

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – CCET**  
**Departamento de Química - DQ**

**Anderson dos Santos**

**REMOÇÃO DE POLUENTES AMBIENTAIS EM ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

**SÃO CARLOS - SP**  
**2025**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**Anderson dos Santos**

**REMOÇÃO DE POLUENTES AMBIENTAIS EM ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica, sob orientação do Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes.

**SÃO CARLOS – SP**

**2025**



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905  
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 3/2025/DQ/CCET

**Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**

**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**ANDERSON DOS SANTOS**

**REMOÇÃO DE POLUENTES AMBIENTAIS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos**

São Carlos, 06 de fevereiro de 2025

**ASSINATURAS E CIÊNCIAS**

<b>Cargo/Função</b>	<b>Nome Completo</b>
Orientador	Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes
Membro da Banca 1	Dr. Anderson Martin dos Santos
Membro da Banca 2	Dra. Maria Helena Alves Feitosa



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 07/02/2025, às 09:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1737584** e o código CRC **A5D7D5BB**.

**Referência:** Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1737584

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

Dedico este trabalho a minha família, professores e amigos que me apoiaram e me apoiam até hoje.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Maria, e ao meu pai, José Raimundo, pelo incentivo e apoio incondicional em toda a minha jornada. Vocês sempre foram um exemplo de dedicação e amor, estando dispostos a me ajudar em todos os momentos e sendo o alicerce que me manteve firme nas adversidades.

Aos meus irmãos, Cleiton, Elaine e Everton (*em memória*), que sempre me incentivaram e me ajudaram a persistir nos momentos de dificuldade. À minha sobrinha, Vitória, e à minha afilhada, Cecília, pela alegria, carinho e energia que trouxeram aos meus dias, tornando-os mais leves e cheios de amor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes, pela paciência, dedicação e orientações valiosas, tanto em sala de aula quanto durante a elaboração deste trabalho. Sua confiança e apoio foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos meus amigos que conheci durante minha jornada no Departamento de Química (DQ), em especial ao meu amigo Anderson, o “Japa”. Obrigado pelos momentos de risada, amizade e descontração, que foram fundamentais para aliviar a pressão e me motivar a continuar perseguindo meus objetivos.

Aos Professores e Técnicos do Departamento de Química, pelos ensinamentos, suporte e profissionalismo, que contribuíram imensamente para a minha formação.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, participaram desta caminhada, seja com palavras de incentivo, gestos de carinho ou apoio moral.

“O importante é nunca parar de questionar. A curiosidade tem sua própria razão de existir.”

Albert Einstein

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de água pelo mundo.....	13
Figura 2 - Fórmula química estrutural do Metomil. ....	17
Figura 3 - Reações envolvendo o radical hidroxila.....	23
Figura 4 - Classificação dos processos oxidativos avançados segundo a técnica utilizada para gerar os radicais oxidantes. ....	24
Figura 5 - Concentração média de metomil ao longo do tempo em meio de sal mineral (MSM) com e sem biofilmes e rio aclimatados em discos de cerâmica por 7 dias a 25°C. ....	28
Figura 6 - Concentração média de metomil ao longo do tempo em meio de sal mineral (MSM) com e sem o consórcio de bactérias A e B em esponjas de bucha por 7 dias a 25°C. ....	29
Figura 7 - Concentração média de metomil ao longo do tempo em meio de sal mineral (MSM) com e sem espécies bacterianas isoladas por 7 dias a 25°C sob a ausência e a presença de glicose. ....	30
Figura 8 - Degradação de metomil em MSM usando o consórcio microbiano MF0904. ....	31
Figura 9 - Vias metabólicas para a degradação do metomil pelo consórcio microbiano MF0904. ....	32
Figura 10 - Degradação do metomil em diferentes condições. pH = 3; [pesticida] = 0,123 mmol L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,5 mmol L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,0 mmol L <sup>-1</sup> . ....	35
Figura 11 - Degradação do metomil pelo processo Fenton em diferentes concentrações de ácido 0,0 mg L <sup>-1</sup> , 2,5 mg L <sup>-1</sup> , 5,0 mg L <sup>-1</sup> e 10 mg L <sup>-1</sup> húmico e razão de concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para Fe <sup>2+</sup> de 4 mmol L <sup>-1</sup> : 2 mmol L <sup>-1</sup> e 2 mmol L <sup>-1</sup> : 2 mmol L <sup>-1</sup> . ....	36
Figura 12 - Degradação do metomil em diferentes dosagens do reagente de Fenton e concentração de Fe <sup>2+</sup> em (a) 0 mmol L <sup>-1</sup> , (b) 1 mmol L <sup>-1</sup> , (c) 2 mmol L <sup>-1</sup> , e (d) 3 mmol L <sup>-1</sup> . ....	38
Figura 13 - Comparação entre os tratamentos em termos de eliminação do pesticida ao longo dos processos. Foto-Fenton: pH = 2,7; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 300 mg L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>2+</sup> ] = 70 mg L <sup>-1</sup> ; [metomil] = 200 mg L <sup>-1</sup> . Ozonização: pH livre, [O <sub>3</sub> ] = 10,5 g m <sup>-3</sup> , q = 50 L h <sup>-1</sup> . ....	41

Figura 14 - Degradação do metomil em diferentes condições. pH = 3; [pesticida] = 0,123 mmol L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,5 mmol L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,0 mmol L <sup>-1</sup> .....	42
Figura 15 - Comparação do processo Fenton (Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> ) em diferentes DOC <sub>0</sub> (50 e 100 mg L <sup>-1</sup> ) e processo foto-Fenton em DOC <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> da mistura utilizando 20mg L <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> .....	43
Figura 16 - Comparação entre os tratamentos em termos de eliminação do pesticida ao longo dos processos. Foto-Fenton: pH = 2,7; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 300 mg L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>2+</sup> ] = 70 mg L <sup>-1</sup> ; [metomil] = 200 mg L <sup>-1</sup> . Ozonização: pH livre, [O <sub>3</sub> ] = 10,5 g m <sup>-3</sup> , q = 50 L h <sup>-1</sup> . ....	46
Figura 17 - Evolução da Toxicidade por meio do processo de ozonização em termos de TU. pH livre, [O <sub>3</sub> ] = 10,5 g m <sup>-3</sup> , q = 50 L h <sup>-1</sup> .....	47
Figura 18 - Efeitos da dosagem de ozônio aplicado por volume de líquido na decomposição do metomil para o processo de OZ para vários valores de pH.....	48
Figura 19 - Efeitos da dosagem de ozônio na decomposição de TOC para o processo OZ em vários valores de pH.....	48
Figura 20 - Efeitos no tratamento com ozônio aquoso na remoção de resíduos de diferentes pesticidas.....	49
Figura 21 - Mecanismo da reação fotocatalítica.....	51
Figura 22 - Efeito da concentração de metomil na degradação com irradiação UV e na ausência de partículas de TiO <sub>2</sub> . pH 7,0.....	53
Figura 23 - Efeito da concentração de TiO <sub>2</sub> na degradação do metomil com irradiação UV. pH = 7.....	54
Figura 24 - Variação do carbono orgânico total (TOC) com o tempo para a degradação de 20 mg L <sup>-1</sup> de metomil e paration com TiO <sub>2</sub> /UV (pH inicial 10,0). ....	55
Figura 25 - Mineralização fotocatalítica de 10 mg. L <sup>-1</sup> de metomil na presença de vários óxidos semicondutores: (■) 0,5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> P-25 (●) 0,5 g L <sup>-1</sup> ZnO, (▲) 0,5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> UV-100 (▼) sem foto catalisador. ....	56
Figura 26 - Fotodegradação do metomil na presença de diferentes catalisadores: (a) AlFe-PILC, (b) FeZSM-5 (concentração do metomil = 16,22 mg L <sup>-1</sup> e pH = 3,7).....	58
Figura 27 - Degradação do metomil nas diferentes amostras sob irradiação de luz visível. (a) TiO <sub>2</sub> , (b) 15 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , (c) 21 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , (d) 3 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> e (e) 9 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> . ....	59
Figura 28 - Concentração dos pesticidas durante a degradação fotocatalítica para P25-rGO 0,1% (A e C) e HBK-rGO 0,1% (B e D) usando O <sub>2</sub> do ar ou H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (C e D) como agente oxidante.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dosagem de aplicação do pesticida Metomil para o controle de pragas de diferentes culturas. ....	18
Tabela 2 - Classificação toxicológica aguda em função da toxicidade aguda oral (DL <sub>50</sub> ), cutânea (DL <sub>50</sub> ) e inalatória (CL <sub>50</sub> ) de acordo com a RDC nº 294, de 29 de julho de 2019. ....	21
Tabela 3 - Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes. ....	23
Tabela 4 - Biodegradação do metomil pela <i>Escherichia coli</i> . ....	27
Tabela 5 - Comparação da degradação Fenton e foto-Fenton da mistura de pesticidas em DOC <sub>0</sub> de 100 mg L <sup>-1</sup> . ....	43

## RESUMO

A preocupação em relação ao abastecimento de água é um tema que está em destaque em agências internacionais como a ONU, e a qualidade da água vem sendo discutido principalmente pela sua potabilidade em relação aos poluentes emergentes que possam ser encontrados dissolvidos. Os poluentes emergentes são substâncias que vêm sendo identificadas em diversos locais, como em águas residuárias e não possuem protocolos de análises e limites de concentração regulamentados por agências governamentais. Como esses poluentes não possuem regulamentação, esses podem persistir aos processos convencionais de tratamento de água e esgoto e podem causar impactos severos ao ecossistema durante seu descarte. Com isso, esse trabalho apresenta uma perspectiva sobre métodos que podem degradar o pesticida metomil, um poluente emergente que pode ser encontrado em águas residuárias e possui efeitos tóxicos aos seres humanos e a vida aquática em geral. Estudos utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA) têm mostrado uma alternativa promissora para a degradação de poluentes emergentes, então, por isso, foi feita revisão bibliográfica de diferentes POAs que possivelmente podem ser utilizados em escala para a degradação do metomil. A revisão se baseou na degradação microbológica, processo Fenton, processo foto-Fenton, ozonização, fotocatalise e foto-eletrocatalise.

**Palavras-Chave:** Processo oxidativo avançado. Metomil. Degradação.

## **ABSTRACT**

Concern about water supply is a topic that is highlighted by international agencies such as the UN, and water quality has been discussed mainly in terms of its potability in relation to emerging pollutants that can be found dissolved in it. Emerging pollutants are substances that have been identified in various places, such as wastewater, and do not have analysis protocols and concentration limits regulated by government agencies. As these pollutants are not regulated, they can persist in conventional water and sewage treatment processes and can cause severe impacts on the ecosystem during their disposal. With this in mind, this work presents a perspective on methods that can degrade the pesticide methomyl, an emerging pollutant that can be found in wastewater and has toxic effects on humans and aquatic life in general. Studies using Advanced Oxidative Processes (AOPs) have shown a promising alternative for the degradation of emerging pollutants, so a literature review was carried out of different AOPs that could possibly be used at scale for the degradation of methomyl. The review was based on microbiological degradation, the Fenton process, the photo-Fenton process, ozonization, photocatalysis and photo-electrocatalysis.

**Keywords:** Advanced oxidative process. Methomyl. Degradation.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>A Preocupação da Água no Mundo e no Brasil</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>POLUENTES EMERGENTES</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>PESTICIDA METOMIL</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Dose Letal</b> .....	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA</b> .....	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO METOMIL COM POA</b> .....	<b>25</b>
<b>5.1</b>	<b>Degradação Microbiológica</b> .....	<b>25</b>
<b>5.1.1</b>	<i>Artigo 1</i> .....	<b>26</b>
<b>5.1.2</b>	<i>Artigo 2</i> .....	<b>27</b>
<b>5.1.3</b>	<i>Artigo 3</i> .....	<b>30</b>
<b>5.1.4</b>	<i>Considerações finais</i> .....	<b>32</b>
<b>5.2</b>	<b>Fenton</b> .....	<b>33</b>
<b>5.2.1</b>	<i>Artigo 1</i> .....	<b>34</b>
<b>5.2.2</b>	<i>Artigo 2</i> .....	<b>36</b>
<b>5.2.3</b>	<i>Artigo 3</i> .....	<b>37</b>
<b>5.2.4</b>	<i>Considerações Finais</i> .....	<b>39</b>
<b>5.3</b>	<b>Foto-Fenton</b> .....	<b>39</b>
<b>5.3.1</b>	<i>Artigo 1</i> .....	<b>40</b>
<b>5.3.2</b>	<i>Artigo 2</i> .....	<b>41</b>
<b>5.3.3</b>	<i>Artigo 3</i> .....	<b>42</b>
<b>5.3.4</b>	<i>Considerações finais</i> .....	<b>44</b>
<b>5.4</b>	<b>Ozonização</b> .....	<b>44</b>
<b>5.4.1</b>	<i>Artigo 1</i> .....	<b>46</b>
<b>5.4.2</b>	<i>Artigo 2</i> .....	<b>47</b>
<b>5.4.3</b>	<i>Artigo 3</i> .....	<b>49</b>
<b>5.4.4</b>	<i>Considerações Finais</i> .....	<b>50</b>
<b>5.5</b>	<b>Fotocatálise e Foto-Eletrocatalise</b> .....	<b>50</b>

5.5.1	<i>Artigo 1</i> .....	53
5.5.2	<i>Artigo 2</i> .....	55
5.5.3	<i>Artigo 3</i> .....	57
5.5.4	<i>Artigo 4</i> .....	58
5.5.5	<i>Artigo 5</i> .....	60
5.5.6	<i>Considerações Finais</i> .....	61
6	<b>COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS</b> .....	62
7	<b>CONCLUSÃO</b> .....	62
8	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	63

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 A Preocupação da Água no Mundo e no Brasil

Há milênios a água é reconhecida como uma substância vital para todos os seres vivos, sendo parte fundamental para a conservação dos ecossistemas e da vida como um todo, pois esse recurso desempenha um papel fundamental nos ciclos naturais do ecossistema, como no ciclo do carbono, do nitrogênio e do fósforo. Além disso, a água atua como regulador térmico através da evaporação e da condensação. (WOLKMER & PIMMEL, 2013).

Apesar da superfície do planeta ser constituído por aproximadamente 75% de água, estima-se que 97,5% da água existente no mundo é de água salgada e estão presentes nos oceanos, sendo esta inadequada para o consumo humano e, somente 2,5% é de água doce (ANA, 2024). Cabe a observação de que a maior parte dessa água, cerca de 68,7%, está armazenada nas calotas polares e geleiras, 30% são águas subterrâneas e apenas cerca de 1% é de água contida em lagos e rios, representando essencialmente a parcela disponível ao consumo humano.

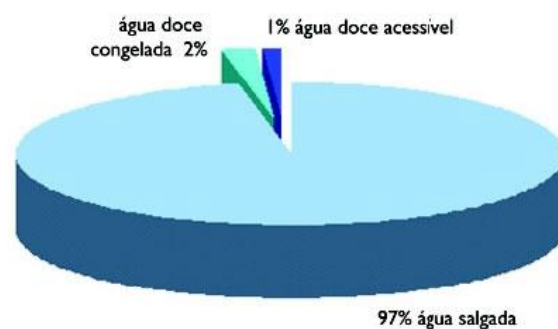


Figura 1 - Distribuição de água pelo mundo.  
Fonte: Adaptado (PENA, 2024)

Para satisfazer a demanda de água, a humanidade ao longo de sua história tem modificado o ciclo hidrológico mediante a diferentes sistemas de armazenamentos como a construção de poços, barragens, aquedutos, entre outros,

evidenciando como a água é um recurso imprescindível e vital para a conservação dos ecossistemas e da vida de todos os seres em nosso planeta.

Então, com o crescente impacto da destruição ambiental sobre o ciclo da água, aliado ao uso irresponsável dos recursos hídricos e à poluição de mananciais e corpos d'água com potência para consumo humano, as autoridades têm demonstrado preocupação em relação à escassez desse recurso essencial. (OLIVO & ISHIKII, 2014; WOLKMER & PIMMEL, 2013).

Alertas de agências internacionais como a Organização das Nações Unidas (ONU) relatam que cerca de 2,2 bilhões de pessoas não tem acesso à água potável, e com a previsão do aumento populacional mundial, estimados em 10 bilhões de habitantes, irá gerar um impacto global na demanda de alimentos e água potável, como também o aumento nas atividades industriais, que contribuem para o aumento do não acesso a água potável. Esse cenário exige soluções que promovam o uso racional e a reutilização de água, sendo o tratamento de águas residuárias uma alternativa fundamental para assessorar a reutilização desse bem. (OLIVO & ISHIKII, 2014, BARROS & AMIN, 2008).

Atualmente, é relatado que existe um crescente número de substâncias que estão sendo lançados de forma indiscriminada no meio ambiente, no qual são identificadas como potencialmente nocivos ao meio ambiente e à saúde humana e, embora algumas dessas substâncias seja utilizada cotidianamente, suas consequências a longo prazo ainda estão sendo estudadas. Essas substâncias podem impactar o meio ambiente de diversas maneiras, como na disrupção endócrina em espécies aquáticas, a toxicidade acumulativa, alterações nos ciclos biogeoquímicos e resistência bacteriana.

A União Europeia (EU do inglês: European Union) desenvolveu métodos para determinar a frequência de detecção e concentração de contaminantes, juntamente com a avaliação de risco aos organismos aquáticos, criando, a partir desses fatores, uma lista de substâncias prioritárias, contendo grupos de substâncias considerados de alta preocupação, que devem ser monitorados no âmbito da Water Framework Directive (WFD, 6000/20/EC). Então, publicada em 2015 com a diretiva 2015/495/EU, a primeira lista continha 10 substâncias consideradas contaminantes de preocupação emergente, com o objetivo de identificar novos risco à qualidade da água e orientar futuras regulamentações (MAKIYAMA, 2021; EUROPEAN COMMISSION, 2015).

A Comissão Europeia exige que países membros façam ao menos uma vez por ano, por quatro anos consecutivos, o monitoramento dos compostos da lista da diretiva 2015/495/EU. Para águas potáveis, a EU estabelece limites de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para pesticidas individuais e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para concentração total, incluindo pesticidas e metabólitos conforme a Diretiva 98/83/EC da Comissão Europeia.

Já a Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA do inglês: United States Environmental Protection Agency) faz a publicação a *contaminant candidate list* (CCL), uma lista de contaminantes com proposta similar normativas em relação a contaminantes da EU. Enquanto no Brasil, considerando as legislações CONAMA nº357/2005, a portaria MS 2914/2011 e a CONAMA 396/2008, que tratam, respectivamente, da qualidade das águas superficiais, potáveis e subterrâneas, o Brasil tem regulamentado 30 contaminantes de preocupação emergente, pertencentes à classe dos pesticidas, mas, para as demais classes, não há regulamentação. (MAKIYAMA, 2021)

A reutilização da água residual possui vantagens tanto para a segurança do meio ambiente como em termos econômicos, uma vez que há maior disponibilidade para o uso industrial e agrícola, uma vez que mais de 70% da água mundial é utilizado para esse fim.

## 2 POLUENTES EMERGENTES

O órgão que comanda as diretrizes da qualidade da água para consumo e seu padrão da potabilidade no Brasil, é o Ministério da Saúde, e conforme a Portaria da Consolidação nº 5/2017, a água só é considerada potável se atender os requisitos destacados no anexo XX – Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (SOARES; SOUZA E SOUZA, 2020). Contudo, novas preocupações estão surgindo, como o aparecimento de novas denominações como “poluentes emergentes” e “micro poluentes”, sendo essa uma nova classificação de substâncias que foram detectadas nos últimos anos devido às melhorias das técnicas analíticas.

Poluentes emergentes são definidos pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS do inglês: United States Geological Survey) como "quaisquer

microrganismos ou substâncias químicas, naturais ou sintéticas, que não são monitorados regularmente, mas que podem surgir no ambiente e causar efeitos adversos conhecidos ou desconhecidos sobre ecossistemas e/ou a saúde humana" (USGS, 2024). Por sua vez, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA do inglês: United States Environmental Protection Agency) considera que esses poluentes, atualmente não incluídos em programas de monitoramento, podem se tornar candidatos a regulamentações futuras, dependendo de pesquisas sobre (eco)toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pública e dados sobre sua ocorrência em diversos compartimentos ambientais (USEPA, 2024).

Esses poluentes emergentes abrangem uma vasta gama de substâncias, com ampla utilização e aplicação em diversas áreas, como:

- **Fármacos:** incluindo antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos e reguladores lipídicos;
- **Produtos de beleza:** como bronzeadores, antissépticos, repelentes de insetos e fragrâncias;
- **Produtos químicos industriais:** como plastificantes, preservantes de madeira, produtos de limpeza, anticorrosivos e aditivos de gasolina;
- **Hormônios e esteroides:** como o  $17\beta$ - estradiol encontrado em anticoncepcionais e o dexametasona, esteroide encontrado em anti-inflamatórios.
- **Pesticidas:** metomil, atrazina, glifosato, imidacloprido, entre outros.

Essas substâncias, devido ao seu uso generalizado, podem ser encontradas em diferentes compartimentos ambientais, como águas superficiais, subterrâneas, solos e até em alimentos e organismos aquáticos. Muitos desses poluentes não são suficientemente regulamentados, o que aumenta os riscos para a saúde humana e para o ecossistema, uma vez que os métodos tradicionais de monitoramento e tratamento da água nem sempre conseguem detectá-los ou removê-los de maneira eficaz (SODRÉ, 2012). Por essas questões, são necessários avanços no tratamento para monitoramento e eliminação desse tipo de contaminante, pois os tratamentos de águas residuais não têm a sua eficiência claramente conhecida para o tratamento desse novo tipo de contaminante, pois as estações de tratamento não foram

originalmente projetadas para a eliminação desses compostos. (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

Além disso, a presença de contaminantes emergentes pode comprometer a qualidade dos recursos hídricos e afetar organismos aquáticos, levando a desequilíbrios nos ecossistemas. A bioacumulação dessas substâncias em organismos ao longo da cadeia alimentar pode também representar uma ameaça direta à saúde humana, especialmente devido à persistência e toxicidade de alguns desses compostos (SOUZA; SOARES, 2020).

A falta de regulamentação e de monitoramento constante desses poluentes representa uma lacuna importante nas políticas ambientais e de saúde pública, sendo necessária uma maior compreensão sobre os impactos dessas substâncias no ambiente e no organismo humano. A pesquisa sobre a presença, os efeitos e as possíveis soluções para os contaminantes emergentes são fundamentais para o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e para a implementação de políticas públicas mais eficazes.

### 3 PESTICIDA METOMIL

O metomil (S-methyl N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate); CAS 16752-77-5 foi registrado pela primeira vez pela E.I. du Pont de Nemours e C em 1968, e em 1978, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA fez sua classificação como pesticida de uso restrito (US EPA, 1998). Possui fórmula química  $C_5H_{10}N_2O_2S$ , e se apresenta como um sólido cristalino com um leve odor sulfuroso, possuindo ponto de fusão de 78 a 79°C com solubilidade a 25°C de 5,8% em água, 22% em isopropanol, 42% em etanol, 73% em acetona e 100% em metanol (JABLONSKI, 2021).

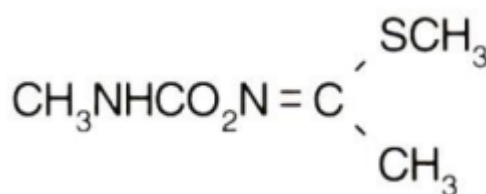


Figura 2 - Fórmula química estrutural do Metomil.  
Fonte: Anvisa, 2019

O metomil é um inseticida de oxima carbamato que controla um amplo espectro de artrópodes, como aranhas, carrapatos, mariposas, besouros, cigarrinhas e ácaros, frequentemente encontrados em várias culturas agrícolas, como algodão, batata, brócolis, couve, repolho, milho, soja, trigo, entre outros, a tabela 1 mostra as especificações do metomil para controle de pragas de algumas culturas (VAN SCOY, YUE, DENG & TJEERDEMA, 2013).

Tabela 1 - Dosagem de aplicação do pesticida Metomil para o controle de pragas de diferentes culturas.

<b>Cultura</b>	<b>Pragas Nome comum (Nome científico)</b>	<b>Dose (L.p.c ha<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dose (g.i.a ha<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de calda (L ha<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nº máximo de aplicações</b>
Algodão	Pulgão-do- algodoeiro ( <i>Aphis gossypii</i> )	0,4	86	100 a 200	2
	Lagarta-mede- palmo ( <i>Pseudoplusia includens</i> )	1,5	322,5	120	2
Batata	Pulgão-Verde ( <i>Myzus persicae</i> )	100 mL 100 L <sup>-1</sup> de água	21,5 g 100 L <sup>-1</sup> de água	1000	3
Brócolis Couve Repolho	Pulgão ( <i>Brevicoryne brassicae</i> )	100 mL 100 L <sup>-1</sup> de água	21,5 g 100 L <sup>-1</sup> de água	1000	5
Milho	Lagarta-do- cartucho ( <i>Spodoptera frugiperda</i> )	0,4	86	200	1
Soja	Lagarta-da-soja ( <i>Anticarsia gemmaalis</i> )	0,3 a 0,5	64,5 a 107,5	100 a 300	2
Trigo	Lagarta-do-trigo	0,5 a 1,3	107,5 a 279,5	100	3

Fonte: (Adaptado - ADAPAR, 2022)

p.c: produto comercial i.a: ingrediente ativo

O modo de ação do metomil é semelhante a outros inseticidas carbanatos, inibindo a enzima acetilcolinesterase (AChE), que estão nas junções sinápticas entre os neurônios. A acetilcolinesterase possui papel crucial na propagação do impulso nervoso, já que ela é a responsável por inativar a ação do neurotransmissor acetilcolina hidrolisando-o em acetato e colina (MOTA et al. 2012). Quando ocorre a inibição da AChE, a desativação hidrolítica da acetilcolinase (ACh) é reduzida, de modo continua ocorrendo o estímulo de receptores pós-sinápticos, causando a falência do nervo e/ou tecido.

Nos mamíferos, qualquer inibição dessas funções pode levar à morte já que muitas funções vitais são controladas pelo sistema nervoso periférico, porém, em artrópodes a inibição da AChE não é imediatamente fatal para eles pois não possuem sistema nervoso periférico, então a fatalidade desse inseticida em artrópodes é devido a uma resposta secundária causada pela interrupção da sinalização nervosa (VAN SCOY, YUE, DENG & TJEERDEMA, 2013). Especificamente em seres humanos, a exposição aguda pode causar diversos sintomas, como dores de cabeça, fraqueza muscular, náuseas, diarreia, incontinência urinária, miose, broncospasmo e, em casos graves, convulsões e insuficiência respiratória, podendo levar à morte. Já a exposição crônica, pode causar a depressão do SNC e possíveis alterações endócrinas (ADAPAR, 2018).

No meio ambiente inserção desse poluente se dá por diversas vias relacionadas ao uso agrícola, como após aplicação em plantações, a água da chuva ou da irrigação pode fazer o escoamento superficial de algumas partículas do pesticida para corpos d'água próximos, como rios e lagos, ou pela lixiviação devido à forte natureza hidrofílica fazendo que possa se infiltrar através do solo, atingindo águas subterrâneas, ou através da pulverização no qual partículas de metomil podem ser transportadas pelo vento (VAN SCOY, YUE, DENG & TJEERDEMA, 2013).

Com a crescente expansão da agropecuária e o aumento do uso de pesticidas, a contaminação das águas residuárias por metomil é preocupante devido à carência estrutural dos sistemas convencionais de tratamento para a remoção desse contaminante no meio ambiente, garantindo a persistência da substância no meio ambiente e impactando na contaminação de seres aquáticos e possivelmente dos seres humanos.

### 3.1 Dose Letal

A  $DL_{50}$  ou dose letal mediana, é um parâmetro essencial utilizado na toxicologia para avaliar e quantificar a toxicidade de substâncias químicas. Ela representa a quantidade necessária de uma substância necessária para causar a morte de 50% de uma população de uma determinada espécie que está sob exposição desse agente tóxico e é expressa geralmente em miligrama de substância por quilograma de peso corporal ( $mg\ kg^{-1}$ ). O animal mais frequentemente utilizado nesses testes é o camundongo devido a sua susceptibilidade e semelhança genética com os seres humanos.

Os estudos de determinação da  $DL_{50}$  são fundamentais para esclarecer as classes toxicológicas de diferentes substâncias químicas, pois eles fornecem dados essenciais das quantidades de substâncias necessárias para intoxicação do indivíduo, bem com o método de exposição que foi adotado durante os estudos.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável por estabelecer os critérios para análise e classificação toxicológica de agrotóxicos. A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 294, de 29 de julho de 2019, emitida pela ANVISA, define procedimentos para avaliação do risco, sua classificação toxicológica e o uso de métodos alternativos *in vitro* para a realização de estudos toxicológicos, priorizando a proteção da saúde humana e do meio ambiente. Ela também adota o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos químicos (GHS do inglês: Globally Harmonized System of Classification and Labelling Chemicals) fazendo a categorização em relação da toxicidade em cinco categorias, além de uma adicional para produtos não classificados. Com isso, o órgão estabeleceu a classificação dos pesticidas de acordo com a toxicidade aguda condicionando diferentes tipos de exposição, no qual o metomil foi classificado na categoria 2 – Produto altamente tóxico.

Tabela 2 - Classificação toxicológica aguda em função da toxicidade aguda oral (DL<sub>50</sub>), cutânea (DL<sub>50</sub>) e inalatória (CL<sub>50</sub>) de acordo com a RDC n° 294, de 29 de julho de 2019.

Classificação Quanto a Toxicidade Aguda						
Categoria	I	II	III	IV	V	VI
Cor da Faixa	Vermelho	Vermelho	Amarelo	Azul	Azul	Verde
Nome da Categoria	Extremamente tóxico	Altamente Tóxico	Moderadamente tóxico	Pouco Tóxico	Improvável de causar dano agudo	Não classificado
Via de exposição Oral (mg/kg)	≤ 5	> 5-50	> 50-300	> 300-2000	> 2000-5000	> 5000
Via de exposição Cutânea (mg/kg)	≤ 50	> 50-200	> 200-1000	> 1000-2000	> 2000-5000	> 5000
Via de exposição inalatória	Gases (ppm/V)	≤ 100	> 100-500	> 500-2500	> 2500-20000	>20000-50000
	Vapores (mg/L)	≤ 0,5	> 0,5 ≤ 2,0	> 2,0 ≤ 10	> 10 ≤ 20	> 20-50
	Produtos sólidos e líquidos (mg/L)	≤ 0,05	> 0,05 – 0,5	> 0,5-1,0	> 1,0-5,0	> 5,0-12,5

Fonte: Adaptado de (ANVISA, 2019b)

Embora haja conhecimento dos riscos deste pesticida à saúde humana, aves e sistemas aquáticos, no Brasil não há uma legislação que versa os limites máximos deste pesticida em ambientes aquáticos, com exceção de águas subterrâneas onde o limite máximo estabelecido é de 7,0 µg L<sup>-1</sup>. Em contrapartida, é estabelecido pela OMS um limite máximo de resíduos de 7,0 µg L<sup>-1</sup>, enquanto o padrão de potabilidade para abastecimento de água nos Estados Unidos tem limite máximo de 40 µg L<sup>-1</sup>.

#### 4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA

Na ausência de legislação que controle o descarte e tratamento dos poluentes emergentes e os métodos de tratamento de água apresentando limitações no que

tange a remoção desses compostos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem-se mostrado uma alternativa viável para degradação dessas novas substâncias.

Na ausência de legislação que controle o descarte e tratamento dos poluentes emergentes, aliada a limitação dos métodos convencionais de tratamento de água em remover essas substâncias, os POAs tem-se mostrado uma boa resposta à necessidade de tecnologias alternativas que combinassem maior eficiência no tratamento de efluentes com custo operacional menor em relação a técnicas mais ortodoxas. (NASCIMENTO et al., 2017).

Os POAs podem incluir muitas técnicas, no entanto, ambas apresentam uma característica em comum, a formação de radicais livres, como por exemplo o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), que apresenta elevado potencial de oxidação, conferindo características que possibilitam a degradação de uma ampla faixa de poluentes orgânicos, pois conseguem atacar ligações químicas fortes, podendo ser aplicados em de diversas formas, como por exemplo no tratamento de água residuárias industriais, remediação de solos, água subterrânea e em tratamentos de água potável. (PAŹDZIÓR, BILIŃSKA, LEDAKOWICZ, 2019; PERA-TITUS et al, 2004; ZHANG et al. 2019). Além disso, esses compostos reagem de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápidos que outros oxidantes. Abaixo está listado o potencial padrão de algumas espécies oxidantes (NASCIMENTO et al, 2017):

O radical hidroxila pode ser formado de diversas maneiras, como a combinação de diferentes técnicas, como ozônio ou peróxido de hidrogênio com alguma fonte de radiação UV/Vis, e catalizadores. O processo de oxidação dos compostos orgânicos utilizando POA podem ser resumidos por três mecanismos: adição eletrofílicas, transferência eletrônica e abstração de um átomo de hidrogênio, como mostrado na figura 3.:

Tabela 3 - Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Agentes oxidantes	Potencial Padrão E° (V)
Flúor (F <sub>2</sub> )	3,00
Radical hidroxila (HO•)	2,80
Radical sulfato (SO <sub>4</sub> • <sup>-</sup> )	2,60
Átomo de oxigênio (O)	2,42
Persulfato (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	2,10
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Monopersulfato (HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	1,82
Peroxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,78
Ion permanganato (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1,67
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Oxigênio molecular (O <sub>2</sub> )	1,23

Fonte: Adaptado de (NASCIMENTO et al, 2017).

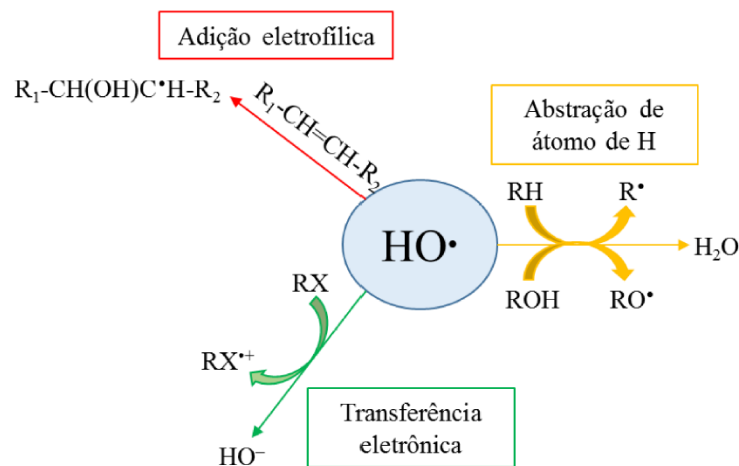


Figura 3 - Reações envolvendo o radical hidroxila.

Fonte: Adaptado de COLLIN, 2019.; PUPO NOGUEIRA et al. 2007.

Como as tecnologias de POA possui alto poder de oxidação e alto poder de reação química com matérias orgânicas, ela apresenta diversas vantagens associadas:

- Como a reação dos POAs apresentam inespecificidade no processo oxidativo, o POA torna-se viável para degradação de substratos de qualquer natureza

química, tendo destaque a degradação de compostos tóxicos e resíduos industriais que são resistentes aos tratamentos convencionais (GOGATE & PANDIT, 2004; KIWI et al., 1994; PARRA, 2001; SCOTT & OLLIS, 1995)

- Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos indesejados nas etapas de pré-tratamento (TABRIZI & MEHRVAR, 2004).
- Podem ser aplicados em contaminantes que a concentração é extremamente baixa (DOMÈNECH et al., 2001; GOGATE & PANDIT, 2004).
- Normalmente não geram resíduos indesejados, com exceção de processos que podem envolver precipitação (MORAIS, 2005).
- Podem ser utilizados em combinação com os processos convencionais, a fim de aumentar a eficiência global (ANDREOZZI et al., 1999)

No entanto, apesar das vantagens desse método, algumas limitações devem ser consideradas.

- Em determinadas situações, podem ser formados subprodutos com toxicidade similar ou até maior do que os compostos tratados inicialmente
  - Os custos podem ser significativos, especialmente em métodos que utilizam UV artificial ou técnicas eletroquímicas, devido à alta demanda de energia
- Nem todos os processos estão disponíveis em escala adequada



Figura 4 - Classificação dos processos oxidativos avançados segundo a técnica utilizada para gerar os radicais oxidantes.

Fonte: Adaptado de (VAGI; PETSAS. 2019)

## 5 REVISÃO BIBLIOGRAFICA DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO METOMIL COM POA

### 5.1 Degradação Microbiológica

Métodos como a biorremediação têm se destacado devido à capacidade dos micro-organismos de aproveitar sua diversidade genética e versatilidade metabólica para converter contaminantes em substâncias menos tóxicas, que podem ser reintegradas aos ciclos biogeoquímicos naturais (COLLA et al. 2008). Isso ocorre, pois, a utilização de alguns contaminantes, como os pesticidas, pode levar seleção de espécies reativas ao oxigênio (EROs), já que a eletronegatividade das estruturas químicas que compõe os pesticidas causa estresse oxidativo a esses micro-organismos (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020).

Com isso, as EROs são capazes de reduzir oxigênio em superóxidos, que podem ser posteriormente reduzidos a peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), tendo como consequência, a intervenção e modificação de vias bioquímicas, sistemas estruturais e enzimáticos, a fim de proteger esse micro-organismo de possíveis danos causados pelos xenobióticos (COLLA et al. 2008).

O EROs possui diversos mecanismos de degradação, no qual se destacam a oxidação direta, a geração de intermediários reativos e a mineralização completa. Na oxidação direta, o processo se dá principalmente através do radical hidroxila ( $\bullet OH$ ), fazendo a cisão de estruturas químicas do pesticida, promovendo a sua degradação (ZHANG et al., 2019; FENNER et al., 2013). Já na geração de intermediários reativos, as EROs fazem a conversão das moléculas dos pesticidas em intermediários, sendo normalmente menos complexo e mais reativo que a molécula original. Como esses intermediários são mais reativos, eles ficam mais sucessíveis a outras reações como oxidação e hidrólise. remediação (SINGH et al., 2017; RANGACHARI et al., 2020). No processo de mineralização completa, as EROs fazem a degradação total dos pesticidas em produtos finais inofensivos, no qual elimina quaisquer riscos ao meio ambiente, transformando-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. (NASCIMENTO et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

Esta revisão de três artigos científicos visa analisar a eficácia da degradação do pesticida Metomil utilizando micro-organismos. Os estudos revisados demonstram que o método é eficiente em degradar as moléculas do pesticida, com resultados consistentes e promissores para utilizar como alternativa para biorremediação de águas residuárias.

### 5.1.1 Artigo 1

Autores: Amritha G. Kulkarni e Basappa B. Kaliwal;

Título: **Biorremediation of Methomyl by *Escherichia coli***. Ederio Dino Bidoia and Renato Nallin Montagnolli (eds.), Toxicity and Biodegradation Testing, Methods in Pharmacology and Toxicology, 2018. DOI 10.1007/978-1-4939-7425-2\_4

Esse estudo mostra a potencialidade da *Escherichia coli* na degradação do metomil e determina o papel do plasmídeo na biorremediação. Para isso, o organismo foi inoculado em um meio sintético contendo o pesticida metomil em diferentes concentrações na faixa de  $10^{-3}$  –  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e em seguida foi incubado por 24, 48, 72 e 96 horas e submetido à análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), no qual foi observado a degradação do metomil.

A amostra de metomil foi a marca comercial Haryana, com 40% p/p. Foi preparada uma solução estoque de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de metomil com água destilada e esterilizada. Depois disso foram feitas as soluções com diferentes concentrações.

A *Escherichia coli* foram preparadas em ágar nutriente e incubadas a noite por 18-24 h a 37°C em condições estáticas. O valor LD<sub>50</sub> obtido nos resultados para *Escherichia coli* foi de 10 µg.

A análise de HPLC foi realizada com um sistema de HPLC Shimadzu. A coluna analítica usada foi a C18 (150 mm × 3 mm, 3 µm). A taxa de fluxo foi de 0,5 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção foi de 20 µL. As condições de eluição isocrática foram acetonitrila e água. O comprimento de onda para detecção foi de 231 nm.

Tabela 4 - Biodegradação do metomil pela *Escherichia coli*.

Group	Treatment concentration (M)	Degradation (%)				
		Duration (h)				
		(Control)	24 (h)	48 (h)	72(h)	96(h)
I	$10^{-7}$	53.66 ± 0.02	7.67 ± 0.03*	6.05 ± 0.02*	2.67 ± 0.03*	0.91 ± 0.02*
II	$10^{-6}$	61.39 ± 0.05	8.26 ± 0.03*	7.11 ± 0.03*	4.84 ± 0.03*	2.38 ± 0.03*
III	$10^{-5}$	91.74 ± 0.03	18.67 ± 0.04*	17.13 ± 0.05*	16.49 ± 0.01*	14.83 ± 0.02*
IV	$10^{-4}$	96.04 ± 0.02	43.65 ± 0.02*	42.20 ± 0.02*	41.71 ± 0.02*	40.49 ± 0.02*
V	$10^{-3}$	98.55 ± 0.03	63.56 ± 0.03*	62.56 ± 0.04*	61.50 ± 0.02*	60.37 ± 0.05*

Fonte: KULKAMI, KALIWAL, 2018

O estudo sobre a análise HPLC em intervalos regulares de 24h no meio sintético contendo metomil em diferentes concentrações  $10^{-3}$  –  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> revelou que houve uma diminuição significativa na concentração do metomil em todos os grupos tratados quando comparados com os controles correspondentes. Com isso, acredita-se que a *Escherichia coli* pode ser utilizada para biorremediação devido a sua facilidade de cultura e potencialidade de degradação do metomil em moléculas menos prejudiciais para o meio ambiente.

### 5.1.2 Artigo 2

Autores: C. S. Chen; T. W. Wu; H. L. Wang; S. H. Wu; C. J. Tien;

Título: **The ability of immobilized bacterial consortia and strains from river biofilms to degrade the carbamate pesticide methomyl.** International Journal of Environmental Science and Technology, 12(9), 2857–2866, 2014. doi:10.1007/s13762-014-0675-z

Essa publicação fez o estudo mostrando que é possível encontrar micro-organismos dispostos em biofilmes capazes de degradar poluentes xenobióticos, como por exemplo o pesticida metomil. O estudo mostrou que o consórcio bacteriano depositados no disco de cerâmica foi capaz de remover 91% do metomil adicionado (50 mg L<sup>-1</sup>) em 7 dias. O estudo também mostrou que o consórcio bacteriano

aclimatado por mais tempo nas esponjas de bucha removeu o metomil mais rápido do que o consórcio bacteriano que ficou menos tempo, mas ambos tiveram capacidade de remoção semelhantes com 92,4% e 92,2%, respectivamente.

Posteriormente, três espécies bacterianas foram isoladas do biofilme de rios aclimatados, e apenas a espécie identificada como *Sphingomonas sp.* foi capaz de remover o metomil, apresentando uma taxa de remoção de 44,7% em 7 dias na presença de açúcar e 32,5% na ausência de açúcar.

Os biofilmes de rios foram cultivados em discos de cerâmica, os quais foram pendurados e submersos na água do rio Tsen-Wen a uma profundidade de 1 metro e deixados por 21 dias. Após os 21 dias, os discos estavam totalmente cobertos por biofilmes, os quais posteriormente foram submetidos à cultura de enriquecimento contínuo em um béquer que continha meio de sal mineral (MSM) enriquecido com 50 mg L<sup>-1</sup> de metomil como única fonte de carbono. As culturas foram incubadas a 25°C sem iluminação. Os componentes do MSM em gramas por litro de água são: 1 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 2,1 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,01 g de MgSO<sub>4</sub>, 0,1 g de CaCl<sub>2</sub>, 0,001 g de FeSO<sub>4</sub>, 0,04 g de CuSO<sub>4</sub> e 0,002 g de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. O mesmo processo foi feito utilizando esponjas de bucha, mas com 2 tipos de consórcios de bactérias.

Após 0, 1, 2, 3, 5, e 7 dias, 50 mL de meio (feito em réplicas) foram coletados para determinar as concentrações do metomil.

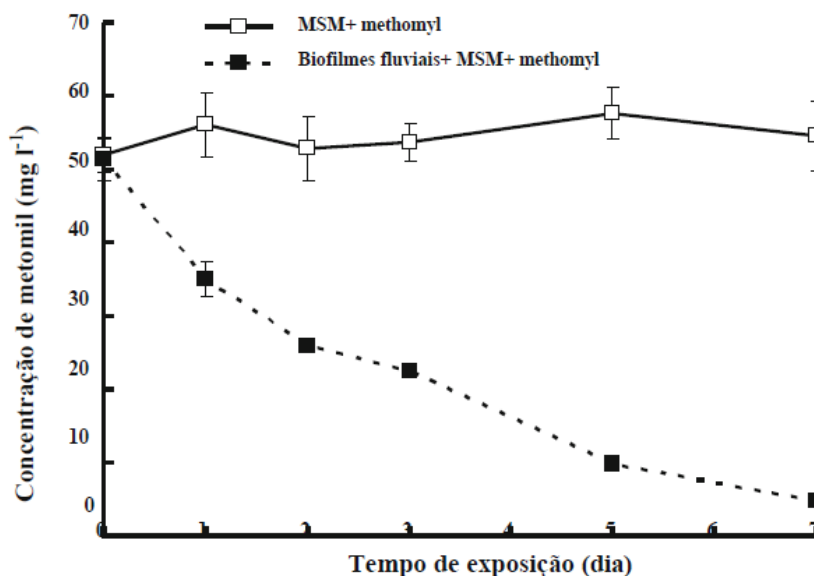


Figura 5 - Concentração média de metomil ao longo do tempo em meio de sal mineral (MSM) com e sem biofilmes e rio aclimatados em discos de cerâmica por 7 dias a 25°C.

Fonte: CHEN et al. 2014

Após o tempo de enriquecimento e exposição aclimatada, os biofilmes de rios mostraram alta capacidade de remover o metomil adicionado do MSM, com valores de 90,6% de remoção em 7 dias. Não houve diminuição do metomil no grupo de controle que não tinha biofilmes de rio.

Já nos biofilmes acondicionados em esponjas de bucha, nenhum metomil foi removido pelo consórcio bacteriano A nos primeiros 4 dias, no entanto, uma redução de 92,2% foi observada no quinto dia. Já o consórcio bacteriano B, houve uma redução de 92,4% de metomil no segundo dia.

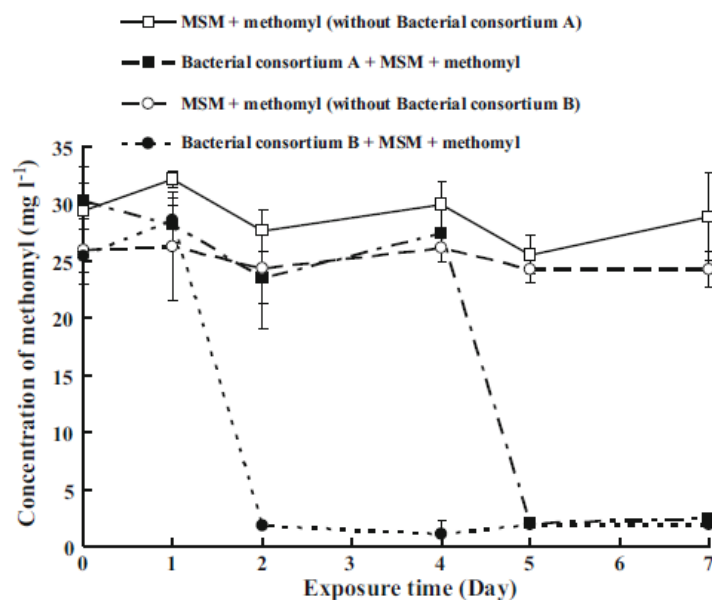


Figura 6 - Concentração média de metomil ao longo do tempo em meio de sal mineral (MSM) com e sem o consórcio de bactérias A e B em esponjas de bucha por 7 dias a 25°C.

Fonte: CHEN et al. 2014

Já para as cepas *Sphingomonas sp.*, *Pseudo-monas sp.* e *Shingobacterium sp.* que foram isoladas dos biofilmes, descobriu-se que algumas cepas *Sphingomonas sp.* são capazes de degradar o metomil. A capacidade dessas cepas isoladas degradar o metomil com ou sem presença de glicose é mostrado que as espécies *Pseudo-monas sp.* e *Shingobacterium sp.* e o grupo controle não removeram o metomil, enquanto a *Sphingomonas sp.*, foi capaz de remover o metomil em 7 dias uma taxa de 32,5% sem glicose e de 44,7% ao adicionar a glicose.

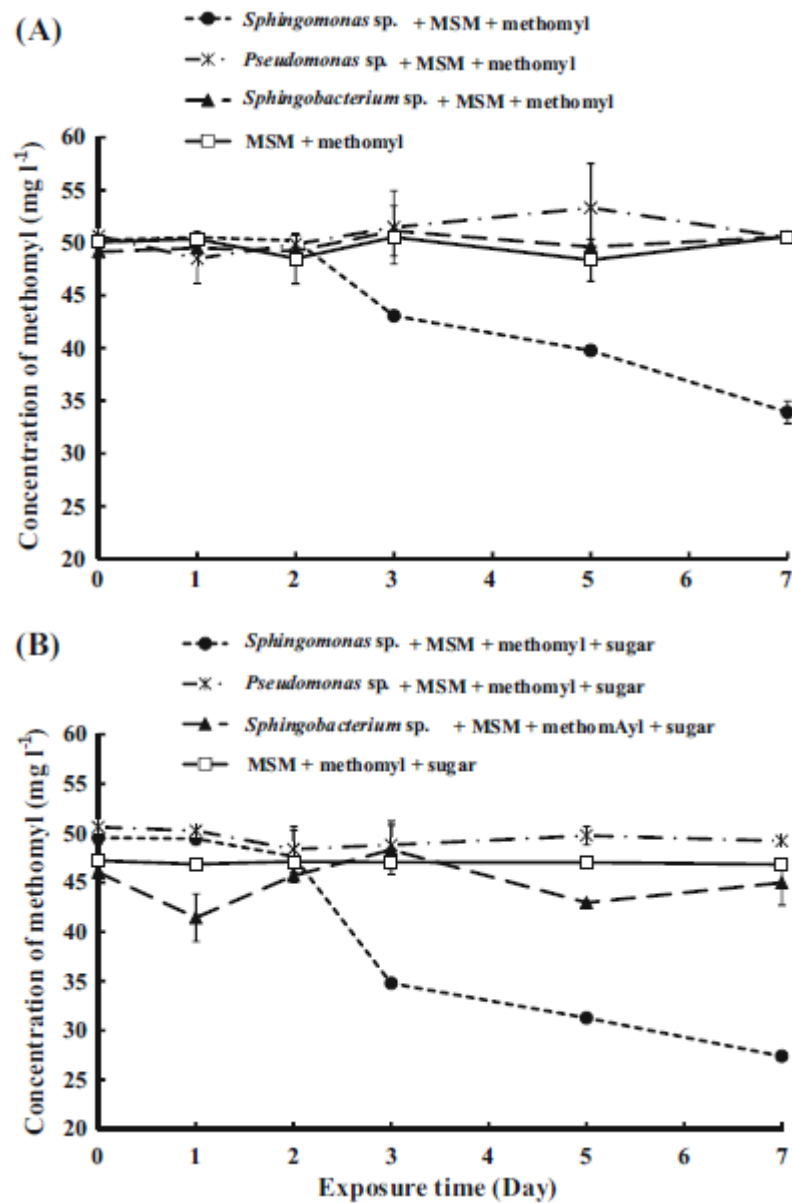


Figura 7 - Concentração média de metomil ao longo do tempo em meio de sal mineral (MSM) com e sem espécies bacterianas isoladas por 7 dias a 25°C sob a ausência e a presença de glicose.

Fonte: CHEN et al. 2014

### 5.1.3 Artigo 3

Autores: Shimei Pang; Ziqiu Lin; Wen-Juan Chen; Shao-Fang Chen; Yaohua Huang; Qiqi Lei; Pankaj Bhatt; Sandhya Mishra; Shaohua Chen; Huishan Wang.

Título: **High-efficiency degradation of methomyl by the novel bacterial consortium MF0904: Performance, structural analysis, metabolic pathways and**

**environmental bioremediation.** International Journal of Environmental Science and Technology, 12(9), 2857–2866, 2014. doi:10.1007/s13762-014-0675-z

Esse estudo mostra que um novo consórcio microbiano, o MF0904 pôde degradar 100% de metomil em uma concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> em 96 horas. Além disso, cinco novos metabólitos, incluindo etanamida, 1,2-dimetildissulfano, 2-hidroxiacetoneitrila, N-hidroxiacetamida e acetaldeído foram identificados usando cromatografia gasosa com espectrometria de massa, indicando que o metomil pode ser degradado inicialmente por hidrólise de sua ligação éster, seguida pela clivagem do anel C-S e metabolismo subsequente.

Nesse experimento, o metomil foi dissolvido em acetona de grau analítico para preparar uma solução estoque de 10.000 mg L<sup>-1</sup> que foi armazenado. O MSM foi preparado com 2 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,5 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1,5 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,2 g de MgSO<sub>4</sub>, 0,01 g de CaCl<sub>2</sub>, 0,001 g de FeSO<sub>4</sub>, 0,04 g de CuSO<sub>4</sub>. O meio Luria-Bertani (LB) preparado com 10 g triptona, 10 g de NaCl e 5 g de extrato de levedura por litro de água. Foi adicionado 5 g de solo da fazenda contaminada com metomil contendo 50 mL de MSM contendo metomil 50 mg L<sup>-1</sup>. Essa mistura foi incubada por 7 dias a 30°C e depois 5 mL dessa mistura foi transferida para outro frasco contendo 50 mL de MSM com 100 mg L<sup>-1</sup> de metomil, e essa mistura foi incubada por mais 7 dias. Após várias transferências sucessivas, foi obtida uma mistura de bactérias que foi denominada de consórcio MF0904. O consórcio MF0904 foi inoculado em meio LB a 30°C, com agitação de 200 rpm por 12 h até que sua densidade óptica (OD<sub>600</sub>) fosse maior que 1,0, então foi misturado com 40% de glicerina em uma proporção 1:1 e armazenado a -80°C para estudos experimentais posteriores.

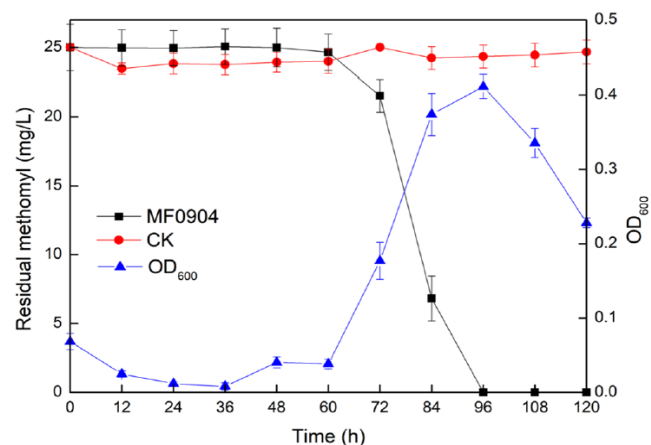


Figura 8 - Degradação de metomil em MSM usando o consórcio microbiano MF0904. Fonte: PANG et al. 2014.

No experimento, o consórcio MF0904 teve um platô de 60 horas, durante o qual o valor da OD<sub>600</sub> diminuiu e depois aumentou. Das 60h iniciais até as 96h foi percebido que o metomil foi degradado rapidamente.

O estudo também mostrou utilizando CG-MS que nove estruturas foram encontradas nesse experimento que podem ser o metomil e seus metabolitos.

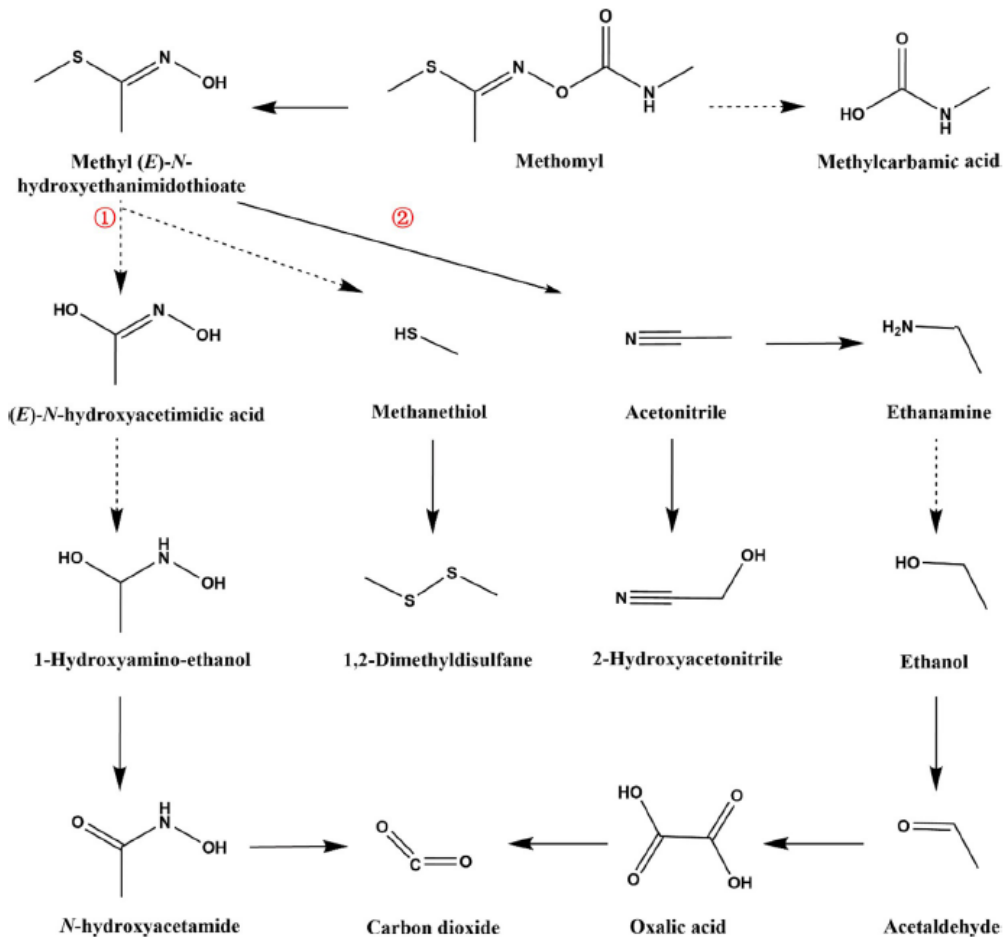


Figura 9 - Vias metabólicas para a degradação do metomil pelo consórcio microbiano MF0904.  
Fonte: PANG et al. 2014.

#### 5.1.4 Considerações finais

Os três estudos mostraram que micro-organismos foram capazes em degradar o metomil de maneira eficiente. Também é mostrado que é possível fazer a seleção de micro-organismos que são mais eficientes na degradação do metomil e que um consórcio de micro-organismos foi mais eficiente na degradação do que a cepa

separada individualmente. Um possível impeditivo para o uso no tratamento de águas residuárias é o tempo necessário para que os micro-organismos metabolizem esse xenobiótico.

## 5.2 Fenton

O processo Fenton pode ser uma alternativa para o tratamento de águas residuárias, pois ele é capaz de fazer a degradação de uma gama de compostos orgânicos.

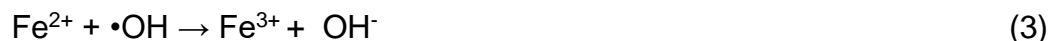
O mecanismo básico do processo Fenton consiste na oxidação química e posterior coagulação química dos compostos orgânicos, no qual utiliza-se íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) que são oxidados a íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) para decompor o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para formar os radicais hidroxila (PUPO NOGUEIRA et al. 2007):



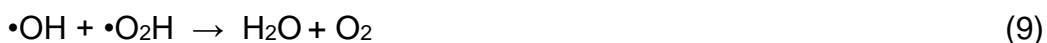
É primordial que haja excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a reação, pois os íons  $\text{Fe}^{3+}$  gerados podem ser reduzidos a íons  $\text{Fe}^{2+}$  e produzindo radicais hidroperoxila ( $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ), regenerando o  $\text{Fe}^{2+}$  (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013):



Outras reações importantes são:



Essas reações são limitantes no processo Fenton, pois o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é consumido enquanto o  $\text{Fe}^{2+}$  é regenerado. Outras reações como a interação entre os radicais também ocorrem (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013):



Uma das vantagens do processo Fenton é que ele pode ser realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica, seus reagentes são de fácil armazenamento e manuseio e não causam danos ambientais. No entanto esse processo apresenta duas desvantagens principais: O desperdício de oxidantes devido ao ataque da hidroxila radicalar ao peróxido de hidrogênio e outras espécies intermediárias e a perda contínua de ferro e a formação de lodo sólido devido a formação de complexos ferrosos que podem precipitar.

### 5.2.1 Artigo 1

Autores: M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane e Y. Ait-Ichou.

Título: **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system.** Separation and Purification Technology, v.61 (1), p. 103-108, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.017>

Nesse artigo foram realizados estudos a respeito da degradação do metomil utilizando os processos Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) e foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ). Foram feitos estudos relacionando a taxa de degradação do pesticida com o pH, das concentrações iniciais do pesticida, do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , do  $\text{Fe}^{2+}$  e da relação  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0$ . Também foram feitos estudos a respeito dos parâmetros ideais, os quais foram obtidos em pH 3 para Fenton e foto-Fenton. O metomil utilizado foi o disponível da Merck Chemical Company Darmstadt, foi utilizado o sulfato ferroso hepta-hidratado ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) como fonte de  $\text{Fe}^{2+}$ , peróxido de hidrogênio (35% v/v) e para os experimentos fotoquímicos, foi usada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão 125W com radiação máxima de 365 nm.

Foram feitos experimentos nas seguintes condições:

- 1- Pesticida + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2- Pesticida + UV
- 3- Pesticida + UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 4- Pesticida + UV + Fe<sup>2+</sup>
- 5- Pesticida + Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton)
- 6- Pesticida + Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV (Foto-Fenton)

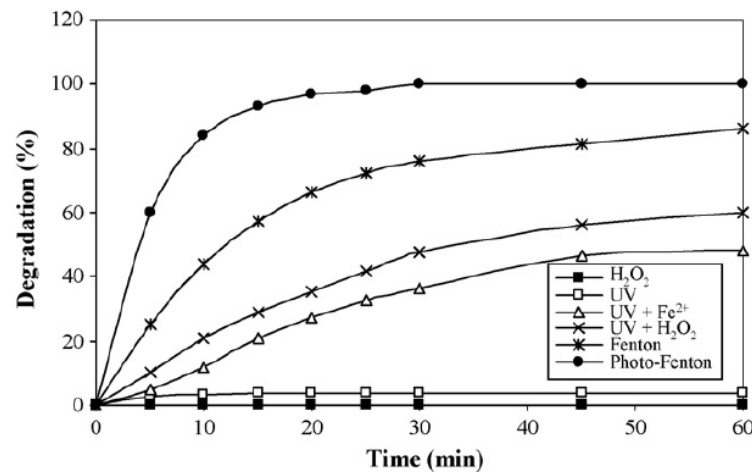


Figura 10 - Degradação do metomil em diferentes condições. pH = 3; [pesticida] = 0,123 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>2+</sup>] = 0,5 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>.  
Fonte: TAMIMI et al. 2008.

Foi observado que a degradação do metomil utilizando processo Fenton e foto-Fenton foram superiores em relação as outras condições, com a remoção de 86,1% do metomil em 60 minutos com o processo Fenton, enquanto a remoção do metomil utilizando o processo foto-Fenton foi de 100% em 30 minutos. As eficiências relativas dos processos acima são as seguintes:

$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  (Foto-Fenton) >  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton) >  $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$  >  $\text{UV} + \text{Fe}^{2+}$  >  $\text{UV}$  >  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Os resultados mostraram que os processos Fenton e foto-Fenton são processos eficientes na degradação do metomil, sendo que o processo foto-Fenton se mostrou mais eficiente em relação ao Fenton.

### 5.2.2 Artigo 2

Autores: Chihhao Fan, Ching-Yi Horng, Shih-Jian Li.

Título: **Structural characterization of natural organic matter and its impact on methomyl removal efficiency in Fenton process.** Chemosphere, v.93 (1), p.178-183, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.027>

Esse estudo teve como objetivo caracterizar a variação estrutural da Matéria Orgânica Natural (MON) durante o processo Fenton, no qual foram adicionados metomil e ácido húmico para investigação. Alguns experimentos preliminares foram realizados para determinar as concentrações dos reagentes de Fenton sem a presença de MON.

Foi observada uma remoção de 80% do metomil utilizando a proporção 1:1 para os reagentes de Fenton. Na presença de MON, a remoção do metomil pelo processo de Fenton foi ainda mais acentuada. Também foi observado que a MON pode competir com o metomil pelos radicais hidroxila e também intensificar a geração catalítica desses radicais ao promover a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ .

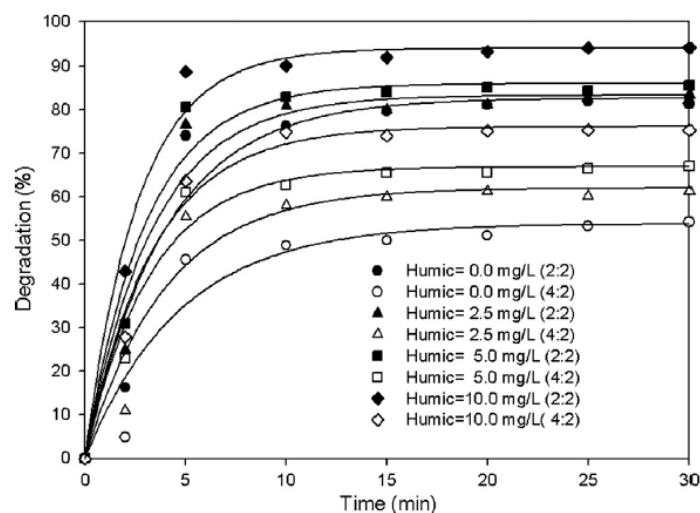


Figura 11 - Degradação do metomil pelo processo Fenton em diferentes concentrações de ácido  $0,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  húmico e razão de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para  $\text{Fe}^{2+}$  de  $4 \text{ mmol L}^{-1} : 2 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $2 \text{ mmol L}^{-1} : 2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Fonte: FAN, HORNG & LI, 2013.

Os autores observaram que sem a presença de MON, a remoção mais eficiente foi com a proporção 2:2 e que aumentos adicionais de nas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e

$\text{Fe}^{2+}$  não causaram aumento aparente na remoção do metomil. Já na presença de MON, a hipótese é que ele pode competir com o metomil para o consumo de radicais hidroxila e aumentar a geração catalítica de radicais hidroxila reduzindo o  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$ , e essa disputa ocasionou o aumento da geração de radicais hidroxila, aumentando a degradação do metomil no estudo.

### 5.2.3 Artigo 3

Autores: Chihhao Fan, Ming-Chu Liao.

Título: **The mechanistic and oxidative study of Methomyl and Parathion degradation by Fenton process.** International Journal of Chemical and Molecular Engineering, v.3, (11), 2009.

Esse estudo teve como objetivo investigar a degradação do pesticida paration e metomil em fase aquosa pelo processo Fenton. Para isso, foi explorada a degradação dos dois pesticidas em diferentes condições de pH, concentração inicial do pesticida, concentração de ácido húmico e concentração do reagente de Fenton. A dosagem ideal dos reagentes de Fenton (ou seja, a razão da concentração molar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para  $\text{Fe}^{2+}$ ) em pH 7 para a degradação do paration foi igual a 3, resultando na degradação de 50% desse pesticida. Já para o metomil, a razão da dosagem ideal para a degradação do metomil foi igual a 1, com 80% de remoção do metomil.

Todos os experimentos foram realizados em um béquer de 250 mL em pH 7. As concentrações iniciais dos dois pesticidas são de 20 ppm. Para os experimentos de degradação, foram utilizadas concentrações de 0, 1, 2 e 3 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Em cada teste, as concentrações dos pesticidas foram monitoradas em 0, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos após o início da reação. As amostras foram analisadas usando HPLC e detector UV.

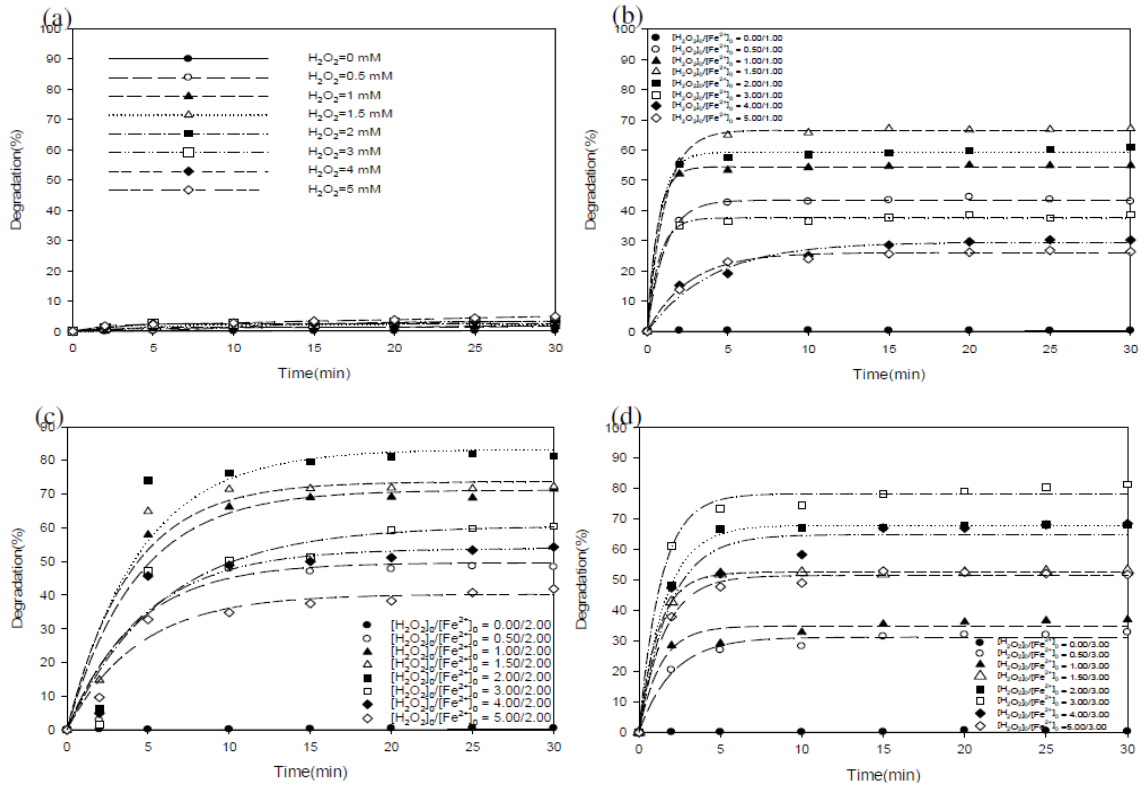


Figura 12 - Degradação do metomil em diferentes dosagens do reagente de Fenton e concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em (a) 0  $\text{mmol L}^{-1}$ , (b) 1  $\text{mmol L}^{-1}$ , (c) 2  $\text{mmol L}^{-1}$ , e (d) 3  $\text{mmol L}^{-1}$ .

Fonte: FAN & LIAO, 2009.

Para o metomil, a ausência de  $\text{Fe}^{2+}$  não houve degradação. Na concentração de 1 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  a maior remoção do metomil foi de 68% quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de 1,5  $\text{mmol L}^{-1}$ . Quando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi de 2  $\text{mmol L}^{-1}$ , a maior eficiência de remoção de metomil foi de 80% quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de 2  $\text{mmol L}^{-1}$ ; quando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi de 3  $\text{mmol L}^{-1}$ , a remoção mais eficaz de metomil foi de 80% tendo 3  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De maneira geral, quando houve a diminuição da razão de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou a degradação do metomil. O aumento da concentração dos reagentes de Fenton também influenciou na eficiência de degradação do metomil.

#### 5.2.4 Considerações Finais

Foi observado que o processo Fenton é eficaz na remoção do metomil, apresentando resultados promissores para a remoção desse poluente em meio aquoso, sendo uma boa alternativa para a utilização no tratamento de águas residuárias. É importante ressaltar que apesar de ser eficaz, esse processo pode apresentar barreiras devido ao custo dos reagentes envolvidos.

### 5.3 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton também tem se mostrado promissor a para o tratamento de águas residuárias, conferindo a mesma capacidade de degradação de moléculas orgânicas.

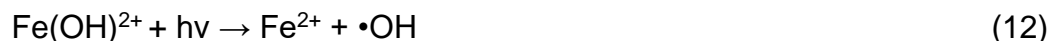
Como foi dito no processo Fenton, ele é caracterizado pela geração de radicais hidroxila através da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$ :



É importante ressaltar que segundo PUPO NOGUEIRA et al, em solução aquosa os íons férricos existem na forma de complexo aquoso, como por exemplo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  em pH 0. Conforme o pH é aumentado, são formadas compostos hidroxilados, conforme demonstra a equação abaixo:



Então, estudos mostraram que quando essa nova espécie é formada, a irradiação na região do UV-vis pode produzir  $\text{Fe}^{2+}$ , que pode ser utilizado posteriormente na reação de Fenton, juntamente com a formação do radical hidroxila que também é formado.



Isso ocorre pois quando o complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  sofre irradiação na região UV/Vis, ocorre a transferência de carga metal ligante (“ligand to metal charge transfer”, LMCT) que implica na redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  e oxidação do ligante. (PUPO NOGUEIRA et al. 2007, VILLA, SILVA & NOGUEIRA, 2007)

A combinação desses processos são base do processo foto-Fenton, que tem sido utilizado na degradação de inúmeros contaminantes orgânicos.

### 5.3.1 Artigo 1

Autores: María Micó, Styliani Chourdaki, Jordi Bacardit e Carmen Sans

Título: **Comparison between Ozonation and Photo-Fenton processes for pesticide Methomyl removal in advanced greenhouses.** Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 32:4, p. 259-264, 2014. DOI: 10.1080/01919512.2010.493477

Nesse trabalho foram realizados estudos sobre a degradação do metomil através de 2 processos, o foto-Fenton e a ozonização. Para isso, foram utilizadas soluções padrão de metomil com concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . As análises mostraram que ambos os métodos são eficazes na degradação do pesticida.

Para a reação de Fenton foram utilizados 1,8 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% p/v e  $70 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , os quais foram adicionados em um recipiente e mantidos em  $25^\circ\text{C}$ , em seguida lâmpadas azuis de 8 W e emitindo radiação entre 350 nm e 400 nm foram ligadas e deixadas até que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  fosse todo consumido.

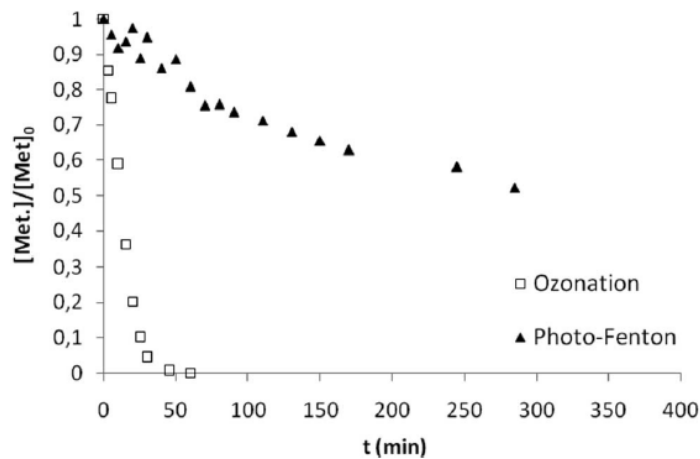


Figura 13 - Comparação entre os tratamentos em termos de eliminação do pesticida ao longo dos processos. Foto-Fenton: pH = 2,7;  $[H_2O_2] = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 70 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[metomil] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ . Ozonização: pH livre,  $[O_3] = 10,5 \text{ g m}^{-3}$ ,  $q = 50 \text{ L h}^{-1}$ .  
Fonte: MICÓ et al. 2014.

A degradação do metomil via processo foto-Fenton conseguiu degradar em aproximadamente 300 minutos cerca de 40% do metomil, enquanto o processo de ozonização conseguiu a completa degradação do pesticida em aproximadamente 60 minutos. Isso mostra que o processo foto-Fenton é eficaz na degradação do pesticida, no entanto possui limitações relacionadas diretamente com a proporção dos reagentes de Fenton, pH e tempo de reação, enquanto o processo de ozonização se mostrou mais eficaz em relação ao processo foto-Fenton, degradando de forma mais eficiente e em menos tempo.

### 5.3.2 Artigo 2

Autores: M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane e Y. Ait-Ichou.

Título: **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system**. Separation and Purification Technology, v.61 (1), p. 103-108, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.017>

Esse estudo é o mesmo apresentado no processo Fenton, com foco no processo foto-Fenton.

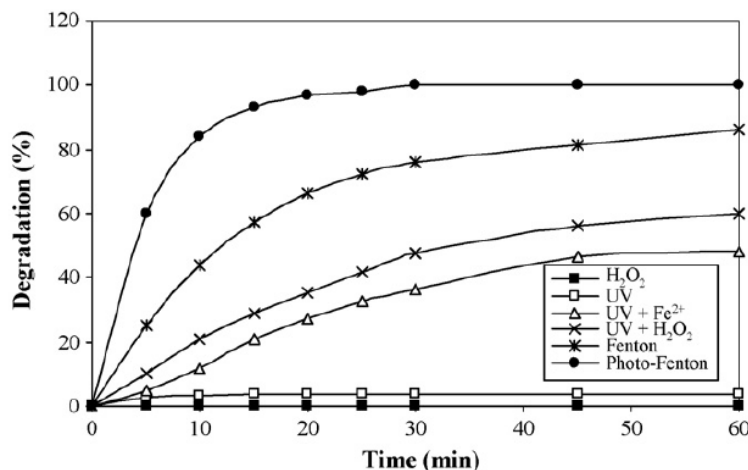


Figura 14 - Degradação do metomil em diferentes condições. pH = 3; [pesticida] = 0,123 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>2+</sup>] = 0,5 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>.  
Fonte: MICÓ et al. 2014.

Foi observado que tanto o processo Fenton quanto o foto-Fenton foram eficazes na degradação do metomil comparado com as outras condições, com a remoção de 86,1% do metomil em 60 minutos com o processo Fenton, enquanto a remoção do metomil utilizando o processo foto-Fenton foi de 100% em 30 minutos.

A eficiência do processo foto-Fenton se deve a formação de mais radicais hidroxila no processo, pois a combinação do processo com a luz UV aumentou o poder de oxidação do reagente de Fenton, devido principalmente à foto redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> a partir do complexo Fe(OH)<sup>2+</sup> como mostrado nas equações 11 e 12.

### 5.3.3 Artigo 3

Autores: A. Zapata, T. Velegraki, J. A. Sánchez-Pérez, D. Mantzavinos, M. I. Maldonado, S. Malato.

Título: **Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability.** Applied Catalysis B: Environmental, v.88 (3-4), p.448-454, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.024>

Esse estudo propõe a combinação do processo foto-Fenton e biológico para a degradação de cinco pesticidas comerciais: Vydate (10% oxamil), Metomur (20%

metomil), Couraze (20% imidacloprid), Ditimur-40 (40% dimethoate) e Scala (40% pirimetanil).

O ponto a se atentar é na etapa em que acontece a comparação entre o processo Fenton e foto-Fenton para degradar a mistura com os cinco pesticidas. A degradação da mistura de pesticidas pelo processo Fenton foi avaliada utilizando uma concentração de ferro de 20 mg L<sup>-1</sup> em dois valores de DOC (do inglês: Dissolved Organic Carbon), 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>. Para o experimento de foto-Fenton foi utilizado 20 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e DOC inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>.

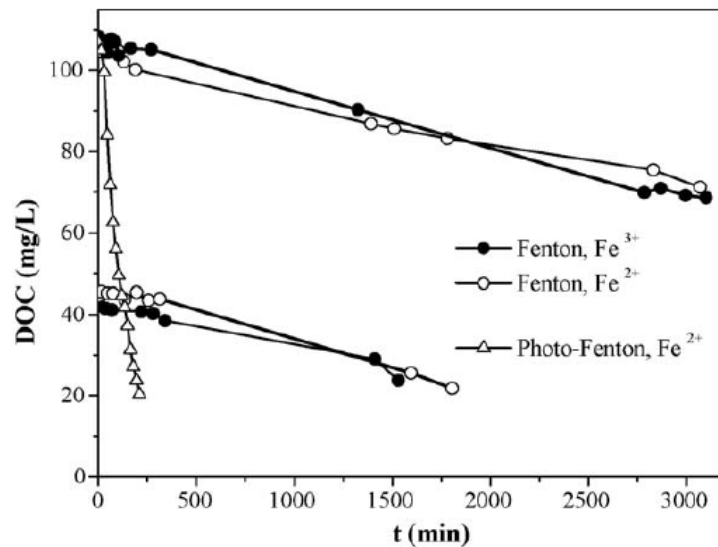


Figura 15 - Comparação do processo Fenton (Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) em diferentes DOC<sub>0</sub> (50 e 100 mg L<sup>-1</sup>) e processo foto-Fenton em DOC<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup> da mistura utilizando 20mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>.

Fonte: ZAPATA et al. 2009.

Tabela 5 - Comparação da degradação Fenton e foto-Fenton da mistura de pesticidas em DOC<sub>0</sub> de 100 mg L<sup>-1</sup>.

	Fenton	Photo-Fenton
Reaction time for elimination of active ingredients (min)	820	45
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumed for total elimination of active ingredients (mM)	5.5	6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumed for 20% mineralization (mM)	6.7	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumed for 35% mineralization (mM)	10	15

Fonte: ZAPATA et al. 2009.

A degradação dos pesticidas pelo processo Fenton mineralizou 35% em 3000 minutos, enquanto o processo foto-Fenton mineralizou 80% dos compostos em 240 minutos. Então, através de foto-Fenton, a degradação e mineralização é

significativamente mais eficaz, mostrando que a adição da luz UV foi determinante para o aumento da degradação.

#### 5.3.4 Considerações finais

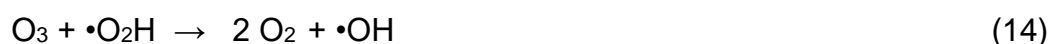
Foi observado que o processo foto-Fenton foi eficaz na degradação do pesticida metomil, e que na presença de alguma fonte de fótons, o processo se torna mais eficaz devido a maior regeneração do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , tendo como consequência a síntese do radical hidroxila de maneira mais eficiente, diminuindo o tempo global da reação.

É importante ressaltar que esse método possui as mesmas limitações que o processo Fenton no que tange a custos dos reagentes.

## 5.4 Ozonização

Ozônio ( $\text{O}_3$ ) é uma molécula constituída de três átomos de oxigênio, sendo ele um gás incolor solúvel em água. É altamente reativo, sendo um forte oxidante, assim como a hidroxila radicalar ( $E^\circ=2,07 \text{ V}$  do  $\text{O}_3$  versus  $E^\circ=2,80 \text{ V}$  do  $\bullet\text{OH}$ ), corrosivo e tóxico aos seres vivos (VECCHIO, 2019).

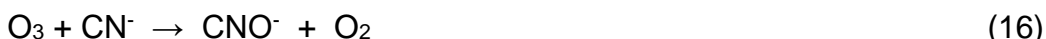
O ozônio devido as suas características de ser bastante reativo, é um potencial candidato para ser utilizado em POA, já que ele pode reagir com diversos compostos orgânicos e em pH básico, é capaz de gerar radicais hidroxila (CÔRTEZ, 2016)



Podemos classificar as reações com ozônio envolvendo dois mecanismos:

- **Reação direta ou ozonólise:** Ocorrem principalmente em pH ácido e neutro, no qual o ozônio molecular é mais solúvel em água e sua seletividade é maior

para reações orgânicas com determinados grupos eletrofílicos, tendo como prioridade insaturações, sistemas aromáticos, aminas não protonadas, fenóis, álcoois e diferentes ânions. Compostos alifáticos não possuem preferência por essa rota, sendo mais indicado a utilização da reação indireta (VECCHIO, 2019). Eis alguns exemplos de reação direta envolvendo ozônio:



• **Reação indireta:** Ocorrem principalmente em pH básico, no qual o ozônio em meio aquoso reage com a água, ocasionando a formação de espécies radicalares, sendo que o radical hidroxila é o mais eficiente na oxidação e degradação de moléculas orgânicas em relação ao próprio ozônio e outras espécies formadas (VECCHIO, 2019). Abaixo estão algumas possíveis reações envolvendo a ozonização em meio básico:



### 5.4.1 Artigo 1

Autores: María Micó, Styliani Chourdaki, Jordi Bacardit e Carmen Sans

Título: **Comparison between Ozonation and Photo-Fenton processes for pesticide Methomyl removal in advanced greenhouses.** *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 32:4, p. 259-264, 2014. DOI: 10.1080/01919512.2010.493477

Esse estudo é o mesmo presente no tópico do processo Foto-Fenton, mas com perspectiva no processo de ozonização.

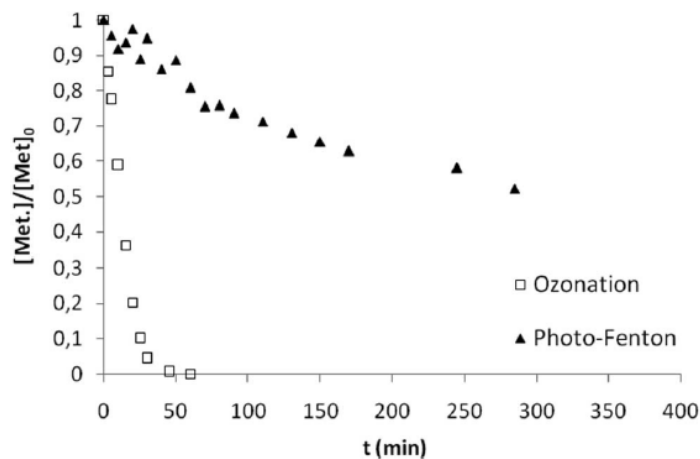


Figura 16 - Comparação entre os tratamentos em termos de eliminação do pesticida ao longo dos processos. Foto-Fenton: pH = 2,7;  $[H_2O_2] = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 70 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[metomil] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ . Ozonização: pH livre,  $[O_3] = 10,5 \text{ g m}^{-3}$ ,  $q = 50 \text{ L h}^{-1}$ .  
Fonte: MICÓ et al. 2014.

Os experimentos sugerem que a ozonização é capaz de eliminar o metomil por completo em aproximadamente 60 minutos, mostrando a eficácia desse tratamento para a degradação do metomil. Como o processo foi realizado em pH predominantemente ácido, a oxidação se dá pela via direta, sendo que nessa situação, o ozônio é a principal espécie oxidante.

Um ponto de divergência é que apesar do ozônio apresentar alta eficiência na degradação do metomil, foi realizado uma análise que expressa a toxicidade dos produtos obtidos no processo de degradação no qual é expresso em Unidades Tóxicas (TU do inglês: Toxic Units), e quanto mais próximo de 100 for o TU, mais tóxica será a amostra.

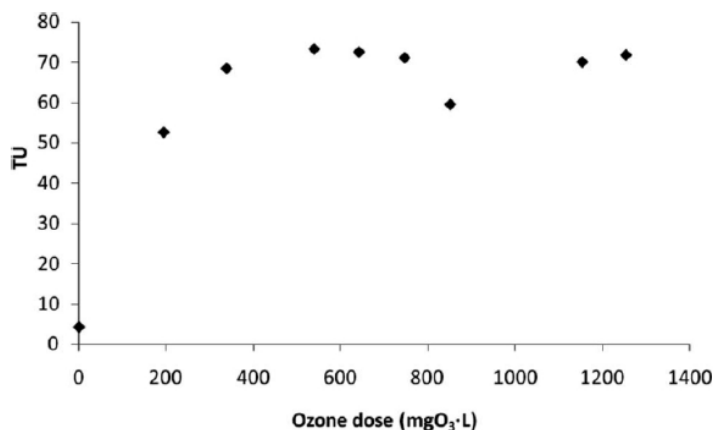


Figura 17 - Evolução da Toxicidade por meio do processo de ozonização em termos de TU. pH livre,  $[O_3] = 10,5 \text{ g m}^{-3}$ ,  $q = 50 \text{ L h}^{-1}$ .  
Fonte: MICÓ et al. 2014.

É possível observar que com o aumento do tempo, a toxicidade da amostra aumentou consideravelmente, mostrando que apesar da molécula de metomil ser degradada, são gerados intermediários tóxicos que não são destruídos durante o processo, causando alta toxicidade no efluente. No fim, o estudo revelou que, quando se avalia a eficácia de uma técnica de oxidação na remoção de poluentes, a depleção do composto-alvo precisa ser complementada com uma caracterização da biocompatibilidade dos intermediários.

#### 5.4.2 Artigo 2

Autores: Chia-Chi Chang, Claire Trinh, Chun-Yu Chiu, Ching-Yuan Chang, Sheng-Wei Chiang, Dar-Ren Ji, Jyi-Yeong Tseng, Chiung-Fen Chang e Yi-Hung Chen.

Título: **UV-C irradiation enhanced ozonation for the treatment of hazardous insecticide methomyl.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v.49, p. 100-104, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.001>

Nesse artigo foi estudado a decomposição do metomil por processo de ozonização (OZ) e fotólise ultravioleta (UV-OZ). Foram feitos experimentos no processo de ozonização variando o pH, e ele mostrou que o metomil pôde ser completamente degradado na dosagem de ozônio aplicada por volume de líquido ( $m_{A,in}$ ) de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, devido à formação de intermediários orgânicos

ácidos, o processo de ozonização não resulta em uma degradação significativa do carbono total (TOC do inglês: Total Organic Carbon) em valores de pH 2 e pH 7.

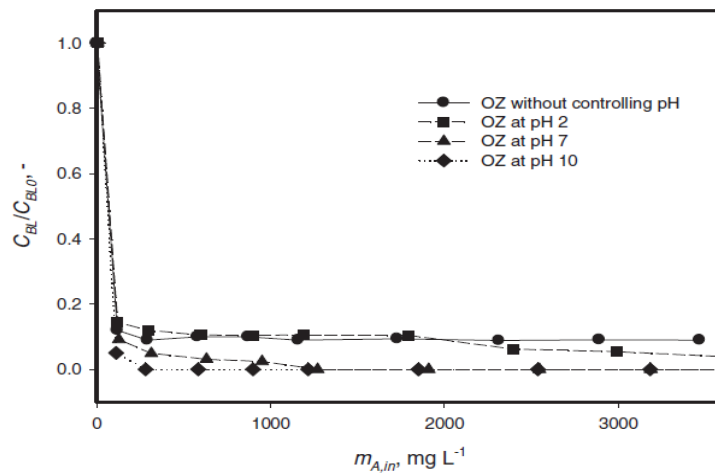


Figura 18 - Efeitos da dosagem de ozônio aplicado por volume de líquido na decomposição do metomil para o processo de OZ para vários valores de pH.  
Fonte: CHANG et al. 2015.

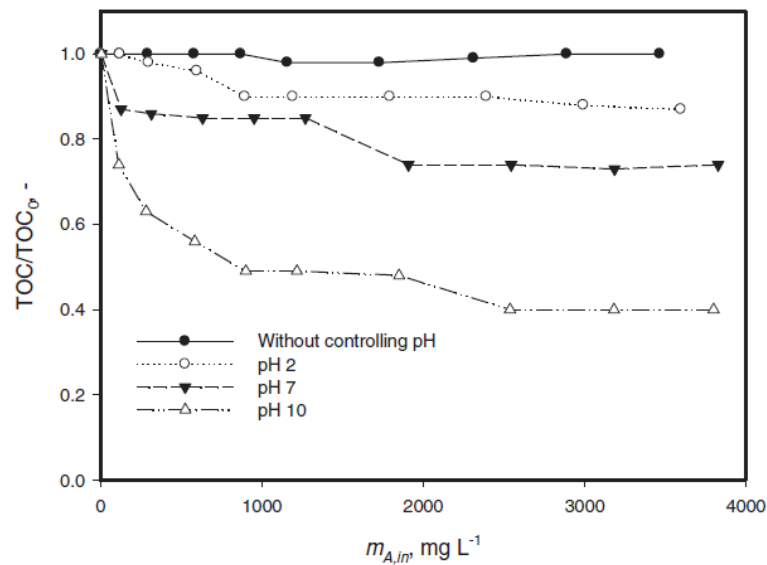


Figura 19 - Efeitos da dosagem de ozônio na decomposição de TOC para o processo OZ em vários valores de pH.  
Fonte: CHANG et al. 2015.

Os resultados mostram que há um aumento pouco expressivo na degradação do metomil quando ocorre aumento no pH de 2 para 7 e de 7 para 10, no entanto, OZ não resulta em uma degradação significativa de TOC em valores de pH 2 e pH 7, o que mostra que o processo de mineralização do metomil está diretamente relacionada ao pH.

### 5.4.3 Artigo 3

Autores: Chenghui Liu, Chen Chen, Aili Jiang, Yanhui Zhang, Qiqi Zhao e Wenzhong Hu.

Título: **Effects of aqueous ozone treatment on microbial growth quality, and pesticide residue of fresh-cut cabbage.** Food Science & Nutrition, v.9(1), p.52-61, 2020. DOI: 10.1002/fsn3.1870

Nesse estudo foi avaliada a influência do tratamento com ozônio em meio aquoso ( $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) por 1, 5 e 10 minutos no crescimento microbiano. A remoção de pesticidas utilizando o tratamento de ozônio aquoso por 5 minutos também foi estudado e determinado.

O ozônio aquoso de  $1,4 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparado a partir de gás ozônio que foi borbulhado em água deionizada estéril a uma taxa de fluxo de  $800 \text{ mg h}^{-1}$  por 30 minutos até obter a concentração utilizada no experimento.

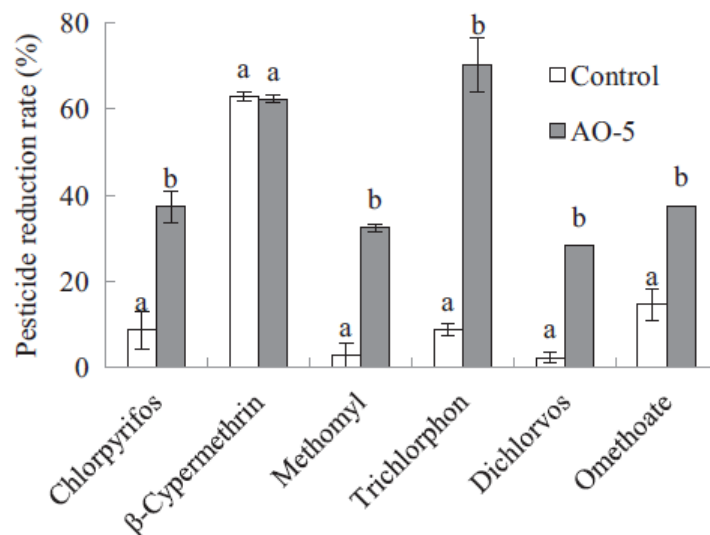


Figura 20 - Efeitos no tratamento com ozônio aquoso na remoção de resíduos de diferentes pesticidas.

Fonte: LIU et al. 2020.

O efeito no tratamento aquoso de ozônio foi realizado em seis tipos de pesticidas utilizados no plantio de repolho. Com exceção da  $\beta$ -cipermetrina, a eficiência da remoção dos pesticidas foi significativamente maior do que no grupo controle. As eficiências do grupo AO-5 (ozônio aquoso, período de reação de 5

minutos) foram de 37,26% para o clorpirifós, 32,37% para o metomil, 28,13% para o diclorvós e 37,5% para o omeotato, enquanto no grupo controle foi de 8,70% para o clorpirifós, 2,80% para o metomil, 2,80% para o diclorvós e 14,58% para o omeotato, enquanto a remoção da  $\beta$ -cipermetrina foi de 62,87% no grupo AO-5 e 62,28% no grupo controle, mostrando que o tratamento com ozônio aquoso teve pouca ou nenhuma influência na remoção dos pesticidas . A remoção maior foi do triclorfor com 70,30%.

#### 5.4.4 Considerações Finais

A ozonização se mostrou uma alternativa promissora para o tratamento de águas residuárias contaminadas por pesticidas devido a fácil síntese de ozônio, apesar do custo elevado e da sua eficiência estar ligado as condições do meio. No entanto, a formação de subprodutos indesejados durante a degradação do pesticida requer um maior monitoramento, uma vez que alguns desses produtos podem apresentar maior toxicidade residual comparada ao pesticida.

## 5.5 Fotocatálise e Foto-Eletrocatalise

Fotocatálise é um processo físico no qual é utilizado a luz, podendo estar no espectro UV-Vis para que possa ativar um catalisador, que em sua maioria é um semicondutor, para a promoção de reações químicas. Processos envolvendo fotocatalise estão se mostrando promissores para a remoção de poluentes emergentes, uma vez que durante o processo são sintetizados radicais hidroxilas ( $\bullet$ OH), promovendo a quebra de moléculas orgânicas (FUJISHIMA & HONDA 1972).

Podemos ter dois principais tipos de processos fotocatalíticos, a fotocatalise homogênea e a fotocatalise heterogênea, que depende diretamente da natureza e forma física dos reagentes.

Quando temos o reagente e o catalisador na mesma fase, temos o que chamamos de fotocatalise homogênea, já quando o catalisador e o reagente estão em fases diferentes, geralmente o catalisador na fase sólida e os reagentes na fase líquida ou gasosa, temos a fotocatalise heterogênea (AMETA, SOLANKI, BENJAMIN & AMETA, 2018).

O princípio da fotocatalise ocorre quando os semicondutores usados no processo são bombardeados com alguma fonte luminosa no comprimento de onda UV/Vis, no qual o semicondutor absorve esse comprimento de onda e promove a excitação eletrônica com taxa de absorção maior que a banda de energia (band gap em inglês) do material, necessário para a formação dos éxcitons, que são os pares elétrons/buracos ( $e^-/h^+$ ) (FEITOSA, 2020; SILVA, 2023). São eles que durante o processo podem formar espécies oxidantes como o ( $\cdot\text{OH}$ ) ou o radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), no qual podem oxidar as moléculas orgânicas e transformá-las em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Um resumo do mecanismo citado é apresentado na figura 21:

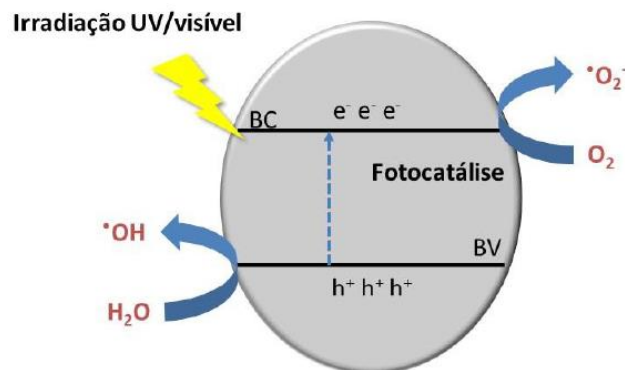


Figura 21 - Mecanismo da reação fotocatalítica.  
Adaptado: (HARIGANESH et al. 2020)

O mecanismo da reação fotocatalítica se baseia na absorção de radiação UV/Vis no semicondutor, o qual absorve a energia do fóton de magnitude igual ou superior ao seu band gap, elevando um elétron ( $e^-$ ) que estava na banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência. Com isso, forma-se os pares de elétrons e buracos, responsáveis pelas reações redox (FEITOSA, 2020; SILVA, 2023). Utilizando como exemplo o semicondutor de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) temos a seguinte reação:



Forma-se então as espécies reativas para a reação redox: Os elétrons da banda de condução (BC) podem reduzir algumas moléculas como o oxigênio formando radicais superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), enquanto o buraco da banda de valência pode oxidar moléculas de água, formando radicais hidroxila e regenerando o catalisador (MACHADO; OLIVEIRA, 2015):



O superóxido e o radical hidroxila são moléculas com alta capacidade oxidativa, capaz de degradar moléculas orgânicas:



A fotocatalise é um processo alternativo para a degradação de compostos orgânicos em águas residuárias, no entanto, esse processo apresenta algumas desvantagens como a recombinação de pares de elétron/buraco já que após a excitação pela luz, o elétron excitado para a banda de condução ( $e^-_{(\text{BC})}$ ) não possui estabilidade o suficiente para permanecer por grandes períodos e pode retornar para a banda de valência ( $e^-_{(\text{BV})}$ ), diminuindo a eficiência do processo (SILVA, 2023), A dificuldade na recuperação do catalisador quando utilizado em suspensão, já que ele pode levar a contaminação, tanto pela adsorção de substâncias indesejadas como na diminuição de sítios ativos no semicondutor, comprometendo a eficiência do processo (SILVA, 2019), a limitação espectral, pois, muitos catalisadores são ativados apenas por radiação em comprimento de onda específico, que representa apenas uma fração do espectro solar (SILVA; SANTOS, 2017).

Diante desse contexto, os processos foto-eletrocatalíticos (PEC) vêm ganhando grande atenção, pois ele faz a combinação dos processos eletrocatalíticos e fotocatalíticos, oferecendo vantagens significativas como a melhor separação de cargas, uma vez que ao polarizar um eletrodo cujo material é um semicondutor, é possível fazer com que os elétrons fotogerados percorram contra o eletrodo através de um circuito externo, resultando em uma melhor separação dos pares elétron/buraco, diminuindo a recombinação e aumentando a eficiência do processo

(SILVA, 2023). Consequentemente, ao aplicar um potencial elétrico externo e fazer com que a separação dos pares elétron/buraco seja mais eficiente, podemos obter um controle mais preciso das reações redox, conforme ajustamos o potencial elétrico aplicado (SANTOS, 2015).

### 5.5.1 Artigo 1

Autores: Ruey-Shin Juang e Chin-Hone Chen.

Título: **Comparative study on photocatalytic degradation of methomyl and parathion over UV-irradiated TiO<sub>2</sub> particles in aqueous solutions.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45, p. 989-995, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.025>

Esse trabalho foi estudado a fotodegradação do metomil e da parationa utilizando partículas de dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, sob irradiação UV com potência de 400W que varia discretamente de 253 a 577 nm. Os experimentos foram utilizados concentrações dos dois pesticidas de 10-30 mg L<sup>-1</sup> e doses de TiO<sub>2</sub> de 0-1,5 g L<sup>-1</sup>. Os processos de mineralização do metomil e da parationa pelo TiO<sub>2</sub>/UV também foram analisados com base nos dados de TOC.

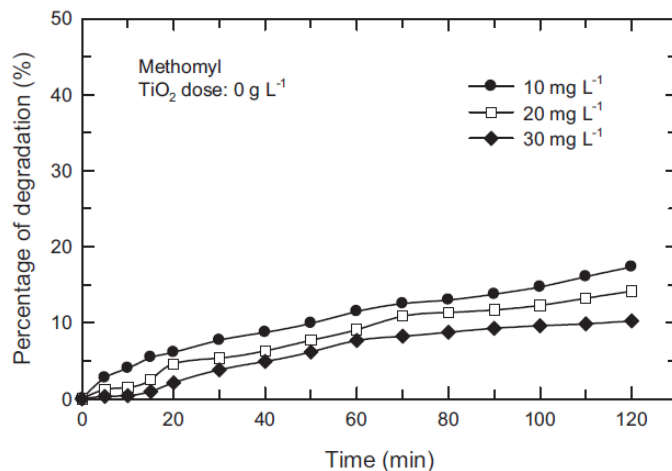


Figura 22 - Efeito da concentração de metomil na degradação com irradiação UV e na ausência de partículas de TiO<sub>2</sub>. pH 7,0.

Fonte: JUANG & CHEN, 2013.

A figura 22 mostra variações na degradação do metomil sob irradiação de 400W na ausência de  $\text{TiO}_2$  no processo de fotólise em diferentes concentrações. Foi possível observar a degradação do metomil de 10,2 a 17,3% em um período de 2h.

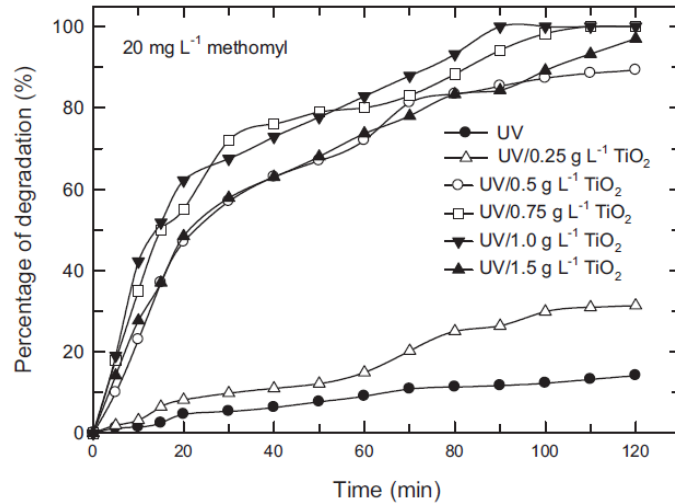


Figura 23 - Efeito da concentração de  $\text{TiO}_2$  na degradação do metomil com irradiação UV. pH = 7.  
Fonte: JUANG & CHEN, 2013.

Com a presença de  $\text{TiO}_2$  é mostrado que o percentual de degradação do metomil foi aumentado em relação ao experimento na ausência de  $\text{TiO}_2$ . É observado que a porcentagem de degradação aumentou com a concentração de  $\text{TiO}_2$ , chegando com a maior taxa de degradação em  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , cuja degradação completa de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  metomil ocorreu em 90 minutos. Quando a concentração de  $\text{TiO}_2$  aumentou para  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  a degradação diminuiu, podendo ser atribuído a saturação de radiação causada pelo excesso de  $\text{TiO}_2$ . É relatado pelos autores que as taxas de degradação são influenciadas pelo número de sítios ativos e pela capacidade de fotoabsorção do catalisado utilizado, então, foi chegado à conclusão que ocorreu o efeito de sombreamento da luz, diminuindo a penetração da irradiação na suspensão e atrasando a degradação.

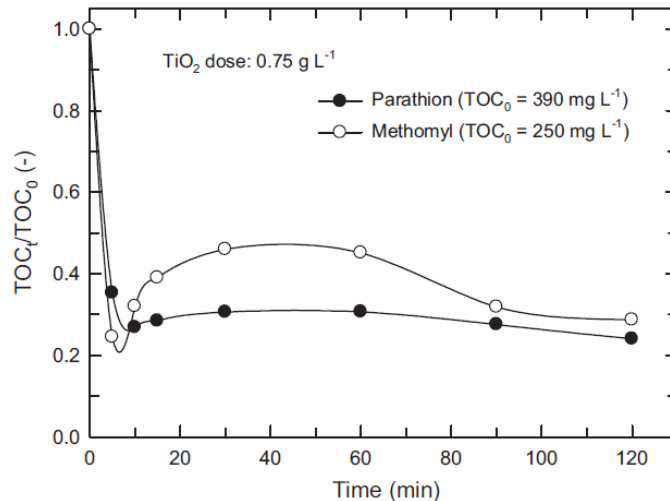


Figura 24 - Variação do carbono orgânico total (TOC) com o tempo para a degradação de 20 mg L<sup>-1</sup> de metomil e paration com TiO<sub>2</sub>/UV (pH inicial 10,0).  
Fonte: JUANG & CHEN, 2013.

Já a taxa de mineralização do metomil e do paration utilizando o sistema TiO<sub>2</sub>/UV foi praticamente a mesma com 73% após duas horas de reação. Os dados de TOC indicam que a degradação de ambos pode ser dividida em duas etapas. No primeiro estágio ocorre a redução rápida do TOC em 5 a 10 minutos, já no estágio seguinte, o TOC permanece quase inalterado para a paration, enquanto para o metomil o TOC aumenta primeiro e depois reduz gradualmente até um valor quase constante. No entanto, o fato de o TOC permanecer quase constante não significa ausência ou baixa fotodegradação, pois outros intermediários também podem existir como resultado da fotodegradação, então, nesse sentido, a taxa de clivagem da ligação para formação desses intermediários é maior do que a oxidação subsequente durante a degradação do metomil.

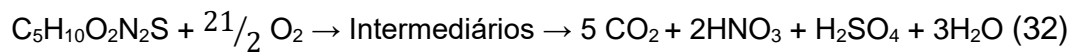
### 5.5.2 Artigo 2

Autores: I. Poullos, M. Kositzi, K. Pitarakis, S. Beltsios e I. Oikonomou

Título: **Photocatalytic oxidation of methomyl in the presence of semiconducting oxides**. International Journal of Environment and Pollution. v.28 (1-2), p.33-44, 2006.  
<https://doi.org/10.1504/IJEP.2006.010872>

Esse estudo foi investigado a degradação fotocatalítica do metomil em soluções heterogêneas aquosas contendo óxidos semicondutores como foto catalizadores, no qual vários catalisadores comerciais foram utilizados para medição de parâmetros como os produtos de mineralização, a eficiência fotocatalítica geral e a eficiência fotônica inicial da mineralização sub várias condições experimentais.

Nesse artigo o autor faz a referência da equação geral que descreve a mineralização fotocatalítica do metomil, válida após um longo tempo de irradiação na presença de excesso de oxigênio como sendo:



Os experimentos relativos à mineralização fotocatalítica foram realizados na presença de diferentes catalisadores semicondutores, como o  $\text{TiO}_2$  P-25,  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$  P-25 e, entre eles, o  $\text{ZnO}$  e o  $\text{TiO}_2$  P-25 foram os que apresentaram os melhores resultados.

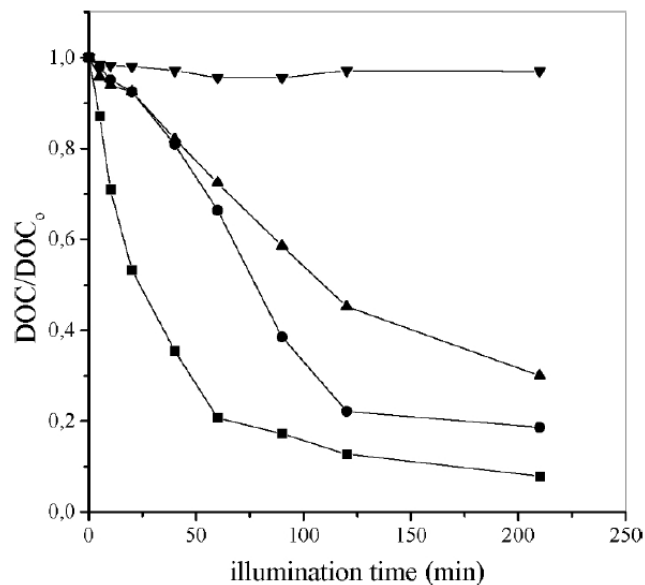


Figura 25 - Mineralização fotocatalítica de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de metomil na presença de vários óxidos semicondutores: (■)  $0,5 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  P-25 (●)  $0,5 \text{ g L}^{-1}$   $\text{ZnO}$ , (▲)  $0,5 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  UV-100 (▼) sem foto catalisador.

Fonte: POULIOS et al. 2006

Os resultados para a fotodegradação de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de solução de metomil contendo  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  são mostrados na figura 25. Na figura 25, é mostrado a diminuição do carbono orgânico dissolvido (DOC) do metomil, e nele é observado que aproximadamente 95% da concentração inicial de DOC foi removida após 210 minutos

de irradiação na presença de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  P-25, enquanto durante o mesmo tempo só que na presença de ZnO, foi apresentado a redução de aproximadamente 85%. Já com  $0,5 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  UV-100 a foto degradação foi de 70% em 210 minutos de experimento.

Segundo o autor, a superioridade do  $\text{TiO}_2$  P-25 pode ser atribuída a sua morfologia, no qual um estudo cristalográfico mostrou que sua estrutura consiste em múltiplas fases amorfas, ou seja, formas anatase e rutilo. A proximidade dessas fases e, em alguns casos, a sobreposição de diferentes fases cristalinas foi apontada como a razão para a excitação prolongada de elétrons da banda de valência para as bandas condutoras, permitindo uma degradação mais rápida e completa dos compostos orgânicos, em comparação com estruturas cristalinas puras de anatase.

### 5.5.3 Artigo 3

Autores: Andjelka Tomašević, Ernő Kiss, Slobodan Petrović e Dušan Mijin

Título: **Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water.**

Desalination. v. 262 (1-3), p. 228-234, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.019>

Esse estudo mostra a degradação do metomil através do processo foto-Fenton em água utilizando zeólitas Fe-ZSM-5 e montmorilonita pilarizada com Al-Fe (AlFe-PILC) na presença de lâmpada halógena. Foram medidas a taxa de fotodecomposição do metomil usando espectrometria UV e HPLC enquanto sua mineralização acompanhando usando cromatografia de íons (IC) e analisador de carbono orgânico total (TOC). Nas condições especificadas pelos autores, foi apresentado o desaparecimento completo de  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$  do pesticida e a remoção de 100% ou 80% do TOC em 4 horas usando  $5 \text{ g L}^{-1}$  ou  $1 \text{ g L}^{-1}$  de zeólitas Fe-ZSM-5, respectivamente.

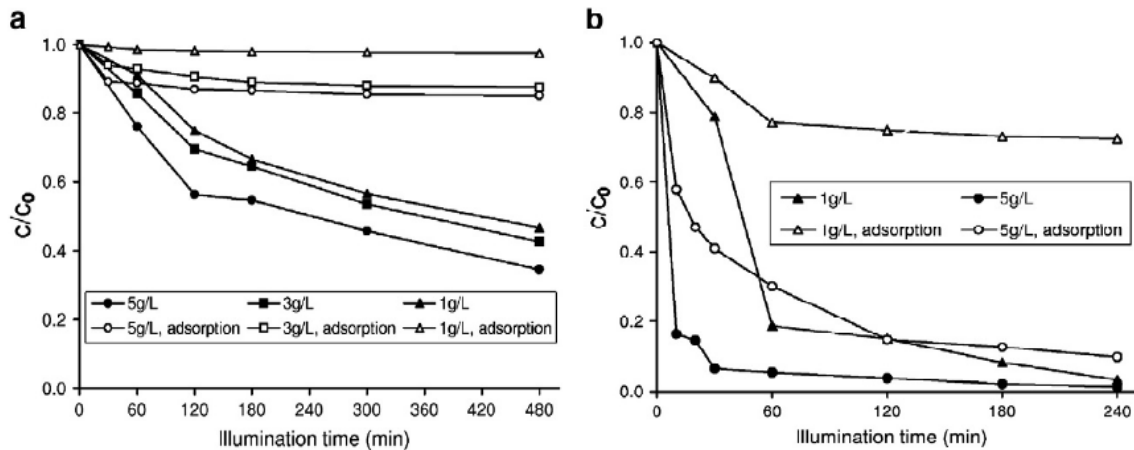


Figura 26 - Fotodegradação do metomil na presença de diferentes catalisadores: (a) AIFe-PILC, (b) FeZSM-5 (concentração do metomil = 16,22 mg L<sup>-1</sup> e pH = 3,7).  
Fonte: TOMAŠEVIĆ et al. 2010

Utilizou-se dois tipos de catalisadores com diferentes concentrações. Para a zeólita Fe-ZSM-5, foram usadas concentrações de 5 g L<sup>-1</sup> e 1 g L<sup>-1</sup>, e AIFe-PILC foram usadas concentrações de 5 g L<sup>-1</sup>, 3 g L<sup>-1</sup> e 1 g L<sup>-1</sup>.

Foi observado que ao adicionar AIFe-PILC na solução do metomil (a), a reação de degradação do metomil foi muito mais lenta em comparação com a zeólitas Fe-ZSM-5. Utilizando AIFe-PILC foi observado que o aumento da concentração do fotocatalisador ocasionou o aumento da degradação do metomil chegando a 63% de degradação após 8 horas de iluminação, enquanto com as zeólitas Fe-ZSM-5 também foi observado que o aumento da concentração do fotocatalisador faz com que a taxa de degradação do pesticida aumente, chegando a 100% da degradação do metomil após 4 horas de iluminação.

#### 5.5.4 Artigo 4

Autores: Mohamad Mohsen Momeni.

Título: **Dye-sensitized solar cell and photocatalytic performance of nanocomposite photocatalyst prepared by electrochemical anodization.** Bulletin of Materials Science, v.39(6), p. 1389-1395, 2016. DOI 10.1007/s12034-016-1280-1

Neste estudo os autores compararam diferentes nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com ferro em termos de desempenho fotocatalítico. Essas nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com ferro (FeTNs) foram preparadas por anodização in situ de titânio em um processo de etapa única, contendo  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  nas concentrações de 3, 9, 15 e 21  $\text{mmol L}^{-1}$ . Para as propriedades de fotocatalise, foi investigado a decomposição do metomil na concentração de 20  $\text{mg L}^{-1}$  e na presença de uma lâmpada de xenônio de 200 W.

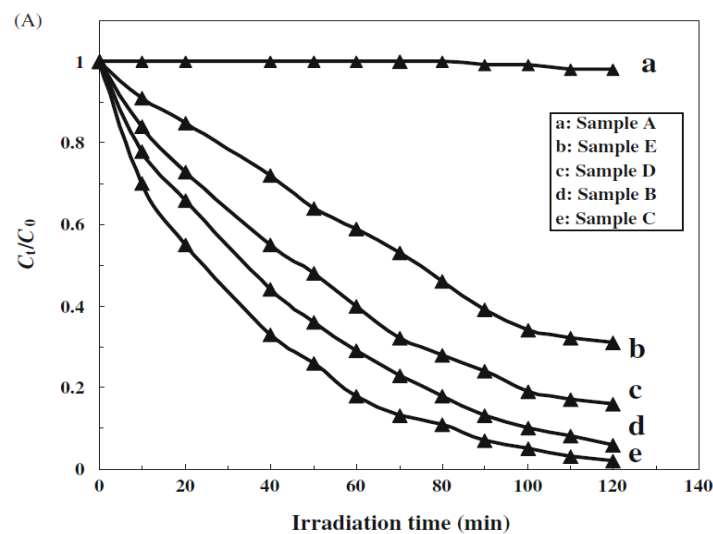


Figura 27 - Degradação do metomil nas diferentes amostras sob irradiação de luz visível. (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) 15  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , (c) 21  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , (d) 3  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e (e) 9  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Fonte: MOMENI, 2016.

Os resultados das energias de bandgap ( $E_g$ ) mostraram um deslocamento para a borda de absorção da amostra E ( $E_g = 2,03$  eV) em relação as amostras D ( $E_g = 2,10$  eV), C ( $E_g = 2,65$  eV), B ( $E_g = 2,85$  eV) e A ( $E_g = 3,18$  eV). Segundo os autores, todas as amostras dopadas com ferro (FeTNs) apresentaram um deslocamento para o vermelho e uma diminuição no bandgap com o aumento da concentração de ferro.

Para a degradação do metomil foi feito um teste utilizando apenas o  $\text{TiO}_2$  e outros experimentos com as nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com ferro, no qual os experimentos foram expostos a irradiação da lâmpada de xenônio no período de 120 minutos. Sob a irradiação de luz, a amostra contendo somente  $\text{TiO}_2$  (A) quase não apresentou atividade fotocatalítica, enquanto as amostras dopadas com ferro apresentaram atividade fotocatalítica. Essa eficiência da atividade catalítica pode ser atribuída à sua maior área de superfície e sua melhor dopagem.

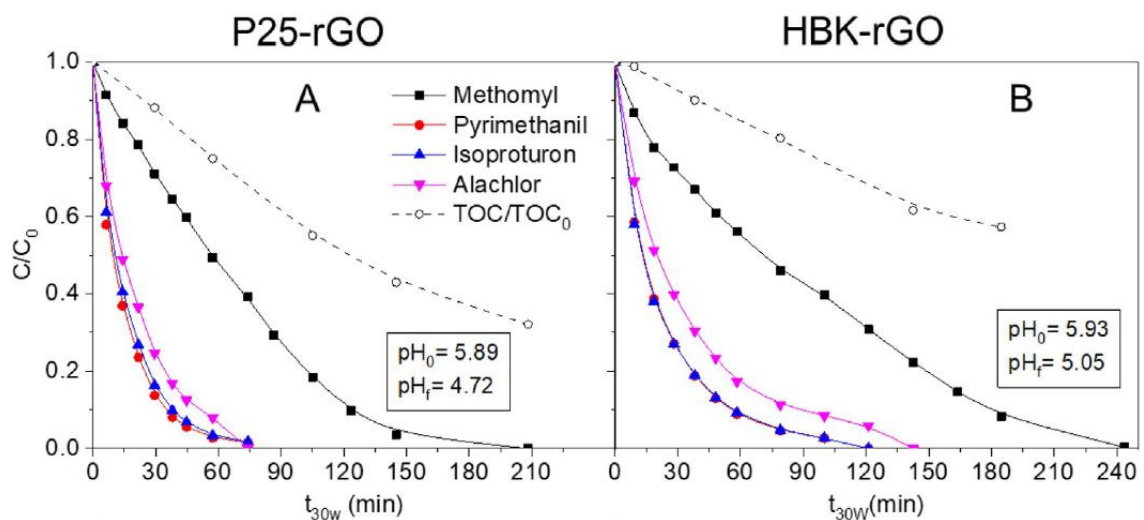
### 5.5.5 Artigo 5

Autores: G. Luna-Sanguino, A. Ruíz-Delgado, A. Tolosana-Moranchel, L. Pascual e S. Malato.

Título: **Solar photocatalytic degradation of pesticides over TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposites at pilot plant scale.** Science of the Total Environment, v.737, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140286>

Dois nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>-rGO foram preparados pelo método hidrotérmico a partir de TiO<sub>2</sub> comercial (P25 e Hombikat UV100, HBK). Após o preparo, foram realizadas análises a respeito da eficiência na fotodegradação assistida por energia solar em uma mistura com concentrações de 200 µg L<sup>-1</sup> ou 5 mg L<sup>-1</sup> de pesticidas (metomil, pirimetanil, isoproturon e alacloro) em água deionizada.

Os nanocompósitos sintetizados foram denominados P25-rGO e HBK-rGO e para verificar a atividade fotocatalítica, foi feito um experimento com as seguintes condições: [pesticida]<sub>0</sub>= 5 mg L<sup>-1</sup> de cada pesticida, [TOC]<sub>0</sub>= 12,1 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= estequiométrica e dosagem subsequente para manter a concentração inicial.



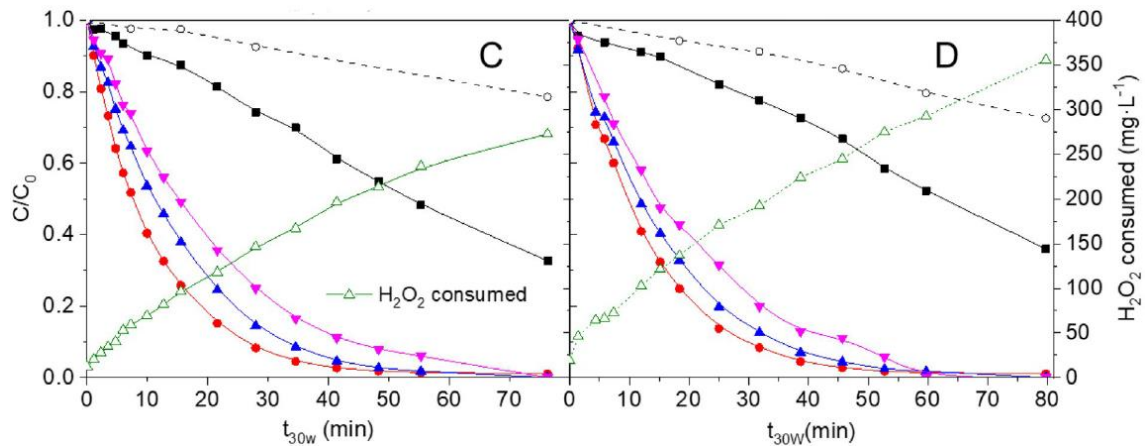


Figura 28 - Concentração dos pesticidas durante a degradação fotocatalítica para P25-rGO 0,1% (A e C) e HBK-rGO 0,1% (B e D) usando  $O_2$  do ar ou  $H_2O_2$  (C e D) como agente oxidante.

Fonte: LUNA-SANGUINO et. al. 2020

Ambos fotocatalisadores se mostraram eficientes na degradação dos pesticidas. O isoproturon e o pirimetanil foram removidos completamente com 75 minutos de reação com P25-rGO e com 120 minutos com HBK-rGO, seguidos do alacloro (75 e 140 minutos, respectivamente), e por último o metomil, que foi removido completamente com 210 minutos com P25-rGO e 240 minutos com HBK-rGO.

Segundo os autores, os resultados comparados com os encontrados na literatura do  $TiO_2$  P25, mostrou que foi necessário um maior tempo de irradiação para eliminar os pesticidas. Essa maior demora eles atribuem ao aumento da compactação durante a síntese hidrotérmica do P25-rGO, que pode ser responsável pela desaceleração fotocatalítica, pois causou a redução da área de superfície que o catalisador ficou exposto a irradiação, e pela dificuldade de os contaminantes interagirem com a superfície fotocatalítica do  $TiO_2$  nas condições estudadas.

### 5.5.6 Considerações Finais

A degradação do metomil por fotocatalise e foto-eletrocatalise demonstra ser um método eficiente e ambientalmente amigável, pois eles possuem a capacidade de mineralizar o pesticida e reduzir a sua toxicidade. Por ser um método relativamente simples, é possível combinar com outros métodos de POA para oxidação do xenobiótico, contudo, apesar da simplicidade do método, há um elevado custo

atrelado para a preparação de materiais fotocatalíticos que desafia a utilização desse método em larga escala.

## **6 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS**

Dentre as técnicas analisadas, temos como principais destaques o podemos destacar a ozonização e o processo foto-Fenton pela eficiência na degradação do metomil em termos de velocidade, como destacado no artigo de MICÓ et al. que através da ozonização, o metomil foi completamente degradado em 60 min e o artigo de TAMIMI et. al. que ao utilizar o processo foto-Fenton, a degradação completa do metomil ocorreu em aproximadamente 30 minutos. Os outros métodos de POA também possuem alto poder de degradação, no entanto, questões como custo de fabricação como por exemplo os semicondutores utilizados na fotocatalise e fotoeletrocatalise podem ser obstáculos para a aplicação em alta escala.

## **7 CONCLUSÃO**

Os processos oxidativos avançados oferecem uma abordagem eficaz para a degradação do metomil em águas residuárias, tendo como principal destaque a capacidade de tratar e reduzir a toxicidade dos efluentes, podendo potencialmente ser usado para o tratamento de diversos poluentes emergentes. Apesar de enfrentar alguns desafios associados ao custo e a formação de subprodutos, avanços em materiais catalíticos e a integração com tecnologias híbridas podem tornar os POAs cada vez mais viáveis e sustentáveis para sua aplicação em larga escala. A escolha do tipo de POA e a junção de uma ou mais técnicas podem se tornar uma alternativa viável para implementação nas estações de tratamento considerando as especificidades de cada ambiente.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAPAR (2022): Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Recuperado de [https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos\\_restritos/files/documento/2022-05/metomilchds.pdf](https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2022-05/metomilchds.pdf) . Acesso em: 5 jan 2025

ADAPAR, 2018: Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. **Intoxicações agudas por Agrotóxicos, atendimento inicial do paciente intoxicado.** 2018. Recuperado de [https://www.saude.pr.gov.br/sites/default/arquivos\\_restritos/files/documento/2020-04/intoxicacoesagudasagrotoxicos2018.pdf](https://www.saude.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-04/intoxicacoesagudasagrotoxicos2018.pdf) Acesso em: 5 jan 2025

AMETA, R.; SOLANKI, M.S.; BENJAMIN, S. & AMETA, S.C., **Chapter 6 - Photocatalysis, in Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment.** AMETA, S.C. & AMETA, R., Editors. 2018, Academic Press. p. 135.

ANA - Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (2024). **Situação da Água no mundo.** Disponível em <https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo#:~:text=Estima%2Dse%20que%2097%2C5,%25%20encontra%2Dse%20nos%20rios>. Acesso em 06 jan. 2025

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. (1999). **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** Catalysis Today, 53(1), 51-59. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9)

ANVISA, 2019a. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. M17 – Metomil.** Recuperado de : <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/m-n-o/4424json-file-1/view> Acesso em: 5 jan. 2025.

ANVISA, 2019b. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA – Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº294, de 29 de Julho de 2019.**

Recuperado

de:

[https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2019/rdc0294\\_29\\_07\\_2019.pdf](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2019/rdc0294_29_07_2019.pdf)

Acesso em: 5 jan. 2025

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.** J. Environ. Chem. Eng. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

BARROS, F. G. N.; AMIM, M. M. **Água: um bem econômico de valor para o Brasil e o Mundo.** Revista Brasileira de Gestão de Desenvolvimento Regional, v.4, n.1, p-78-108, 2008.

CHANG, C.-C.; THINH, C.; CHIU, C.-Y.; CHANG, C.-Y.; CHIANG, S.-W.; JI, D.-R.; TSENG, J.-Y.; CHANG, C.-F.; CHEN, Y.-H. **UV-C irradiation enhanced ozonation for the treatment of hazardous insecticide methomyl.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v.49, p. 100-104, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.001>

CHEN, C. S., WU, T.-W., WANG, H.-L., WU, S.-H., & TIEN, C.-J. (2014). **The ability of immobilized bacterial consortia and strains from river biofilms to degrade the carbamate pesticide methomyl.** International Journal of Environmental Science and Technology, 12(9), 2857–2866. doi:10.1007/s13762-014-0675-z

COLLA, L. M.; PRIMAZ, A. L.; LIMA, M. de.; BERTOLIN, T. E.; COSTA, J. A. V. **Isolamento e seleção de fungos para biorremediação a partir de solo contaminado com herbicidas triazínicos.** Ciências Agrárias, Ciênc. Agrotec. 32(3), p. 809-813, 2008.

COLLIN, F. **Chemical basis of reactive oxygen species reactivity and involvement in neurodegenerative diseases.** International Journal of Molecular Sciences, v. 20, n. 10, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijms20102407>

CÔRTEZ, M.A.H. **Desempenho do perozônio na degradação do efluente gerado na produção do biodiesel**. 2016. 124 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2016.

COSTA, M. **Efeitos crônicos de agrotóxicos na saúde humana**. Revista Brasileira de Toxicologia, v. 31, n. 2, p. 45-53, 2018.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

EUROPEAN COMMISSION. **Directive 2015/495/EU establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy**. European Commission, 2015.

FAN, C.; HORNG, C.; LI, S. **Structural characterization of natural organic matter and its impact on methomyl removal efficiency in Fenton process**. Chemosphere, v.93 (1), p.178-183, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.027>

FAN, C.; LIAO, M. **The mechanistic and oxidative study of Methomyl and Parathion degradation by Fenton process**. International Journal of Chemical and Molecular Engineering, v.3, (11), 2009.

FEITOSA, M. H. A. **Remoção de Contaminantes Emergentes via Sistema Eletroquímico Fotoassistido**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 14-22, 2020.

FENNER, K.; CANONICA, S.; WACKER, A.; SCHWARZENBACH, R. P. **Evaluating pesticide degradation in the environment: Blind spots and emerging opportunities**. Science of the Total Environment, v. 473-474, p. 320-325, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.032>.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, 238(5358), 37-38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions.** *Advanced Environmental Research*. v.8, (3-4), p.501-551, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)

HAN, L.; XIN, Y.; LIU, H.; MA, X.; TANG, G. **Photoelectrocatalytic properties of nitrogen doped TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrode prepared by plasma based ion implantation under visible light.** *Journal of Hazardous Materials*, v.175, p.524-531, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.037>

HARIGANESH, S.; VADIVEL, S.; MARUTHAMANI, D. & RANGABHASHIYAM, S., **Chapter 12 - Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods, in Disinfection By-products in Drinking Water**, PRASAD, M.N.V., Editor. 2020, Butterworth-Heinemann. p. 279.

JABLONSKI, C. A. **Avaliação dos efeitos adversos da Exposição ao agrotóxico metomil nos estágios iniciais de desenvolvimento do Zebrafish (Danio rerio).** p. 16-20 Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/17316/1/000499844-Texto%2Bcompleto-0.pdf> . Acesso em: 5 jan 2025.

JUANG, R.-S.; CHEN, C.-H. **Comparative study on photocatalytic degradation of methomyl and parathion over UV-irradiated TiO<sub>2</sub> particles in aqueous solutions.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, p. 989-995, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.025>

KIWI, J.; PULGRAIN, C.; PERINGER, P. **Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in**

**water treatment.** Applied Catalysis. B: Environmental. v.3, p.335-341, 1994. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00008-5](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00008-5)

KULKARNI, A. G.; KALIWAL, B. B. **Biorremediation of Methomyl by Escherichia coli.** Ederio Dino Bidoia and Renato Nallin Montagnolli (eds.), Toxicity and Biodegradation Testing, Methods in Pharmacology and Toxicology, 2018. DOI 10.1007/978-1-4939-7425-2\_4

LIMA, J. E. F. W. **Recursos hídricos no Brasil e no mundo.** Embrapa Cerrados, Planaltina, n.33, p. 1-46, 2001

LIU, C.; CHEN, C.; JIANG, A.; ZHANG, Y.; ZHAO, Q.; HU, W. **Effects of aqueous ozone treatment on microbial growth quality, and pesticide residue of fresh-cut cabbage.** Food Science & Nutrition, v.9(1), p.52-61, 2020. DOI: 10.1002/fsn3.1870

LUNA-SANGUINO, G.; RUÍZ-DELGADO, A.; TOLOSANA-MORANCHEL, A.; PASCUAL, L.; MALATO, S. **Solar photocatalytic degradation of pesticides over TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposites at pilot plant scale.** Science of the Total Environment, v.737, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140286>

MACHADO, N. T.; OLIVEIRA, R. L. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>.** Química Nova, v. 38, n. 5, p. 768-774, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/MhQNqHLgz89LPNTqMBmV8Sf/>. Acesso em: 3 jan. 2025.

MAKIYAMA, F. T. **Contaminantes de Preocupação Emergente em Águas Superficiais Brasileiras: Presença e Regulamentação.** XXIX Congresso de Iniciação Científica, UNICAMP, 2021.

MEDEIROS, R.; SILVA, T.; ALMEIDA, C. **Toxicidade aguda do metomil: Uma revisão.** Saúde e Ambiente, v. 14, n. 1, p. 23-31, 2021.

MICÓ, M.; CHOURDAKI, S.; BACADIT, J.; SANS, C. **Comparison between Ozonation and Photo-Fenton processes for pesticide Methomyl removal in**

**advanced greenhouses.** Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 32:4, p. 259-264, 2014. DOI: 10.1080/01919512.2010.493477

MOMENI, M. M. **Dye-sensitized solar cell and photocatalytic performance of nanocomposite photocatalyst prepared by electrochemical anodization.** Bulletin of Materials Science, v.39(6), p. 1389-1395, 2016. DOI 10.1007/s12034-016-1280-1

MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. 207f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

MOTA, W. M., BARROS, M. L., CUNHA, P. E. L., SANTANA, M. V. A., STEVAM, C. S., LEOPOLDO, P. T. G., & FERNANDES, R. P. M. (2012). **Avaliação da inibição da acetilcolinesterase por extratos de plantas medicinais.** Revista Brasileira de Plantas Medicinais, 14(4), 624-628. <https://doi:10.1590/s1516-05722012000400008>

NASCIMENTO, R. F.; NETO, E. F. A.; RIBEIRO, J. P., OLIVEIRA, A, G.; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. F. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais.** E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 282 p. (Coleção de Estudos da Pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em: 22 dez. 2024.

NASCIMENTO, R. S.; PEREIRA, A. M.; OLIVEIRA, T. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de águas contaminadas por pesticidas.** Revista Brasileira de Engenharia Ambiental, v. 21, n. 3, p. 45-56, 2017.

NOGUEIRA, R. F. et al. **Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes.** Quimica Nova, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

OLIVO, A. M.; ISHIKI, H. M. **Brasil Frente à Escassez de Água**. Colloquim Humanarum, Presidente Prudente, v.11, n.3, p-41-48, 2014. DOI: 10.5747/ch.2014.v11.n3.h170

PANG, S.; LIN, Z.; CHEN, W.; CHEN, S.; HUANG, Y., LEI, Q.; BHATT, P.; MISHRA, S., CHEN, S.; WANG, H. **High-efficiency degradation of methomyl by the novel bacterial consortium MF0904: Performance, structural analysis, metabolic pathways and environmental bioremediation**. Journal of Hazardous Materials, v. 452, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131287>

PARRA, S. **Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. Lusane, 2001. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL, 2001.

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. **A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment**. Chemical Engineering Journal, v. 376, n. December 2018, p. 120597, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>

PENA, R. F. A. **Distribuição da água no mundo**; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/distribuicao-agua-no-mundo.htm>. Acesso em 06 de janeiro de 2025.

PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZ, J., & ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**. Applied Catalysis B: Environmental, 47(4), 219-256, 2004 DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.09.010)

PILEGGI, M.; PILEGGI, S. A. V.; SADOWSKY, M. J. **Herbicide bioremediation: from strains to bacterial communities**. Heliyon, v. 6, n. 12, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05767>

POULIOS, I.; KOSITZI, M.; PITARAKIS, K.; BELTSIOS, S.; OIKONOMOU, I. **Photocatalytic oxidation of methomyl in the presence of semiconducting oxides**.

International Journal of Environment and Pollution. v.28 (1-2), p.33-44, 2006.  
<https://doi.org/10.1504/IJEP.2006.010872>

PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. **Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes**. Quimica Nova, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

RANGACHARI, B.; PRABHU, S.; DEVARAJ, S. **Oxidative stress-mediated degradation of pesticides in water using advanced oxidation processes**. Water Research, v. 170, 115337, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115337>.

REIS FILHO, R. W., SANTOS, R. L., VIEIRA, E. M. (2007). **Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos**. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, 2(3), 283-288. Recuperado de [http://www.rimaeditora.com.br/JBSE/Vol2Num3/12\\_JBSE%20033\\_2007.pdf](http://www.rimaeditora.com.br/JBSE/Vol2Num3/12_JBSE%20033_2007.pdf)

REKHATE, C. V., SRIVASTAVA, J. K. (2020). **Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review**. Chemical Engineering Journal Advances, 100031. doi:10.1016/j.ceja.2020.100031

SANTOS, M. A. **Aplicações da fotoeletrocatalise no tratamento de efluentes industriais**. 2015. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: [https://sappg.ufes.br/tese\\_drupal//tese\\_17454\\_11.2\\_Dissertacao\\_Final\\_PDF.pdf](https://sappg.ufes.br/tese_drupal//tese_17454_11.2_Dissertacao_Final_PDF.pdf).

Acesso em: 4 jan. 2025.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. **Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations**. Environmental Progress. V.14, (2), p.88- 103, 1995.

SILVA, L. P. **Fotoeletrodegradação e determinação voltamétrica de propranolol em amostras ambientais**. Tese (Doutor em Ciências – Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 38-42, 2023.

SILVA, R. A.; SANTOS, L. M. **Fotocatálise heterogênea com o filme compósito de óxido ferro**. Revista Brasileira de Química, v. 24, n. 5, p. 11568-11577, 2017. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/5/11568-24577.html>. Acesso em: 4 jan. 2025.

SILVA, T. F. **Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento de águas**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/206330>. Acesso em: 4 jan. 2025.

SILVA, T. F. **Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento de águas**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/206330>. Acesso em: 4 jan. 2025.

SINGH, K.; KUMAR, A.; VERMA, P. R. **Application of sulfate radicals for the degradation of organic pollutants in water: A review**. Environmental Science and Pollution Research, v. 24, n. 7, p. 5450-5462, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8500-3>.

SOARES, A. F. S., SOUZA E SOUZA, L. P. (2020). **Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde**. Revista de Direito Sanitário, 20(2), 100–133. doi:10.11606/issn.2316-9044.v20i2p100-133

SODRÉ, F. F. **Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública**. Artigos Temáticos do AQQUA, v. 1, p. 1–8, 2012. Disponível em: <https://www.aqqua.unb.br/images/Artigos/Tematicos/emergentes.pdf>.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. **Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances**. Journal of Environmental Science And Health. Part A. v.39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-**

**Fenton system.** Separation and Purification Technology, v.61 (1), p. 103-108, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.017>

TOMAŠEVIĆ, A.; KISS, E.; PETROVIĆ, S.; MIJIN, D. **Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water.** Desalination. v. 262 (1-3), p. 228-234, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.019>

US EPA, 1998. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Methomyl.** [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/red\\_PC-090301\\_1-Mar-98.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-090301_1-Mar-98.pdf) . Acesso em: 5 jan. 2025.

VAN SCOY, A.R., YUE, M., DENG, X., TJEERDEMA, R.S. (2013). **Environmental Fate and Toxicology of Methomyl.** In: Whitacre, D. (eds) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol 222. Springer, New York, NY. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4717-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4717-7_3)

VECCHIO, P. D. **Degradação de contaminantes de diferentes classes por processos oxidativos avançados: O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

WOLKMER, M. D. F.; PIMMEL, N. F. (2013). **Política Nacional de Recursos Hídricos: governança da água e cidadania ambiental.** Sequência: Estudos Jurídicos e Políticos, 34(67). doi:10.5007/2177-7055.2013v34n67p165

ZHANG, M. HUI et al. **A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective.** Science of the Total Environment, v. 670, p. 110–121, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

ZHANG, Y.; LI, M.; CHEN, W. **Advanced oxidation processes for the degradation of persistent organic pollutants.** Journal of Environmental Management, v. 233, p. 108-120, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.001>.

