

I-151 - BENOMIL E CARBENDAZIM EM ÁGUAS BRASILEIRAS: ESTADO DA ARTE

Andressa Rezende Pereira⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Mestranda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Joane Mariela Miari Corrêa

Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestranda em Química na UFOP.

Sérgio Francisco de Aquino

Bacharel/Licenciado em Química pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela USP - São Carlos. Doutor em Engenharia Química pelo Imperial College London. Professor Associado do Departamento de Química (DEQUI) da UFOP.

Endereço⁽¹⁾: Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental, *Campus* Morro do Cruzeiro, Universidade Federal de Ouro Preto – Ouro Preto - MG - CEP: 35400-000 - Brasil - Tel: (32) 98427-9982 (31) 97126-8332 - e-mail: andressa.rezende@engenharia.ufjf.br.

RESUMO

O aumento da demanda de alimentos e matérias-primas fez com que novas técnicas agrícolas fossem empregadas a fim de melhorar a produtividade das lavouras. O uso de defensivos agrícolas, também chamados de pesticidas, se tornou uma das técnicas mais comuns, porém estes podem ser carregados para diferentes matrizes ambientais após a aplicação nas culturas, atingindo corpos hídricos superficiais e subterrâneos, muitas vezes utilizados como mananciais de abastecimento público. As tecnologias empregadas nas estações de tratamento de água não são suficientes para remover estes compostos de forma a atender o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº2914/2011, sendo necessária a utilização de processos mais eficientes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é levantar o estado da arte a respeito dos pesticidas Benomil e Carbendazim com relação à toxicidade, dinâmica ambiental, ocorrência em corpos d'água e remoção em técnicas de tratamento de água. Para isso, foram feitas buscas em bancos de dados de artigos, dissertações e teses, a fim de se obter estes dados. Verificou-se que, com relação a toxicidade, os dois compostos podem causar alterações no sistema reprodutivo e no desenvolvimento humano. Já com relação à dinâmica ambiental destes pesticidas, foi possível observar que estes apresentam tendência à volatilização, considerando que compostos com relação K_H/K_{ow} maior que 10^{-9} são propensos a este processo. No monitoramento dos compostos em amostras de água superficial e subterrânea, observou-se a presença apenas do Carbendazim, já que o Benomil se degrada rapidamente no mesmo. Todas as amostras de águas brasileiras atenderam o padrão de potabilidade ($120 \mu\text{g.L}^{-1}$). Por fim, das técnicas empregadas para a remoção destes compostos, apenas a adsorção em carvão ativado e a fotólise garantiram a eficiência de remoção dos compostos (99 e 95%, respectivamente), utilizando tempos de contato aplicáveis em ETAs. Não foram encontrados dados sobre remoção dos pesticidas em ETAs de ciclo completo, indicando a necessidade de mais estudos sobre estas técnicas.

PALAVRAS-CHAVE: pesticidas, estado da arte, monitoramento em água, remoção em ETAs.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento exponencial da população mundial acarretou numa maior demanda de alimentos, fazendo-se necessária a utilização de práticas para aumentar a produtividade agrícola. O uso de pesticidas é uma das mais importantes técnicas adotadas, pois auxilia no controle de doenças e insetos que podem prejudicar o desenvolvimento das culturas.

Contudo, a utilização destes compostos tem ocasionado a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Após a aplicação nas culturas, a molécula do pesticida atinge o solo podendo sofrer processos como a adsorção a partículas sólidas ou se dissolver na água presente no mesmo, e em seguida pode ser carregada para aquíferos subterrâneos ou corpos d'água superficiais, dependendo das condições ambientais e das propriedades químicas da substância. Adicionalmente, os compostos podem ainda sofrer processos como a biodegradação, fotólise ou hidrólise (HOLVOET *et al.*, 2007; PROSAB, 2009; STEFFEN *et al.*, 2011).

Em áreas de atividade agrícola intensa, pesticidas podem estar presentes em corpos hídricos, dependendo das propriedades físico-químicas destes. Estes corpos hídricos podem ser usados como mananciais de abastecimento e logo chegam até as Estações de Tratamento de Água (ETAs). A Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, que define o padrão de potabilidade no Brasil, estabelece Valores Máximos Permitidos em água de consumo humano para uma série de compostos químicos, entre estes os pesticidas. Conhecendo o risco que os pesticidas podem oferecer à saúde da população exposta, o tratamento de águas deve garantir a remoção de tais substâncias, caso estejam presentes no manancial, de forma que suas concentrações estejam de acordo com o padrão de potabilidade estabelecido na Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011; OLIVEIRA, 2011; ORMAD *et al.*, 2008).

Nas ETAs de ciclo completo, as etapas de coagulação/floculação, decantação e filtração geralmente não são capazes de remover determinados pesticidas. Porém a etapa de desinfecção oferece uma maior remoção das substâncias, apresentando a desvantagem de possibilidade de formação de subprodutos, caso sejam utilizados oxidantes como cloro e ozônio (ORMAD *et al.*, 2008). Já o uso da radiação ultravioleta (UV) e processos oxidativos avançados (POAs) se mostram eficientes para remoção de pesticidas, porém muitas vezes o tempo de exposição necessário para alcançá-las é alto, tornando inviável a utilização destes nas ETAs (ABDESSALEM *et al.*, 2010; DERBALAH *et al.*, 2013; HUNG *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2011; PIMENTA, 2013; SANCHES *et al.*, 2010; SANCHES *et al.*, 2013).

OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo fazer um levantamento bibliográfico de forma a reportar o estado da arte quanto à presença, em águas brasileiras; toxicidade; dinâmica ambiental; métodos de análise e processos de remoção dos pesticidas Benomil e Carbendazim de águas contaminadas.

METODOLOGIA

A escolha dos compostos Benomil e Carbendazim, com as respectivas estruturas químicas mostradas na **Figura 1**, foi feita devido à escassez de dados referentes a estes contaminantes, e na ampla utilização do segundo composto na agricultura brasileira, sendo o nono pesticida mais utilizado no ano de 2013 (IBGE, 2016). Além disso, estes dois pesticidas foram incluídos na Portaria 2914/2011, que estabelece o padrão de potabilidade.

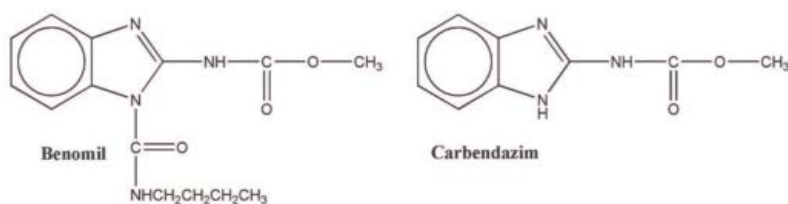


Figura 1: Estrutura química dos pesticidas Benomil e Carbendazim.

Fonte: Coutinho *et al.* (2006)

Para a aquisição dos dados, foram feitas buscas nas bases de dados Scopus, Science Direct e no Google Acadêmico, de acordo com o fluxograma da **Figura 2**. Buscaram-se artigos, teses e dissertações que fornecessem faixas de concentração dos compostos Benomil e Carbendazim em águas subterrâneas ou superficiais; a metodologia utilizada para determinar estes compostos nas amostras ambientais; os processos de remoção utilizados no tratamento de água; além de dados toxicológicos e de dinâmica ambiental, depreendida de dados físico-químicos, tais as constantes de equilíbrio K_{ow} , K_{oc} , K_H e pK_a . As constantes K_d e K_{bio} não estão disponíveis na literatura consultada. Além disso, foram levantadas propriedades como a solubilidade e a meia-vida na água dos respectivos compostos.

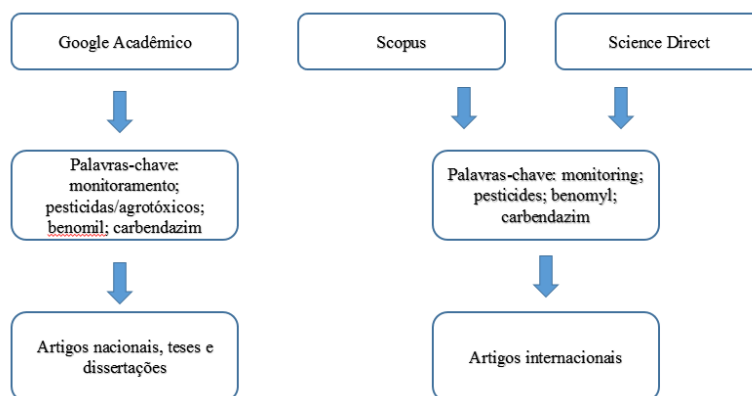


Figura 2: Fluxograma de busca nas bases de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TOXICIDADE

Tanto o Benomil quanto o Carbendazim apresentam baixa toxicidade para mamíferos, sendo que o primeiro apresenta baixo potencial de bioacumulação e o segundo não deve provocar este processo. Apesar disso, o Benomil pode causar efeitos prejudiciais ao desenvolvimento e à fertilidade humana e é moderadamente tóxico para pássaros, abelhas, minhocas e à maioria dos organismos aquáticos. Já o Carbendazim é relatado como tóxico na reprodução e no desenvolvimento humano, é moderadamente tóxico para abelhas e organismos aquáticos, além de muito tóxico para minhocas (IUPAC, 2016).

A IDA, que determina uma quantidade máxima de resíduo de pesticida que pode ser ingerida por dia, foi determinada para o Carbendazim em testes com coelhos e para o Benomil em testes utilizando cães, sendo determinado o valor de 0,02 e 0,10 mg.kg⁻¹.dia⁻¹ (IUPAC, 2016).

DINÂMICA AMBIENTAL

Para se determinar o comportamento dos pesticidas no solo e água, é importante conhecer as características físico-químicas destes, como destacado na **Tabela 1**. A solubilidade em água de determinada substância representa a quantidade máxima desta que pode estar dissolvida a uma determinada temperatura (STEFFEN *et al.*, 2011). No caso dos pesticidas em estudo, ambos apresentam baixa solubilidade (menor que 50 mg.L⁻¹) de acordo com a IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry.

Já a meia-vida representa o tempo necessário para a redução da metade da quantidade de um composto, indicando a estabilidade deste em determinado meio, como solo ou água, sob determinadas condições (MILHOME *et al.*, 2009). O Benomil apresenta meia-vida na água em torno de 2 horas, uma vez que o grupo amida pode ser hidrolisado, enquanto que o Carbendazim é mais estável, apresentando meia-vida de aproximadamente 34 dias.

O coeficiente K_{ow} é conhecido como o coeficiente de partição octanol-água e está relacionado com a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade das substâncias. Compostos com $\log K_{ow}$ menor que 2,5 apresentam característica hidrofílica, tendo afinidade com a água e baixa tendência em se associar à fração sólida presente nesta (ROGERS, 1996), como é o caso do Benomil e Carbendazim.

Com relação ao coeficiente de adsorção normalizado em função do conteúdo orgânico, K_{oc} , quanto maior este valor, maior será a tendência de estar sorvido no solo, e menor será sua mobilidade. Sendo assim, o Benomil apresenta baixa mobilidade no solo, enquanto que o Carbendazim é considerado moderadamente móvel (BARCELÓ & HENNION, 1997 *apud* MILHOME *et al.*, 2009).

A constante de Henry adimensional, (K_H') pode estimar a volatilização dos compostos, sendo este processo expressivo para compostos com $K_H' > 10^{-4}$, o que não é o caso do Benomil e Carbendazim, que apresentam

baixos valores de K_H da ordem de 10^{-7} . Adicionalmente a esta constante, o coeficiente K_{ow} também pode influenciar neste processo, já que substâncias com este valor elevado tendem a ficar retidas a partículas sólidas. Assim, substâncias com relação $K_H'/K_{ow} > 10^{-9}$ possuem alto potencial de volatilização, mesmo que apresentem $K_H' < 10^{-4}$, como é observado para os pesticidas em questão (ROGERS, 1996; AQUINO *et al.*, 2013).

A última propriedade destacada é o pK_a que, juntamente com o pH, irá estimar, no equilíbrio, o predomínio das espécies. Se o pH do meio for maior que o pK_a , a concentração da fração aniônica (carregada negativamente) do pesticida será predominante, ao passo que se o pH for menor que o pK_a , a fração neutra ou protonada (carregada positivamente) do composto será predominante. Segundo Barceló & Hennion (1997) *apud* Milhome *et al.* (2009), compostos aniônicos tendem a ser lixiviados mais facilmente no solo, sendo possível concluir que em pH ambiente as duas substâncias em estudo podem se lixiviar. Além disso, na ocorrência de pH abaixo do pK_a dos dois compostos, existe a tendência para sorção destes por adsorção através de interações eletrostáticas (AQUINO *et al.*, 2013).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos pesticidas Benomil e Carbendazim.

Pesticida	Benomil	Carbendazim
Solubilidade na água ($mg.L^{-1}$) a 20°C	2	8
Meia-vida na água	2h	34 dias
K_{ow} a 20°C (pH 7)	25,1	30,2
Log K_{ow}	1,40	1,48
K_{oc} ($cm^3.g^{-1}$)	1900	200
K_H' a 20°C (adimensional)	$2,02 \times 10^{-7}$	$8,82 \times 10^{-7}$
pK_a (a 25 °C)	4,48	4,2

OCORRÊNCIA DOS PESTICIDAS EM ÁGUAS

A portaria que estabelece o padrão de potabilidade de água no Brasil sofre periodicamente alterações a fim de contemplar todos os compostos que podem oferecer riscos à saúde da população. Atualmente, a Portaria vigente é a de nº 2914 do ano de 2011 e nesta, onze agrotóxicos foram acrescentados com os respectivos valores máximos permitidos. Entre estes, encontram-se o Benomil e o Carbendazim, que juntos não podem ultrapassar a concentração de $120 \mu g.L^{-1}$ em águas de abastecimento.

O Benomil é instável tanto no meio aquático quanto em solventes orgânicos, apresentando tempo de meia-vida na água de apenas 2 h, tendo como principal subproduto o Carbendazim (SINGH & CHIBA, 1993; KAMRIN, 1997 *apud* MARQUES *et al.*, 2003; MALLAT *et al.*, 1997; ZAMORA *et al.*, 2009). Sendo assim, a quantificação destas duas substâncias é feita simultaneamente, considerando que o Benomil se degrada em Carbendazim.

No presente estudo, grande parte dos trabalhos encontrados, apresentados nas Tabelas 2 e 3, tanto na bibliografia nacional quanto internacional, utiliza a extração em fase sólida para o preparo das amostras associada à cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Devido às baixas concentrações dos compostos verificadas na matriz aquática, entre $2,2 \times 10^{-4}$ e $80 \mu g.L^{-1}$, a quantificação destes necessita de um método analítico eficiente. A extração em fase sólida é uma das técnicas mais usadas para extrair e concentrar amostras desta complexidade, possibilitando a detecção de compostos em baixas concentrações através de técnicas como a cromatografia líquida e a cromatografia gasosa (JARDIM, 2010).

No Brasil (Tabela 2), a menor concentração verificada do Carbendazim foi de $0,22 ng.L^{-1}$ em uma amostra proveniente de uma estação de tratamento de água da cidade de Campinas (SP) que utiliza o Rio Atibaia como manancial de abastecimento (SOLANO, 2014). Já a concentração máxima verificada estava acima de $80 \mu g.L^{-1}$, no estado do Maranhão, presente em amostras do Rio Mearim (GASPAR *et al.*, 2005). Alguns estudos detectaram a presença do pesticida em amostras de água, porém as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação do método (MARQUES *et al.*, 2002; CARBO *et al.*, 2008; ZINI, 2016).

Tabela 2: Revisão de literatura sobre o monitoramento e métodos de determinação do pesticida Carbendazim no Brasil.

Fonte de água e local de coleta	Preparo da amostra	Técnica de análise	LD ^a ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ ^b ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração reportada ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Referência
Rio (Porto Alegre – RS)	SPE (Cartucho Strata X)	LC-MS/MS; Coluna C18 (2,1 x 100 mm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	0,02	0,1	< LQ	(1)
Rio (Estado de SP)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-MS/MS; Coluna C18 (2,1 x 30 mm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	0,001	0,002	0,8	(2)
Abastecimento (Campinas – SP)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS	NI	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	(3)
Nascente (Campo Verde – MT)	SPE (cartucho SDVB)	HPLC-DAD; Coluna C18 (150 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) água (B) acetonitrila	0,75	0,99	12	(4)
Superficial (Porto Alegre – RS)	SPE	LC-MS/MS	NI	NI	0,4	(5)
Poço (Primavera do Leste – MT)	SPE (cartucho SDVB)	HPLC-DAD; Coluna C18 (20 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) acetonitrila (B) água	0,11	0,41	< LQ	(6)
Água de chuva (Primavera do Leste – MT)	SPE (cartucho SDVB)	HPLC-DAD; Coluna C18 (250 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) acetonitrila (B) água	0,11	0,41	4,2	(7)
Superficial (Arari – MA)	SPE (cartucho c18 octadecil sílica)	Imunoensaio ELISA (kit contendo placas com micro-orifícios cobertos com anticorpos)	40	NI	> 80	(8)
Barragem (Uruçuí - PI e Benedito Leite - MA)	Extração multiresidual	CG – DCE/DFC	$0,2 \times 10^{-3}$	NI	< LD	(9)

^a Limite de Detecção; ^b Limite de Quantificação

(1) Zini (2016); (2) Montagner *et al.* (2014); (3) Solano (2014); (4) Ribeiro *et al.* (2013); (5) Todeschini & Sander (2011) *apud* Todeschini (2013); (6) Carbo *et al.* (2008); (7) Souza (2006); (8) Gaspar *et al.* (2005); (9) Marques *et al.* (2002).

Todas as concentrações apresentaram-se dentro do limite estabelecido da Portaria nº 2914/2011, porém vale destacar que existe uma lacuna quanto ao monitoramento deste composto, que é utilizado, em grandes quantidades, em diversas lavouras brasileiras. Somente no ano de 2013, foram utilizadas cerca de 6.690 toneladas de Carbendazim, em cultivos de citros, feijão, soja e trigo, principalmente nos estados de Mato Grosso e São Paulo (IBAMA, 2010; IBGE, 2016).

Em países como China, Espanha, Portugal, Sérvia, Japão e Argentina, o Carbendazim também foi detectado em amostras de água de rio e subterrânea, com concentrações entre 0,029 e 156 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 3). Apesar das concentrações serem baixas, assim como as verificadas no Brasil, é necessário um maior número de estudos de monitoramento e remoção, utilizando técnicas convencionais acopladas a técnicas complementares de tratamento, para avaliar o risco de exposição da população a tais contaminantes.

Tabela 3: Revisão de literatura sobre o monitoramento e métodos de determinação do pesticida Carbendazim no mundo.

Fonte de água e local de coleta	Preparo da amostra	Técnica de análise	LD ¹ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ² ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentração reportada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Referência
Água subterrânea (China)	-	LC-TOF-MS; Fase móvel: (A) metanol (B) água	-	-	1,6	(1)
Rio (Portugal)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS; Coluna C18; Fase móvel: (A) metanol (B) água ultrapura	-	-	0,045	(2)
Rio (Espanha)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS; Coluna C18 (15,0 x 0,21 cm); Fase móvel: (A) água (B) metanol	0,01	0,04	0,7	(3)
Rio (Sérvia)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS/MS; Coluna C18 (75 x 4,6 mm); Fase móvel: (A) metanol (B) água deionizada (C) ác. acético	0,001	0,003	0,029	(4)
Rio (Espanha)	SPE (cartucho Oasis HLB)	HPLC-ESI-MS; Coluna C18 (150 x 2,0 mm); Fase móvel: (A) metanol (B) ác. acético	0,02	0,05	5,5	(5)
Rio (Japão)	SPE (cartucho Oasis HLB)	LC-ESI-MS; Fase móvel: (A) acetonitrila (B) água	0,3	0,8	0,32	(6)
Água subterrânea (Argentina)	-	-	-	-	156	(7)

^a Limite de Detecção; ^b Limite de Quantificação

(1) Kong *et al.* (2016); (2) Gonzalez-Rey *et al.* (2015); (3) Masiá *et al.* (2015); (4) Radović *et al.* (2015); (5) Vega *et al.* (2005); (6) Makihata *et al.* (2003); (7) Loewy *et al.* (1999).

PROCESSOS DE REMOÇÃO DOS PESTICIDAS DA ÁGUA

Após serem aplicados nas lavouras, os pesticidas podem atingir mananciais de abastecimento público, chegando até as ETAs, onde podem não ser removidos de forma eficiente. Sendo assim, o emprego de técnicas mais eficazes como a ozonização, radiação UV, adsorção e POAs, pode ser necessário a fim de se garantir o atendimento ao padrão de potabilidade. Porém, a maioria destes processos utilizam tempos de contato inviáveis para a aplicação em ETAs, além de poder formar subprodutos indesejáveis.

No Brasil, foi encontrado apenas um estudo que menciona a remoção de Carbendazim em uma estação de tratamento de água localizada em uma bacia de intenso cultivo de arroz na região de Porto Alegre, porém este não indica a remoção alcançada pela ETA (ZINI, 2016). Já Prete *et al.* (2017) avaliou o desempenho adsorativo de nano-carbono negro para a remoção do Carbendazim em solução aquosa, alcançando a 70% de adsorção do pesticida, em escala de bancada.

Na bibliografia internacional, a escassez de trabalhos referentes à remoção dos compostos é menor, porém não foram verificados estudos de remoção em ETAs ou nas etapas de clarificação (coagulação, floculação e decantação) em escala de bancada. A maioria dos estudos encontrados utilizam POAs e adsorção e estes alcançaram remoções variadas, mostradas na Tabela 4.

Conforme a Tabela 4, é possível observar que o Benomil é pouco estudado devido à sua rápida degradação para Carbendazim, sendo constatada a remoção de 100% do composto nos dois estudos destacados. Já a remoção do segundo pesticida foi avaliada em uma série de tecnologias, como adsorção, fotodegradação e

POAs. Nos processos de adsorção, as remoções variaram entre 55 e 99%, enquanto que na utilização de POAs (fotólise, fotocatalise heterogênea, fotocatalise, ozonólise) a eficiência de remoção variou de 62 a 100% e nos processos de fotodegradação a variação foi de 85 a 100%. Vale destacar que grande parte dos estudos que apresentaram remoções próximas ou iguais a 100%, utilizaram tempos de contato acima de 35 min, o que pode tornar sua aplicação inviável em escala real. Os processos eficientes, mesmo com tempos de contato inferiores, foram a adsorção por carvão ativado (3 min, 99% de remoção) e a fotólise (250 s, 95%). Como tais processos são mais caros e pouco usados em ETAs brasileiras faz-se necessário avaliar a remoção de carbendazim e benomil durante o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação, desinfecção) de água.

Tabela 4: Eficiências de remoção dos pesticidas Benomil e Carbendazim encontradas na bibliografia internacional.

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

TC=tempo de contato

CONCLUSÃO

A partir desta revisão de literatura a respeito do estado da arte dos pesticidas Benomil e Carbendazim foi possível perceber que já existem metodologias analíticas consolidadas para a quantificação destes em amostras de água, porém existe uma escassez de estudos sobre o monitoramento, principalmente em regiões de intensa atividade agrícola que mais o utilizam, como áreas de plantio de laranja e soja no estado de Mato Grosso e São Paulo. A faixa de concentração dos compostos em água pode ser justificada pela tendência à volatilização

destes, de acordo com a relação K_H/K_{ow} . Com relação à remoção de Benomil e Carbendazim em técnicas de tratamento utilizadas em ETAs de ciclo completo, verificou-se apenas um estudo que menciona a remoção de Carbendazim, porém a remoção não foi informada. Ambos os compostos podem causar efeitos à reprodução e desenvolvimento humano, sendo considerados tóxicos para alguns animais. Assim, torna-se de suma importância preencher a lacuna existente com relação ao comportamento e ocorrência destes pesticidas meio ambiente, bem como avaliar a remoção destes em processos de tratamento de água utilizados no Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDESSALEM, A. K. et al. Treatment of a mixture of three pesticides by photo and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 450-455, jan. 2010.
2. AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p.187-204, set. 2013.
3. BOJANOWSKA-CZAJKA, A. et al. Radiolytic Removal of Selected Pesticides From Waters and Waste Using Ionizing Radiation. **Separation Science And Technology**, v. 45, n. 11, p.1651-1657, 9 jul. 2010.
4. BOUDINA, A. et al. Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 649-655, fev. 2003.
5. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. *Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.*
6. BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 31 dez. 2003.
7. CARBO, L. et al. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 6, p. 1111-1117, 2008.
8. COUTINHO, C. F. B. et al. Carbendazim e o meio ambiente: degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 16, p. 63-70, jan./dez. 2006.
9. DERBALAH, A.; ISMAIL, A.; SHAHEEN, S. Monitoring of organophosphorus pesticides and remediation technologies of the frequently detected compound (chlorpyrifos) in drinking water. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 15, n. 3, p. 25-34, set. 2013.
10. GASPAR, S. M. F. S. et al. Avaliação de risco de pesticidas aplicados no município de Arari, Maranhão, Brasil: base para Programa de Controle Ambiental do Rio Mearim. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 15, p. 43-54, jan./dez. 2005.
11. GHAUCH, A. Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. **Chemosphere**, v. 43, n. 8, p.1109-1117, jun. 2001.
12. GIRY, G.; AYELE, J.; GAUTHIER, C. Removal of Carbendazim from Fruit Conditioning Waters by Adsorption on Different Materials. **Environmental Technology**, v. 22, n. 7, p. 803-811, jul. 2001.
13. GONZALEZ-REY, M. et al. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1-2, p.384-400, jul. 2015.
14. HOLVOET, K. M.; SEUNTJENS, P.; VANROLLEGHEM, P. A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**, v. 209, n. 1, p. 53-64, nov. 2007.
15. HUNG, D. Q.; WOHLERS, J.; THIEMAN, W. The mineralisation of methamidophos using ionised AN air water treatment pilot system and ultraviolet irradiation. **Water Research**, v. 36, n. 12, p. 2959-2966, jul. 2002.
16. IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. REBELO, R. M. et al. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília, 2010. 85 p.
17. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=1&i=P&e=l&c=774>>. Acesso em: 01 jul. 2016.
18. IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em: 15 dez. 2016.
19. JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.
20. KEGEL, F. S.; RIETMAN, B. M.; VERLIEFDE, A. R. D. Reverse osmosis followed by activated carbon filtration for efficient removal of organic micropollutants from river bank filtrate. **Water Science & Technology**, v. 61, n. 10, p. 2603-2610, jan. 2010.

21. LOEWY, M. et al. Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina). **The Science Of The Total Environment**, v. 225, n. 3, p.211-218, 26 jan. 1999.
22. MAKIHATA, N.; KAWAMOTO, T.; TERANISHI, K. Simultaneous analysis of carbamate pesticides in tap and raw water by LC/ESI/MS. **Analytical Sciences**, v. 19, n. 4, p. 543-549, 2003.
23. MALLAT, E.; BARCELÓ, D.; TAULER, R. Degradation study of benomyl and carbendazim in water by liquid chromatography and multivariate curve resolution methods. **Chromatographia**, v. 46, n. 7-8, p. 342-350, out. 1997.
24. MARQUES, P. R. B. O. *et al.* Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundas da Barragem de Boa Esperança (PI/MA Brasil): avaliação preliminar. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 13-30, jan./dez. 2002.
25. MARQUES, P. R. B. O. *et al.* Avaliação preliminar do risco de contaminação ambiental por pesticidas aplicados na área da Represa de Boa Esperança. **Cad. Pesq.**, v. 14, n. 2, p. 9-23, jul./dez. 2003.
26. MASIÁ, A. *et al.* Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. **Science Of The Total Environment**, v. 503-504, p. 58-68, jan. 2015.
27. MAZELLIER, P. *et al.* Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modelling. **Environ. Chem. Lett.**, v. 1, n. 1, p. 68-72, mar. 2003.
28. MAZELLIER, P. *et al.* Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical. **New Journal Of Chemistry**, v. 26, n. 12, p.1784-1790, 29 out. 2002.
29. MILHOME, M. A. L. *et al.* Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 363-372, jul./set. 2009.
30. MINELGAITE, G. *et al.* Photodegradation of three stormwater biocides. **Urban Water Journal**, v. 14, n. 1, p.53-60, set. 2015.
31. MONTAGNER, C. C. *et al.* Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p.6668-6677, 30 jun. 2014.
32. MUHAMAD, S. G. *et al.* Thermal Adsorption and Catalytic Photodegradation Studies of Carbendazim Fungicide in Natural Soil and Water. **International Journal Of Chemistry**, v. 3, n. 2, p.218-226, 13 jun. 2011.
33. OLIVEIRA, A. G. **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado**. 2011. 89 f. Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
34. ORMAD, M. P. *et al.* Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 97-106, mar. 2008.
35. PANADÉS, R. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. **Water Research**, v. 34, n. 11, p.2951-2954, 1 ago. 2000.
36. PARK, J. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1-[(butylamino)carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural wastewater: Comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 480-485, out. 2009.
37. PIMENTA, G. G. **Descontaminação de água tratada contendo parationa-metílica pelo emprego de radiação UV, ozônio e processo oxidativo avançado**. 2013. 132 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.
38. PRETE, M. C. *et al.* Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinone, diuron and ametryn. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p.93-102, fev. 2017.
39. PROSAB. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2009, 394 p.
40. RADOVIĆ, T. *et al.* Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 1-17, nov. 2014.
41. RAJESWARI, R.; KANMANI, S. Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters. **Desalination And Water Treatment**, v. 19, n. 1-3, p.301-306, jul. 2010.
42. RAJESWARI, R.; KANMANI, S. TiO₂-based heterogeneous photocatalytic treatment combined with ozonation for carbendazim degradation. **Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.**, v. 6, n. 2, p. 61-66, 2009.

43. RIBEIRO, A. C. A. *et al.* Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do Rio São Lourenço - MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284-290, jan. 2013.
44. ROGERS, H. R. Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. **Science of the Total Environment**, v. 185, p. 3-26, 1996.
45. STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **TECNO-LÓGICA**, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan./jun. 2011.
46. SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 269-276, set. 2008.
47. SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 1809-1818, mar. 2010.
48. SANCHES, S. *et al.* Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 115, n. 30, p.73-82, ago. 2013.
49. SINGH, R. P.; CHIBA, M. Determination of benomyl and its degradation products by chromatographic methods in water, wettable powder formulations, and crops. **Journal Of Chromatography A**, v. 643, n. 1-2, p. 249-260, jul. 1993.
50. SOLANO, M. L. M. **Abordagem metodológica para avaliação do potencial desregulador endócrino de água de beber - estudo com amostras reais**. 2014. 63 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Patologia) - Faculdade de Medicina, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2014.
51. SOUZA, V. **Avaliação da contaminação de águas por resíduos de pesticidas em área de cultura de algodão: região de Primavera do Leste – MT**. 2006. 124 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
52. TODESCHINI, B. H. **Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas superficiais e na rede pública de abastecimento de água no Rio Grande do Sul**. 2013. 122 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Perícia Criminal Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
53. VEGA, A. B.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1-2, p. 117-127, mai. 2005.
54. WANG, Y. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes with selected properties for dynamic filtration of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 92, p. 104-112, jan. 2016.
55. ZAMORA, O. *et al.* Determination of benzimidazole fungicides in water samples by on-line MISPE-HPLC. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, n. 6-7, p. 1745-1753, 1 fev. 2009.
56. ZINI, L. B. **Contaminação de agrotóxicos na água para consumo humano no RS: avaliação de riscos, desenvolvimento e validação de método empregando SPE e LC-MS/MS**. 2016. 133 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.