

## 673 – REMOÇÃO DO FUNGICIDA CARBENDAZIM POR CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO DE CASCA DE COCO

### Ian Rocha de Almeida<sup>(1)</sup>

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Doutorando em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela UFRGS. Professor Substituto do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA).

### Antônio Domingues Benetti<sup>(2)</sup>

Engenheiro Civil pela UFRGS. Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela UFRGS. Doutor em Civil and Environmental Engineering - Cornell University. Professor Titular no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS.

### Salatiel Wohlmuth da Silva<sup>(3)</sup>

Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS). Mestre e Doutor em Engenharia, área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da UFRGS. Doctor in Ingeniería y Producción Industrial (Ingeniería electroquímica y corrosión) - Universitat Politècnica de València/Espanha. Professor no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS.

### Fabiane Bernardi de Souza<sup>(4)</sup>

Engenheira Ambiental pela UFRGS. Mestranda em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela UFRGS.

### Lígia Conceição Tavares<sup>(5)</sup>

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Doutoranda em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela UFRGS.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Bento Gonçalves, 9500 - Agronomia – Porto Alegre - MG - CEP: 91501-970- Brasil - Tel: (51) 3308-6663- e-mail: [ian.almeida@ufrgs.br](mailto:ian.almeida@ufrgs.br)

## RESUMO

O extenso uso de defensivos agrícolas tem introduzido ao meio ambiente uma nova classe de contaminantes resistentes aos sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto. Assim, tecnologia alternativas devem ser empregadas para a remoção destes, porém nem sempre elas são acessíveis financeiramente. Um possível tratamento eficiente e de baixo custo seria o emprego de carvão ativado. Portanto, neste estudo buscou-se avaliar a remoção do contaminante Carbendazim (CBZ), que é um fungicida legalizado e amplamente utilizado no Brasil, através do emprego de carvão ativado de casca de coco pulverizado. Para isso, efetuou-se ensaios laboratoriais de remoção de Carbendazim em solução aquosa utilizando diferentes temperaturas e massas de carvão ativado pulverizado (CAP) durante um tempo de contato de 3 horas. Após esse período, as amostras foram centrifugadas a fim de separar a fase líquida da sólida (CAP). As soluções remanescentes passaram por análises de pH, turbidez, cor e Sólidos Dissolvidos Totais, de acordo com metodologias estabelecidas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, e a concentração de CBZ foi determinada através do uso de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Os resultados mostraram que o aumento da temperatura não favoreceu a remoção de CBZ, ao contrário da massa de CAP. A melhor eficiência de remoção foi obtida a temperatura de 25°C e massa de 10 mg de CAP.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão Ativado Pulverizado, Carbendazim, Adsorção, Coagulante Adequado, Auxiliares de Floculação.

## INTRODUÇÃO

O Brasil atualmente é o país que mais consome agrotóxicos no mundo, e isso se deve à grande importância da exportação de insumos agrícolas para a sua economia bem como à vasta área de cultivo (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (2010), o consumo de agrotóxicos e fertilizantes é a segunda maior causa de contaminação das águas no Brasil, ficando atrás somente do despejo de esgoto doméstico.

O Carbendazim (CBZ) é um fungicida sistêmico cuja aplicação é autorizada no Brasil para as culturas de algodão, arroz, citros, feijão, maçã, milho, soja e trigo (RAMA, 2013). O CBZ é eficiente contra uma variedade de doenças fúngicas nessas culturas, causadas pelos fungos *Ascomycetos spp.*, *Basidiomycetos* e *Deuteromycetos spp* (COUTINHO; GALLI; MAZO, 2007). Atualmente o fungicida é avaliado como “Moderadamente tóxico” pela ANVISA.

As evidências analisadas mostraram que o composto apresenta potencial carcinogênico, tóxico-reprodutivo e alterações hormonais. Em janeiro de 2020, a ANVISA iniciou o processo de reavaliação toxicológica do composto e até o momento da finalização do presente trabalho não foram publicados os resultados desse procedimento (ANVISA, 2020). Pereira (2018) aponta que o CBZ foi identificado em mananciais de abastecimento de água de todos os estados das Regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do país, além dos estados do Tocantins, Paraíba e Sergipe. Em alguns desses estados foram encontradas concentrações acima do limite permitido pela Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde.

O interesse no estudo dos contaminantes emergentes nos corpos hídricos tem crescido ao longo dos anos, uma vez que o tratamento convencional de água não considera a remoção desses compostos e ainda há uma carência mundial na regulação da emissão destes (HALLÉ; HUCK; PELDSZUS, 2015). Com o intuito de mitigar os impactos da exposição de organismos às concentrações de contaminantes emergentes consideradas tóxicas, diversos estudos testaram tecnologias alternativas de tratamento para a remoção destes compostos. Dentre as técnicas apresentadas, o processo de adsorção em carvão ativado é amplamente estudado, apresentando baixo custo de aplicação e manutenção (CRITTENDEN *et al.*, 1987).

O uso de Carvão Ativado Pulverizado (CAP) visa principalmente a remoção de gosto e odor da água de abastecimento, bem como remover baixas concentrações de pesticidas e outros contaminantes de preocupação emergente como fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, dentre outros. A praticidade no uso deste tipo de carvão ativado se dá na possibilidade de aplicação em períodos sazonais (geralmente quando há floração de algas no reservatório de água bruta), bem como o mesmo pode ser adicionado em pontos diferentes do tratamento de água (CRITTENDEN, 2012).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo principal, avaliar a remoção do fungicida CBZ através da adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) de casca de coco. Em termos mais específicos, visa-se compreender a influência da massa de CAP empregada, bem como, a temperatura dos ensaios para um tempo de operação de 3h, além de identificar qual a isoterma que melhor se adequa à adsorção do agrotóxico através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

O trabalho também monitorou os parâmetros turbidez, cor, pH, e sólidos dissolvidos totais com o intuito de se verificar uma possível correlação dos seus valores medidos com essas variáveis com as concentrações identificadas do agrotóxico CBZ.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O Carvão ativado granular utilizado possui as especificações dispostas no Quadro 1.

**Quadro 1 - Especificações do carvão ativado. Fonte: Indústrias Químicas Carbomafra, (2018).**

Aspecto	Grãos pretos inodoros, livres de materiais estranhos
Número de Iodo (MG I 2 /G C.A., AWWA B 600/78)	850-950
Cinzas (%), ASTM D 2866/83)	Máx. 10
Umidade (%), ASTM D 2867/70)	Máx. 10
Densidade Aparente (G/CM 3, ASTM D 2854/70)	0,45 – 0,55
Granulometria (Nominal, mesh, ASTM D 2862/70)	6x10 – 6x12 - 8x16 - 12x25 - 8X30 - 12x40 – 20x50
Dureza (%), ASTM D 3802/79)	Min. 90

Para o processo de pulverização do carvão ativado foi utilizado um moedor manual, e foi considerado carvão ativado pulverizado (CAP) todo o material que passou pela peneira de abertura de 0,1 mm, limiar entre carvão ativado granular e pulverizado segundo Hendrics (2011).

As soluções sintéticas foram elaboradas com água deionizada acrescida do fungicida, em que as concentrações iniciais empregadas foram em torno de 2,4 mg/L em pH neutro. Para atingir essa concentração inicial, confeccionou-se uma solução de trabalho de 5L de solução de CBZ com concentração de 10 mg/L, onde em cada amostra realizada nos ensaios foram diluídos 30 mL da solução de trabalho em 100 mL de água deionizada. O carbendazim utilizado é da Sigma-Aldrich com 97% de pureza, e foi analisado com o Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE - HPLC), em um equipamento (LC20A, Shimadzu) equipado com um detector de arranjo de diodos (DAD, SPD-20AV) e amostrador automático (SIL-20A).

Os ensaios de adsorção ocorreram em um *Shaker* Banho Dubnoff da modelo TE-053 visando manter o meio em agitação a uma temperatura constante. Foram realizados 3 ensaios, denominados Ensaios 1, 2 e 3 a temperaturas 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente, e cada um deles obteve 8 amostras com massas de CAP distintas (0 mg ;0,2 mg; 0,5 mg; 1,0 mg; 1,5 mg; 2,0 mg; 5,0 mg e 10,0 mg) durante um tempo de agitação de 3h, totalizando 24 amostras. Após os ensaios, as amostras eram submetidas à centrifugação para remoção do CAP, à uma rotação de cerca de 4.000 RPM por 10 minutos.

As análises de turbidez, cor, pH e sólidos dissolvidos totais (STD) seguiram o método descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998). Apesar de as análises serem realizadas com água deionizada, durante os ensaios foi observado que a inserção de carvão ativado em pó conferia turbidez à amostra. Devido a isso, optou-se pelas análises de turbidez, cor e SDT.

As análises de correlação foram realizadas *software R* versão 4.0.4 e a obtenção da isoterma que melhor se ajustasse à adsorção do CBZ no CAP foi obtida através de gráficos com linhas de tendência elaborados através da forma linearizada das isotermas de Langmuir e Freundlich no *software Microsoft Office Excel* 2019:

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente visou-se realizar os ensaios com a concentração inicial de 3 mg/L de CBZ. Contudo ao serem analisadas, as amostras sem CAP apresentaram concentração de fungicida em torno de 2,4 e 2,5 mg/L. Essa diferença pode ser devido à transformação da molécula de CBZ em outros polímeros que são lidos em outros comprimentos de onda que não foram utilizados. Essa transformação de parte da solução em polímeros pode ter ocorrido devido à mudança de pH da solução que antes estava em meio ácido durante elaboração da solução de trabalho para o pH neutro, usado nos ensaios, ou devido às mudanças de temperatura visto que a solução de trabalho ficou armazenada em um freezer. Devido a isso, os cálculos consideraram a concentração inicial de 2,4 mg/L.

Os dados referentes aos ensaios de adsorção estão dispostos na Tabela 1. Nela é apresentada a eficiência de remoção para cada massa analisada em todos os experimentos.

**Tabela 1 - Percentual de CBZ adsorvido nos ensaios com o CAP.**

Ensaio	Massa CAP (mg)								Temp. (° C)
	0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0	
1	0,00%	4,6%	8,2%	11,9%	20,2%	31,5%	45,3%	46,1%	25
2	0,00%	10,6%	22,1%	25,3%	25,2%	29,7%	32,0%	41,7%	35
3	0,00%	1,9%	2,6%	3,1%	4,9%	7,3%	13,3%	20,3%	45

A partir dos resultados ilustrados é possível observar que as maiores remoções de CBZ ocorreram às temperaturas de 25 e 35° C A maior remoção foi obtida para a massa de 10 mg de CAP à temperatura de 25° C, sendo de 46,1%. É possível analisar também que em todos os ensaios houve maior remoção do agrotóxico com

o aumento da massa de CAP, com exceção do Ensaio 2 em que as massas de 1,0 mg e 1,5 mg apresentaram eficiências muito próximas.

Para as massas de 2; 5 e 10 mg de CAP observou-se um decaimento no percentual de CBZ adsorvido com o aumento da temperatura. Esse fato sugere que a adsorção do agrotóxico no carvão ativado de casca de coco é maior com o decréscimo da temperatura, e mais ensaios laboratoriais devem ser realizados para corroborar tal conclusão.

A partir dos dados obtidos, investigou-se qual isoterma, Freundlich ou Langmoir, melhor representava a adsorção do CBZ no CAP. O Ensaio 3 foi o que apresentou maior coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,8707$ ), sendo a isoterma de Freundlich a que melhor se ajustou aos dados. A equação da isoterma é representada pela Equação 1.

$$q_e = 9,897 \cdot C_e^{6,69} \quad (1)$$

Sendo:

$q_e$  – Concentração de equilíbrio do contaminante no carvão ativado (mg adsorvato/g de adsorvente);

$C_e$  - Concentração de equilíbrio do contaminante na solução (mg/L).

O valor do expoente  $1/n$  é de 6,69, maior do que a unidade, indicando uma isoterma convexa. O valor do expoente acima da unidade pode indicar que a adsorção do CBZ no adsorvente analisado é um processo não favorável considerando as condições investigadas como massa de adsorvente, temperatura, tempo de contato, pH do meio e concentração do adsorvato (ANFAR *et al.*, 2020). Mais ensaios deverão ser realizados para corroborar a afirmação

A Figura 1 mostra os testes de correlação realizados entre a variável “concentração de CBZ” e os demais parâmetros monitorados nos testes de adsorção, que foram: Turbidez, Cor, pH e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT).

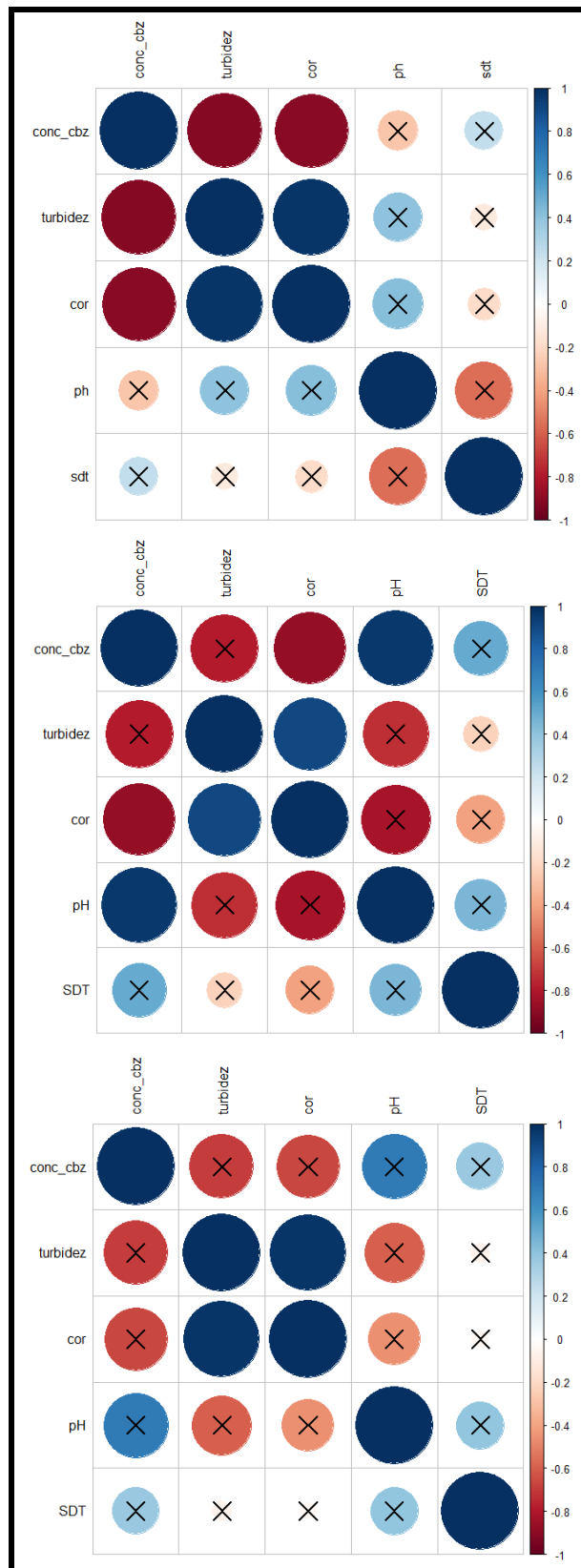


Figura 1 - Análise de correlação para os ensaios 1, 2 e 3 respectivamente.

Para todos os Ensaios, observa-se na Figura 1 que houve uma alta correlação negativa entre a concentração de Carbendazim e os parâmetros cor e turbidez, sendo essa correlação significativa ( $p < 0,05$ ) para cor nos Ensaios 1 e 2 e para turbidez no Ensaio 1. Isso mostra que para as amostras com maior turbidez e cor foram identificadas menores concentrações de Carbendazim. A partir disso e da análise visual das amostras concluiu-se que a turbidez e a cor conferidas foram provocadas pelo carvão ativado em pó que não foi removido na sua totalidade pelo processo de centrifugação.

Como mostrado na Tabela 1, as maiores massas de CAP conferiram uma maior remoção de CBZ, porém conferiram cor e turbidez às amostras. Para maior remoção do CAP, é necessário averiguar se uma maior quantidade de Rotações Por Minuto (RPM) além de um maior tempo de centrifugação é suficiente para a maior remoção de carvão. Dessa forma, a rotação de 4.000 RPM a 10 minutos não foi capaz de remover o CAP na sua totalidade, fato esse que conferiu turbidez, cor e SDT às amostras. Outra metodologia que pode ser aplicada para a remoção do CAP é a filtração com algum material capaz de remover as partículas de carvão ativado.

Observa-se também que para os Ensaios 2 e 3, a sensível variação de pH apresentou uma alta correlação positiva com a concentração quantificada de CBZ, sendo significativa ( $p < 0,05$ ) para o Ensaio 2. Isso quer dizer que para maiores valores de pH, ainda que sensível, a amostra apresentava maiores concentrações de CBZ. Nesse sentido, a remoção de CBZ pelo CAP provocou uma leve redução do pH do meio. Ressalta-se que o pH inicial das amostras foi o mesmo e os ensaios foram realizados na faixa neutra, sendo realizada a medição após os ensaios e o menor valor medido foi de 6,5 e o maior valor foi 7,2.

Como não houve variação do pH inicial das amostras, há a possibilidade da correlação do pH com os valores obtidos nas concentrações de CBZ ser um fato casual, sendo necessária uma maior investigação para conferir e de fato a sensível variação de pH das amostras ocorreu devido aos ensaios de adsorção. Como o pH de todas as amostras estava acima do valor de pKa do CBZ (4,29) a fração aniônica do CBZ predominou em todas as amostras, não havendo alteração nas interações entre as moléculas do agrotóxico com o CAP.

Analisando a relação de Sólidos Dissolvidos Totais com a concentração de Carbendazim, em todos os ensaios a correlação foi positiva, contudo, os valores obtidos não permitem afirmar que há uma boa correlação entre as variáveis pois a correlação não foi significativa. Desse modo, a medição de SDT nas amostras com CBZ não oferecem indícios sobre a concentração do agrotóxico para as condições analisadas.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de adsorção do Carbendazim em carvão ativado pulverizado de casca de coco com tempo de contato de 3 horas e temperatura variando de 25 a 45 ° C sugerem que a adsorção do fungicida Carbendazim aumenta com a redução da temperatura, além de ser um processo não favorável. A isoterma que melhor se adequou à adsorção no carvão ativado analisado foi a isoterma de Freundlich.

Os resultados mostraram que há uma forte correlação positiva entre os valores obtidos de cor e turbidez com a concentração de agrotóxico analisada nas amostras. Desse modo, a medição desses parâmetros pode fornecer indícios quanto a presença de carbendazim nas amostras para ensaios com características semelhantes à que foi realizada neste trabalho. A centrifugação a 4.000 RPM por 10 minutos não foi o suficiente para remover todo o carvão ativado pulverizado, o que conferiu turbidez, cor e SDT nas amostras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Reavaliação toxicológica – ANVISA inicia a reavaliação do carbendazim. 2020. Disponível em: <Anvisa inicia a reavaliação do carbendazim — Português (Brasil) (www.gov.br)>. Acesso em 26/01/2021.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association. 1998. Método 5220 C (Closed Reflux, Titrimetric Method).

3. ANFAR, Z. et al. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 50, n. 10, p. 1043–1084, 2020.
4. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.
5. COUTINHO, C.; GALLI, A.; MAZO, L. H. Carbendazim e o meio ambiente: Degradação e toxidez. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 16, p. 63-70, 2007.
6. CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G. *MWH's water treatment: principles and design*. 3. ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2012. 1901 p.
7. CRITTENDEN, J. C. et al. Design Considerations for Gac Treatment of Organic Chemicals. *Journal / American Water Works Association*, v. 79, n. 1, p. 74–82, 1987.
8. HALLÉ, C.; HUCK, P. M.; PELDSZUS, S. Emerging contaminant removal by biofiltration: Temperature, concentration, and EBCT impacts. *Journal - American Water Works Association*, v. 107, n. 7, p.
9. HENDRICKS, D. *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes - Physical, Chemical, and Biological*. IWA Publishing. CRC Press. 2011.
10. MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.
11. PEREIRA, A. R. Remoção de carbendazim de água por processo de clarificação acoplado à adsorção ou cloração. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. UFOP. Ouro Preto, 2018.
12. RAMA, E. M. Avaliação do risco à saúde decorrente da exposição ocupacional e dietética ao agrotóxico carbendazim no Brasil. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Toxicologia Aplicada à Vigilância Sanitária. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.
13. USEPA. METHOD 8321B - Solvent-Extractable Nonvolatile Compounds by High-Performance Liquid Chromatography/Thermospray/Mass Spectrometry (HPLC/TS/MS) or Ultraviolet (UV) Detection. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8321b.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2021.