v. 221, n. December 2017, p. 114–117, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biocon.2018.03.004>>

HERNANDEZ-ALONSO, M. D. et al. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 1231–1257, 2009.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 11, p. 4290–4299, 2005.

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. **Engineering Issue In-Situ Chemical Oxidation**. Cincinnati, OH, 2007. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=156513>.

HUSSAIN, S. et al. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti /Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode: Mechanistic and kinetic features of the process. **Journal of Environmental Management**, v. 201, p. 153–162, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.043>>

IBAMA. **Boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil - Boletim de 2019**. Brasília, 2021. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>.

INIESTA, J. et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3573–3578, 2001.

JELIC, A. et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1165–1176, 2011.

JIANG, J. et al. Embryonic exposure to carbendazim induces the transcription of genes related to apoptosis, immunotoxicity and endocrine disruption in zebrafish (*Danio rerio*). **Fish and Shellfish Immunology**, v. 41, n. 2, p. 493–500, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fsi.2014.09.037>>

JING, L. et al. Effects of surface-modification with Bi₂O₃ on the thermal stability and photoinduced charge property of nanocrystalline anatase TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 3, p. 657–663, 2009.

KANRAR, B.; BHATTACHARYYA, A. Photolysis of the herbicide bispyribac sodium in aqueous medium under the influence of UV and sunlight in presence or absence of sensitizers. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 44, n. 8, p. 788–797, 2009.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 7–16, 2009.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>>

KATSUMATA, H. et al. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 171, n. 1–3, p. 1081–1087, 2009.

KAUR, T.; TOOR, A. P.; WANCHOO, R. K. Parametric study on degradation of fungicide carbendazim in dilute aqueous solutions using nano TiO₂. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 1, p. 122–131, 2014.

KAUR, T. et al. Utilization of solar energy for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO₂. **Solar Energy**, v. 125, p. 65–76, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.12.001>>

KHAN, A. et al. Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 169–174, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.001>>

KIM, K. et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. **Water Research**, v. 40, p. 1431–1441, 2006.

KÖCK-SCHULMEYER, M. et al. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. **Science of the Total Environment**, v. 458–460, p. 466–476, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010>>

KOVACIC, M. et al. UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 15, p. 14908–14917, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6580-x>>

KUMAR, S. et al. Synergetic effect of MoS₂-RGO doping to enhance the photocatalytic performance of ZnO nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 5185–5197, 2016.

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

LE, T. X. H. et al. Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media. **Chemosphere**, v. 172, p. 1–9, 2017.

LHOMME, L.; BROSILLON, S.; WOLBERT, D. Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole, in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 188, n. 1, p. 34–42, 2007.

LI, B.; ZHANG, T. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. **Chemosphere**, [s. l.], v. 83, n. 9, p. 1284–1289, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.002>>

LI, C. et al. Process design of high-concentration benzimidazole wastewater treatment based on the molecular structure of contaminants. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 1007–1016, 2018.

LI, Y.; LIU, Z. Particle Size, Shape and Activity for Photocatalysis on Titania Anatase Nanoparticles in Aqueous Surroundings. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 15743–15752, 2011.

LITTER, M. I.; CANDAL, R. J.; MEICHTRY, J. M. (eds.). **Advanced Oxidation Technologies - Sustainable Solutions for Environmental Treatments**. 350 p., 2013.

LÓPEZ-PACHECO, I. Y. et al. Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. **Science of the Total Environment**, v. 690, p. 1068–1088, 2019.

MACBEAN, C. **The Pesticide Manual**. Alton, UK, 2010.

MACHADO, R. M. et al. Assessment of the toxicity of wastewater from the metalworking industry treated using a conventional physico-chemical process. **Environmental Monitoring and Assessment**, 188:373, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5361-9>>

MALATO, S. et al. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 25, n. 1, p. 31–38, 2000.

MALIYEKKAL, S. M. et al. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. **Small**, v. 9, n. 2, p. 273–283, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 13362–13407, 2015.

MASCOLO, G. et al. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 130–137, 2007.

MATHON, B. et al. A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. **Science of the Total Environment**, v. 551–552, p. 712–724, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.009>>

MAZELLIER, P.; LEROY, É.; LEGUBE, B. Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous-solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 153, n. 1–3, p. 221–227, 2002.

MEHTA, R. et al. Removal of substituted phenyl urea pesticides by reverse osmosis membranes: Laboratory scale study for field water application. **Desalination**, v. 358, p. 69–75, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.019>>

MEIJIDE, J. et al. Comprehensive solution for acetamiprid degradation: Combined electro-Fenton and adsorption process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, n. March 2017, p. 446–454, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.012>>

MEIJIDE, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. Á. Heterogeneous electro-Fenton catalyst for 1-butylpyridinium chloride degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 4, p. 3145–3156, 2019.

MEREL, S. et al. Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 512–521, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.040>>

METCALF & EDDY Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4th edition Mc Graw Hill. 2003.

MIJANGOS, L. et al. Occurrence of emerging pollutants in estuaries of the Basque Country: Analysis of sources and distribution, and assessment of the environmental risk. **Water Research**, v. 147, p. 152–163, 2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria GM/MS n.º 888. Brasil. 2017.

MONTAGNER, C. C. et al. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668–6677, 2014.

MORASCH, B. et al. Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, n. 8, p. 1658–1668, 2010.

MOUSSAVI, G. et al. Comparing the efficacy of UVC, UVC/ZnO and VUV processes for oxidation of organophosphate pesticides in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 290, n. 1, p. 86–93, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.06.010>>

MOZETO, A. A. .; ZAGATTO, P. A. Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações. In: BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A. (Eds.). **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. RiMa ed. São Carlos. p. 486, 2009.

MUNEER, M. et al. Titanium-dioxide-mediated photocatalysis reaction of three selected pesticide derivatives. **Research on Chemical Intermediates**, v. 30, n. 6, p. 663–672, 2004.

MUSBAH, I. et al. Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment. **Desalination**, v. 313, n. 15, p. 51–56, 2013.

MUTOU, Y. et al. Chemical change of chlorinated bisphenol A by ultraviolet irradiation and cytotoxicity of their products on Jurkat cells. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 21, n. 3, p. 283–289, 2006.

OECD. Test n.º 241: The Larval Amphibian Growth and Development Assay (LAGDA). **OECD iLibrary**, v. 227, p. 1–19, 2003. Disponível em: <http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-241-the-larval-amphibian-growth-and-development-assay-lagda_9789264242340-en>

O'NEIL, M. J. **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013.

OECD. Test No. 241: The Larval Amphibian Growth and Development Assay (LAGDA). **OECD iLibrary**, [s. l.], v. 227, n. September, p. 1–19, 2003. Disponível em: <http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-241-the-larval-amphibian-growth-and-development-assay-lagda_9789264242340-en>

ORGE, C. A.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R. Removal of oxalic acid, oxamic acid and aniline by a combined photolysis and ozonation process. **Environmental Technology**, v. 36, n. 9, p. 1075–1083, 2014.

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

OUYANG, W. et al. Temporal-spatial patterns of three types of pesticide loadings in a middle-high latitude agricultural watershed. **Water Research**, v. 122, p. 377–386, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.023>>

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.

PANIZZA, M. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. In: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. (Eds.). **Electrochemistry for the Environment**. Springer Science and Business Media, p. 25–54, 2010.

PAREJA, L. et al. Photolytic and photocatalytic degradation of quinclorac in ultrapure and paddy field water: Identification of transformation products and pathways. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p. 838–844, 2012.

PARK, J. H. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1-[(butylamino)carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural wastewater: Comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 480–485, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.018>>

- PASSEPORT, E. et al. Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 1669–1676, 2011.
- PEITER, A. et al. System Development for Concomitant Degradation of Pesticides and Power Generation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 3, 2017.
- PELEGRINI, R. et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83–90, 1999.
- PELEGRINI, R. T. et al. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: Process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft mill effluent. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 13, p. 2849–2853, 2001.
- PEREIRA, A. R. **Remoção de carbendazim de água por processo de clarificação acoplado à adsorção ou cloração**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, 2018.
- PÉREZ, G. et al. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. **Water Research**, v. 44, n. 9, p. 2763–2772, 2010.
- PERIYASAMY, S. et al. Structural Insights on 2D Gadolinium Tungstate Nanoflake: A Promising Electrocatalyst for Sensor and Photocatalyst for the Degradation of Postharvest Fungicide (Carbendazim). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 40, p. 37172–37183, 2019.
- PHILIPPI JR., A.; ROMÉRO, M. de A.; BRUNA, G. C. (eds.). **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri, Manole, 2004.
- PIPI, A. R. F. et al. Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron. **Chemosphere**, v. 109, p. 49–55, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.006>>
- PLATTNER, J. et al. Removal of selected pesticides from groundwater by membrane distillation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 21, p. 20336–20347, 2018.
- QUAN, X. et al. Synergetic degradation of 2, 4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 34, p. 73–79, 2004.
- RABINDRANATHAN, S.; DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, n. 2–3, p. 217–229, 2003.
- RAJESWARI, R.; KANMANI, S. Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters. **Desalination and Water Treatment**, v. 19, n. 1–3, p. 301–306, 2010.
- RAMOS, L. F. et al. Mineralization of erythromycin by UV-based and electro-oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101039, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101039>>

REDDY, P. V. L.; KIM, K. H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 325–335, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>>

REICHENBERGER, S. et al. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. **Science of the Total Environment**, v. 384, n. 1–3, p. 1–35, 2007.

RICO, A. et al. Effects of malathion and carbendazim on Amazonian freshwater organisms: Comparison of tropical and temperate species sensitivity distributions. **Ecotoxicology**, v. 20, n. 4, p. 625–634, 2011.

RUBÍ-JUÁREZ, H. et al. Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. **Separation and Purification Technology**, v. 167, p. 127–135, 2016.

SAHU, R. K.; BEHERA, B. N.; SHARMA, C. B. S. R. Cytogenetic effects from agricultural chemicals—V. Clastogenic effects of some benzimidazole fungicides on root meristems. **Environmental and Experimental Botany**, v. 23, n. 1, p. 79–83, 1983.

SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 269–276, 2008.

SALAZAR, C. et al. Abatement of the fluorinated antidepressant fluoxetine (Prozac) and its reaction by-products by electrochemical advanced methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 189–198, 2017.

SANDIN, M. et al. Spatial and temporal patterns of pesticide concentrations in streamflow, drainage and runoff in a small Swedish agricultural catchment. **Science of the Total Environment**, v. 610–611, p. 623–634, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.068>>

SASAGAWA, S. et al. DNA damage response is involved in the developmental toxicity of mebendazole in zebrafish retina. **Frontiers in Pharmacology**, v. 7, n. MAR, p. 1–11, 2016.

SERPONE, N. et al. Photocatalyzed oxidation and mineralization of C1–C5 linear aliphatic acids in UV-irradiated aqueous titania dispersions—kinetics, identification of intermediates and quantum yields. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 169, n. 3, p. 235–251, 2005.

SHARMA, H. et al. Organochlorine pesticides dieldrin and lindane induce cooperative toxicity in dopaminergic neurons: Role of oxidative stress. **NeuroToxicology**, v. 31, n. 2, p. 215–222, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.neuro.2009.12.007>>

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Inorganic Chemistry**, OUP Oxford, 5th. ed., 864 p., 2009.

SINGER, H. et al. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 10, p. 3054–3064, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.013>>

- SINGH, A. et al. Catalyst-coated cement beads for the degradation and mineralization of fungicide carbendazim using laboratory and pilot-scale reactor: catalyst stability analysis. **Environmental Technology**, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1302000>>
- SIRÉS, I. et al. Catalytic behavior of the Fe³⁺ / Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 382–394, 2007.
- SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>>
- STAMATIS, N.; HELA, D.; KONSTANTINOI, I. Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 175, n. 1–3, p. 829–835, 2010.
- SILVA, A. R. R. et al. Ecotoxicity and genotoxicity of a binary combination of triclosan and carbendazim to *Daphnia magna*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 115, p. 279–290, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.02.022>>
- SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>>
- SLIJKERMAN, D. M. E. et al. Assessing structural and functional plankton responses to carbendazim toxicity. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 455–462, 2004.
- SOCHA, A. et al. Electrochemical and photoelectrochemical degradation of direct dyes. **Coloration Technology**, v. 122, p. 207–212, 2006.
- SOCHA, A. et al. Electrochemical and photoelectrochemical treatment of C.I. Acid Violet 1. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 390–393, 2007.
- ŠOJÍČ, D. et al. Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. **Journal of Hydrology**, [s. l.], v. 472–473, p. 314–327, 2012.
- SONNTAG, J. Von et al. Photohydroxylation of 1,4-Benzoquinone in Aqueous Solution Revisited. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 440–451, 2004.
- STAMATIS, N.; HELA, D.; KONSTANTINOI, I. Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 829–835, 2010.
- TAMER, E. et al. Sequential UV-biological degradation of chlorophenols. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 277–284, 2006.

TOPAZ, T. et al. Pesticide load dynamics during stormwater flow events in Mediterranean coastal streams: Alexander stream case study. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 168–177, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.213>>

TOPKAYA, E. et al. Pure ZnO and composite ZnO/TiO₂ catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 6–11, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.022>>

TRAN, N. H. et al. Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and groundwater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 6, p. 4727–4740, 2014.

USEPA. **TSCA Chemical Substance Inventory**. United States Environmental Protection Agency, 2022. Disponível em: <<https://www.epa.gov/tsca-inventory>>.

VAN DEN BRINK, P. J. et al. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions. **Aquatic Toxicology**, v. 48, n. 2–3, p. 251–264, 2000.

VAN GESTEL, C. A. M. et al. Comparison of sublethal and lethal criteria for nine different chemicals in standardized toxicity tests using the earthworm *Eisenia andrei*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 23, n. 2, p. 206–220, 1992.

VELA, N. et al. Photocatalytic mitigation of triazinone herbicide residues using titanium dioxide in slurry photoreactor. **Catalysis Today**, v. 252, p. 70–77, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.011>>

VERLICCHI, P. et al. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, v. 389, n. 3–4, p. 416–428, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>>

VERMA, S.; SRIVASTAVA, A. Cyto-genotoxic consequences of carbendazim treatment monitored by cytogenetical analysis using *Allium* root tip bioassay. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 4, p. 1–10, 2018.

VILAR, V. J. P. et al. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4599–4613, 2012.

XIAO, Z.; WANG, M.; LU, J. R. **Degradation of fungicide carbendazim in aqueous solution by sonolytic ozonation**. In: INT. CONF. REMOTE SENSING, ENVIRON. TRANSP. ENG. RSETE 2011 - PROC. 8166–8169, 2011.

XIAOLI, Y.; HUIXIANG, S.; DAHUI, W. Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol Using a TiO₂/Ni Thin-film Electrode. **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 20, p. 679–684, 2003.

XING, X. et al. Electrochemical oxidation of nitrogen-heterocyclic compounds at boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 86, n. 4, p. 368–375, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.020>>

XU, C. et al. Occurrence, impact variables and potential risk of PPCPs and pesticides in a drinking water reservoir and related drinking water treatment plants in the Yangtze Estuary. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 20, n. 7, p. 1030–1045, 2018.

YARI, K. et al. A comparative study for the removal of imidacloprid insecticide from water by chemical-less UVC, UVC/TiO₂ and UVC/ZnO processes. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 337–351, 2019.

ZARGUIL, A. et al. Easy access to triazoles, triazolopyrimidines, benzimidazoles and imidazoles from imidates. **Tetrahedron Letters**, v. 49, p. 5883–5886, 2008.

ZHANG, X.; LUO, Y.; GOH, K. S. Modeling spray drift and runoff-related inputs of pesticides to receiving water. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 48–58, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.032>>

ZHANG, Y. et al. Chemosphere Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes : An overview. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p. 145–154, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.020>>

ZHONG, C. et al. Electrochemical degradation of tricyclazole in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 705, p. 68–74, 2013.

ZHOU, B. et al. Theory-Driven Heterojunction Photocatalyst Design with Continuously Adjustable Band Gap Materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 28065–28074, 2018.

ZHOU, D. et al. Solar Energy Materials & Solar Cells In-situ construction of all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄ / TiO₂ nanotube arrays photocatalyst with enhanced visible-light-induced properties. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 157, p. 399–405, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.007>>

ZHOU, S. et al. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters. **Environment International**, v. 128, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034>>

ZOUBOULIS, A.; TRASKAS, G.; SAMARAS, P. Comparison of single and dual media filtration in a full-scale drinking water treatment plant. **Desalination**, v. 213, n. 1–3, p. 334–342, 2007.