

PATRÍCIA HELENA RIBEIRO

**CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO
PROCESSAMENTO DE BATATAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Ribeiro, Patricia Helena, 1986-
R484c Caracterização e tratamento de águas residuárias do cultivo
2018 e processamento de batatas / Patricia Helena Ribeiro. – Viçosa,
MG, 2018.
ix, 58 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm|

Inclui anexos.

Orientador: Lêda Rita D'Antonino Faroni.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Águas residuais. 2. *Solanum tuberosum* L.. 3. Águas residuais - Purificação - Oxidação. 4. Produtos químicos agrícolas. 5. Ozonização. 6. Extração (Química). 7. Água - Qualidade. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Agrícola. Ptograma de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. II. Título.

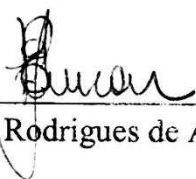
CDD 22. ed. 628.3

PATRÍCIA HELENA RIBEIRO

**CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO
PROCESSAMENTO DE BATATAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

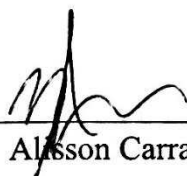
APROVADA: 26 de fevereiro de 2018.



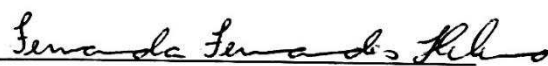
Ernandes Rodrigues de Alencar



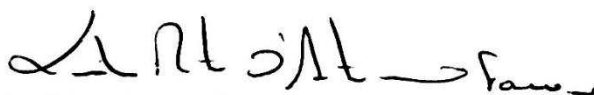
Paulo Roberto Cecon



Alisson Carraro Borges



Fernanda Fernandes Heleno
(Coorientadora)



Lêda Rita D'Antonino Faroni
(Orientadora)

“[...] talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
Mas lutei para que o melhor fosse feito [...]
Não sou o que deveria ser,
Mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

DEDICO...

...aos meus queridos pais José André e Irene.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder saúde, sabedoria, lucidez, disposição e alegria de viver e por ter me dado mais uma conquista na vida.

Aos meus pais, José André e Irene que mesmo com tantas dificuldades e limitações acreditaram no meu potencial e me incentivaram. Aos meus irmãos Carlos Helter e Paulo Henrique pela confiança e apoio incondicionais. Aos sobrinhos Júlia e José pelos momentos de alegria e descontração.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) pela acolhida e oportunidade de desenvolver esta pesquisa. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão das bolsas de estudo.

À Professora Dra. Lêda Rita D'Antonino Faroni pela oportunidade, orientação, ensinamentos e, acima de tudo, pela confiança dedicada a mim. À minha coorientadora Dra. Fernanda Fernandes Heleno pelas valiosas contribuições no desenvolvimento deste trabalho, pelo conhecimento transmitido, conselhos, ajuda, confiança, amizade e tempo dedicado... Ao meu coorientador Dr. Alisson Carraro Borges por estar sempre acessível e disponível para ajudar e por disponibilizar seu laboratório e equipamentos para ao desenvolvimento deste projeto. À minha coorientadora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz pelo tempo, recursos, equipamentos, conhecimento e amizade.

A todos os funcionários e professores da UFV que de alguma forma colaboraram com este estudo, em especial aos Assistentes de Laboratório Lucas (Armazenamento) e Simão (Recursos Hídricos) e ao Dr. André Fernando de Oliveira (Dep. Química).

Aos colegas e amigos do DEA que estiveram presente em algum momento dessa jornada: Eridiane, Maria Suely, Marcus Vinícius, Greice, Lauana, Handina, Juliane, Zenil, Daniel, Luiz, Adalberto, Thamiris, Gutierrez, Mariane, Amanda e Diego por toda a ajuda, incentivo, amizade e momentos de descontração. Em especial ao Lucas pelos ensinamentos e tempo dedicado e a Raquel por ser mais que amiga, uma quase irmã que está sempre disponível a ajudar a resolver meus problemas seja lá quais forem. A vocês o meu eterno carinho e gratidão.

Agradeço aos colegas do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (DEQ-UFV) pelo acolhimento e por serem tão prestativos.

Agradeço a todos que de modo geral, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho e para meu crescimento pessoal e profissional. Muito obrigada!

BIOGRAFIA

Patrícia Helena Ribeiro, filha de José André Ribeiro e Irene Maria Miranda Ribeiro, nasceu em Ervália, Minas Gerais, em 13 de janeiro de 1986.

Em janeiro de 2005 iniciou o curso de Agronomia na Universidade Federal de Viçosa e graduou-se Engenheira Agrônoma em julho de 2010.

Em agosto de 2011 iniciou o Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, na Área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, na Universidade Federal de Viçosa, sob orientação da Professora Lêda Rita D'Antonino Faroni. Defendeu sua dissertação em novembro de 2013.

Em março de 2014 ingressou no curso de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, na área de concentração de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas, da Universidade Federal de Viçosa (UFV), sob orientação da Professora Dra. Lêda Rita D'Antonino Faroni, submetendo-se à defesa de tese em fevereiro de 2018.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	5
ARTIGO 1	8
1. Introdução	9
2. Material e métodos	11
2.1. <i>Reagentes e soluções</i>	11
2.2. <i>Caracterização da água residuária de batata</i>	11
2.3. <i>Obtenção do gás ozônio</i>	11
2.4. <i>Procedimentos analíticos</i>	13
2.5. <i>Planejamento experimental</i>	14
3. Resultados e discussão	15
4. Conclusão	22
5. Referências	23
ARTIGO 2	27
1. Introdução	28
2. Material e métodos	30
2.1. <i>Reagentes e soluções</i>	30
2.2. <i>Limpeza de vidrarias</i>	30
2.3. <i>Condições cromatográficas</i>	31
2.4. <i>Otimização das condições de extração</i>	31
2.5. <i>Indicativos de mérito do método</i>	34
2.6. <i>Fator de enriquecimento</i>	35
2.7. <i>Efeito de matriz</i>	35
2.8. <i>Aplicação em amostras reais</i>	36
3. Resultados e discussão	37
3.1 <i>Otimização dos parâmetros de extração</i>	37
3.2 <i>Validação do método</i>	43
3.3 <i>Efeito de matriz</i>	46
3.4 <i>Aplicação em amostras reais</i>	48
4. Conclusão	48
5. Referências	50
ANEXO 1	55
ANEXO 2	56
CONCLUSÕES GERAIS.....	57

RESUMO

RIBEIRO, Patrícia Helena, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Caracterização e tratamento de águas residuárias do processamento de batatas.** Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Coorientadores: Fernanda Fernandes Heleno e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

A disponibilidade de água de boa qualidade é um problema constante enfrentado pela sociedade atual. Devido ao uso potencial da água em diversos processos agrícolas e industriais, grande volume de água residuária é gerada diariamente em diferentes tipos de indústrias em todo o mundo, ocasionando a contaminação dos corpos hídricos. Uma cultura em que esse problema é recorrente é a da batata (*Solanum tuberosum* L.), o terceiro alimento mais consumido no mundo. Os resíduos de agrotóxicos resultantes do cultivo da batata podem atingir o ambiente, por meio do escoamento direto, lixiviação, eliminação descuidada de recipientes vazios e lavagem de equipamentos. Além disso, a água é largamente utilizada na lavagem dos tubérculos, desde o início do processo até sua comercialização. O processamento da batata também gera considerável carga poluidora, decorrente da presença de grande quantidade de compostos orgânicos (restos de cascas e amido) em suspensão nas águas residuárias. Além disso, pode ocorrer também contaminação da água de lavagem por resíduos de agrotóxicos presentes nos solos que ficam aderidos aos tubérculos, visto que há um uso intensivo e constante de agrotóxicos para o controle de insetos-praga, doenças e plantas invasoras, a fim de minimizar perdas na produtividade e na qualidade do produto. A contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos tem sido objeto de preocupação mundial, motivando o desenvolvimento de diversos métodos analíticos para a determinação destes compostos em água. O interesse na aplicação de tratamentos químicos de efluentes é crescente, principalmente quando há a necessidade de tratamentos complementares que visam a remoção de poluentes específicos e/ou o aumento da eficiência do sistema. O gás ozônio (O₃) tem sido estudado e aplicado intensamente na purificação e desinfecção de água potável, em substituição ao cloro, uma vez que não deixa resíduos. É também usado no tratamento de efluentes municipais, industriais e aterros sanitários no controle de cor e odor de águas residuárias, na degradação de agroquímicos, dentre outras funcionalidades. A eficiência da aplicação do ozônio pode variar de acordo com alguns fatores como: pH, temperatura, matéria orgânica e presença de aditivos, como metais, óxidos de metais, hidróxidos e peróxidos. A presente pesquisa foi realizada em duas etapas, as quais foram relatadas nos artigos que compõem esta tese. Na primeira etapa, considerando o potencial

do ozônio e sua possível combinação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para remoção de compostos orgânicos persistentes de efluentes, caracterizou-se águas residuárias do processamento de batatas e avaliou-se a influência do processo de ozonização combinada com H_2O_2 nessas águas, verificando assim as condições ótimas de temperatura, pH e proporção peróxido de hidrogênio/ozônio, para redução da demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e cor, seguindo o delineamento composto central rotacional. As condições otimizadas foram: temperatura = 25 °C; pH = 3,0 e $H_2O_2/O_3 = 0,1$. Dentre os parâmetros de qualidade da água avaliados, foi possível verificar que o ozônio combinado com peróxido foi eficiente para remoção de cor e turbidez. Avaliou-se também as variáveis resposta em função do tempo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, por até 24 h, nas condições otimizadas e verificou-se que a partir de 1,16 h a remoção de DQO, cor e turbidez da água tratada se estabiliza. Na segunda etapa deste trabalho otimizou-se um método de microextração líquido-líquido assistida por vórtex em balão acompanhada de cromatografia gasosa e espectrometria de massas para determinação de resíduos dos agrotóxicos anilazina (fungicida), linuron (herbicida), protiofós (acaricida/inseticida) e tebuconazol (fungicida), em amostras de água. O tolueno foi selecionado como o solvente de extração mais apropriado ao método. Para avaliar e otimizar os parâmetros que afetam o método, foi utilizado o delineamento fatorial completo para determinar os fatores independentes significativos (volume de solvente extrator, percentual de Cloreto de sódio (NaCl) na solução de extração e tempo de agitação no processo de extração dos agrotóxicos), e o delineamento composto central rotacional combinado com a função de desejabilidade para determinar as melhores condições experimentais. As condições ideais de extração dos agrotóxicos para se obter as melhores respostas cromatográficas foram: 316 μ L de solvente, sem adição de sal na solução extratora, e tempo de agitação de 187 s. O método desenvolvido mostrou ser seletivo para os agrotóxicos em estudo, apresentou fator de enriquecimento de 142,4 vezes, boa linearidade, precisão e exatidão, com limites de detecção de 0,005 - 0,007 $mg L^{-1}$ e quantificação 0,016 - 0,022 $mg L^{-1}$, que estão de acordo com as legislações vigentes. No estudo do efeito de matriz do método de extração para água pura e água de batata observou-se que, para linuron e protiofós, os coextrativos da água de batata provocaram supressão na resposta cromatográfica de 7,82 e 27,63%, respectivamente. As concentrações dos analitos alvo encontradas nas amostras reais (água residuária do processo de lavagem industrial de batatas, água residuária do processo de lavagem manual de batatas e água de represa) analisadas foram inferiores aos limites de detecção do método proposto ou não estavam presentes na amostra.

ABSTRACT

RIBEIRO, Patrícia Helena, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Characterization and treatment of wastewater from cultivation and processing of potatoes.** Adviser: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-advisers: Fernanda Fernandes Heleno and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

The availability of good quality water is a constant problem in current society. Due to the potential use of water in various agricultural and industrial processes, a large volume of wastewater is generated daily in different types of industries around the world, causing the contamination of the water bodies. One culture in which this problem is recurrent is potato (*Solanum tuberosum* L.), the third most consumed food in the world. The pesticide residues resulting from potato cultivation can reach the environment through direct outflow, leaching, careless disposal of empty containers and equipment washing. In addition, water is widely used in the washing of tubers, from the beginning of the process until moments before its commercialization. The processing of potatoes also generates considerable pollutant load, due to the presence of large amount of organic compounds (residues of peels and starch) in suspension in the wastewater. In addition, contamination of the washing water by residues of pesticides present in the soils that remain adhered to the tubers can also occur, since there is an intensive and constant use of pesticides for the control of pests insects, diseases and invasive plants, in order to minimize losses of productivity and of product quality. The contamination of water bodies by pesticides has been the subject of worldwide concern, motivating the development of several analytical methods for the determination of these compounds in water. The interest in the application of chemical treatments for the degradation of effluents is increasing, especially when there is a need for complementary treatments that aim at the removal of specific pollutants and/or increase the efficiency of the system. Ozone (O₃) gas has been studied and intensively applied in the purification and disinfection of drinking water, replacing chlorine, since it leaves no residues. It is also used in the treatment of municipal and industrial effluents and landfills in the control of color and odor of wastewater, in the degradation of agrochemicals, among other functionalities. The efficiency of the ozone application can vary according to some factors such as: pH, temperature, organic matter and the presence of additives such as metals, metal oxides, hydroxides and peroxides. The present research was carried out in two stages, which were reported in the articles that compose this thesis. In the first stage, considering the potential of ozone and its possible combination with hydrogen peroxide to remove persistent organic compounds from effluents, for potato wastewater treatment was characterized and the

influence of the ozonation process combined with hydrogen peroxide (H_2O_2) in these waters was evaluated, the ideal conditions of temperature, pH and hydrogen peroxide / ozone ratio, to reduce chemical oxygen demand (COD), turbidity and color, following the central rotational compound design. The optimized conditions were: temperature = 25°C ; pH = 3.0 and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0.1$. Among the water quality parameters evaluated, it was possible to verify that ozone combined with H_2O_2 hydrogen peroxide was efficient for removal color and turbidity. It was also evaluated the response variables as a function of time of ozonation combined with hydrogen peroxide for up to 24 h, under optimized conditions. It was verified that out 1.16 h the removal of COD, color and turbidity of the treated water stabilizes. In the second stage of this work, it was optimized a vortex-assisted liquid-liquid microextraction method, followed by gas chromatography and mass spectrometry, for the determination of pesticides residues in water samples. The analyzed pesticides were anilazine (fungicide), linuron (herbicide), prothiofos (acaricide/insecticide) and tebuconazole (fungicide). Toluene was selected as the extraction solvent most appropriate to the method. In order to evaluate and optimize the parameters that affect the method, the complete factorial design was used to determine the significant independent factors (extraction solvent volume, sodium chloride (NaCl) percentage in the extraction solution and agitation time in the agrochemical extraction process), and the central rotational compound design combined to the desirability function to determine the best experimental conditions. The ideal conditions for extracting the pesticides to obtain the best chromatographic responses were: 316 μL of solvent, without addition of salt in the extraction solution, and stirring time of 187 s. The method was shown to be selective for the pesticides under study, presented a enrichment factor of 142.4 times, good linearity, precision and accuracy, with detection limits of 0.005 - 0.007 mg L^{-1} and quantification 0.016 - 0.022 mg L^{-1} , which are in accordance with current legislation. In the study of the effect of the extraction method matrix for pure water and potato water, it was observed that, for linuron and prothiophos, the coextractives of potato water caused suppression in the chromatographic response of 7.82 and 27.63%, respectively. The concentrations of the studied analytes found in the real samples (wastewater from the potato industrial washing process, wastewater from the manual potato washing process and dike water) analyzed were either lower than the detection limits of the proposed method or were not present in the sample.

INTRODUÇÃO GERAL

O uso da água na indústria de processamento de produtos agrícolas gera grande quantidade de efluentes líquidos, que necessitam ser tratados antes do seu lançamento em corpos hídricos receptores. Dentre as indústrias, a contribuição da processadora de batatas é expressiva na poluição dos corpos hídricos, uma vez que a água é largamente utilizada na lavagem dos tubérculos, desde o início do processo até momentos antes da sua utilização.

A batata (*Solanum tuberosum* L.) é o terceiro alimento mais consumido no mundo, suplantada apenas pelo arroz e trigo. Estima-se que mais de um bilhão de pessoas consomem batata diariamente no mundo. Atualmente a produção mundial de batata é cerca de 320 milhões de toneladas, sendo cultivada em mais de 150 países (AGRIANUAL, 2017). Considerada um alimento versátil, a batata apresenta diversas formas de utilização. A forma frita tem crescido bastante nas últimas décadas, devido ao processo de industrialização, aumento da população urbana e expansão das cadeias de *'fast food'* em todo o planeta. O consumo preferencial da batata processada se dá na forma pré-frita palito e *'chips'* ou *'crisps'* (KANTAR..., 2015).

O processamento da batata gera considerável carga poluidora, decorrente da presença de grande quantidade de compostos orgânicos (restos de cascas e amido) em suspensão nas águas residuárias. Pode ocorrer, também, contaminação por resíduos de agrotóxicos presentes no solo que fica aderido aos tubérculos, visto que no cultivo da batata, o uso intensivo e constante de agrotóxicos para o controle de insetos-praga, doenças e plantas invasoras se faz necessário, a fim de minimizar perdas na produtividade e qualidade do produto. Embora o uso dos agrotóxicos possua efeitos benéficos sobre a oferta mundial de alimentos e na maximização das atividades agrícolas, a sua utilização pode causar problemas ambientais como a contaminação do solo, água e alimentos (PRESTES *et al.*, 2009).

A contaminação das águas residuárias pode ser verificada por algumas das principais variáveis de controle de poluição líquida, tais como sólidos suspensos (SS), sólidos sedimentáveis, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez, toxicidade, entre outras.

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores, após seu devido tratamento para satisfazer a resolução CONAMA 357/2005, complementada e alterada pela resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água

em todo o território federal, para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência ou volume disponível, permitindo o monitoramento da eficiência do tratamento (BRASIL, 2005; 2011).

Dentre os vários limites dispostos pelo CONAMA para o lançamento de efluentes no corpo d'água, a concentração de materiais sedimentáveis presentes no efluente não deverá ser superior à 1 mL L^{-1} , o pH deverá estar entre 5 e 9 e apresentar ausência de materiais flutuantes. Com relação à demanda bioquímica de oxigênio, o tratamento utilizado pela fonte poluidora deverá ser capaz de remover, no mínimo, 60% em relação a carga inicial do efluente (BRASIL, 2011).

No âmbito estadual, a Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG 1/2008 estabelece os padrões de lançamento de efluentes para o estado de Minas Gerais. Esta deliberação propõe que os efluentes somente poderão ser lançados nos corpos d'água receptores se apresentarem pH entre 6 e 9, a concentração limite de DBO do efluente deverá ser de 60 mg L^{-1} ou eficiência média anual de 85% do tratamento. Com relação a demanda química de oxigênio, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) estabelece o limite mínimo de lançamento de 180 mg L^{-1} ou eficiência média anual de 75% do tratamento. Além disso, estabelece que quaisquer fontes poluidoras para serem lançadas direta ou indiretamente nos corpos hídricos deverão conter, no máximo, 100 mg L^{-1} de sólidos suspensos totais (SST).

Estudos têm sido realizados a fim de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes domésticos e industriais de forma a permitir, não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização (RODRIGUES *et al.*, 2007; PORWAL *et al.*, 2015).

Atualmente, tem-se empregado tratamentos baseados em processos físicos e biológicos que, apesar de serem altamente eficientes na remoção da DBO de efluentes, possuem limitações quanto às condições do meio. Segundo Mahmoud e Freire (2007), os processos físicos promovem somente transferência de fase do contaminante, não sendo um método sustentável a médio/longo prazo. Já os processos biológicos possuem uma estreita faixa de condições ótimas (pH, temperatura, concentração de nutrientes, tempo de residência etc) nas quais os microrganismos são capazes de utilizar os poluentes como fonte de matéria-orgânica. Dentre várias outras restrições, destaca-se a inabilidade dos processos biológicos para metabolizar compostos recalcitrantes, muitos dos quais desenvolvidos para controle de microrganismos (fungicidas, bactericidas etc.) ou altamente tóxicos para uma ampla gama

de organismos. Nestes casos, os processos químicos apresentam-se como a alternativa mais promissora para a degradação das espécies químicas poluentes.

O interesse na aplicação de tratamentos químicos que utilizam outros processos para a degradação de efluentes é crescente, principalmente quando há a necessidade de tratamentos complementares que visem à remoção de poluentes específicos e/ou o aumento da eficiência do sistema.

O gás ozônio (O_3) tem sido estudado e aplicado intensamente na purificação e desinfecção de água potável, em substituição ao cloro, uma vez que não deixa resíduo (FAN *et al.*, 2014). É também usado no tratamento de efluentes municipais, industriais e aterros sanitários (BERNAL-MARTÍNEZ *et al.*, 2013; AMR *et al.*, 2014; BUSTOS *et al.*, 2014; CARVALHO *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2018), no controle de cor e odor de águas residuárias (VEDARAMAN *et al.*, 2013; ANTONOPOULOU *et al.*, 2014), na degradação de agroquímicos (IKEHATA e EL-DIN, 2005a e 2005b; PIMENTA, 2013), dentre outras funcionalidades.

O ozônio apresenta um elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,07$ V), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ($E^0 = 1,78$ V) e o cloro ($E^0 = 1,36$ V) (SILVA *et al.*, 2011; GREENE *et al.*, 2012). Em meio ácido, o ozônio molecular irá reagir, principalmente, com compostos que possuem grupos funcionais específicos, com adição nucleofílica, eletrofílica ou dipolar (reação direta). Contudo, em meio alcalino o ozônio leva à formação de radicais hidroxila ($\cdot OH$), que são espécies que reagem de uma maneira mais ampla com compostos orgânicos (reação indireta) e cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E_0 = 3,06$ V), podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes (MASTEN e DAVIES, 1994; BALCIOGLU e ÖTKER, 2003).

A eficiência da aplicação do ozônio pode variar de acordo com alguns fatores como: pH, temperatura, matéria orgânica e presença de aditivos, como metais, óxidos de metais, hidróxidos e peróxidos (PIRANI, 2011; SILVA *et al.*, 2011).

A combinação homogênea entre o ozônio e o peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) é considerada uma alternativa na remoção de compostos orgânicos refratários dos efluentes. A base conjugada do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em baixa concentração, pode iniciar a decomposição do ozônio mais rapidamente do que o íon hidróxido (OH^-) por meio da geração do $HO\cdot$ (CATALKAYA e KARGI, 2007).

A utilização do peróxido de hidrogênio para auxiliar na oxidação dos compostos e favorecer a formação das hidroxilas tem a vantagem de não gerar resíduos no efluente que necessitam ser recuperados, tal como ocorre com os metais (alguns sendo metais pesados).

Conhecendo a preocupação da sociedade com a manutenção da qualidade e reuso da água, devido a atual escassez desse recurso natural, e os limites de lançamentos estabelecidos pela legislação brasileira vigente, há a necessidade da adoção de técnicas e ferramentas capazes de assegurar a qualidade dos efluentes industriais. Deste modo, a presente pesquisa foi desenvolvida com o objetivo de avaliar a eficácia do ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio no tratamento de águas residuárias do processamento da batata (*Solanum tuberosum* L.) e desenvolver um método de análise de agrotóxicos em água, para a determinação simultânea de agrotóxicos de diferentes classes utilizados no cultivo da batata. Além disso, a eficiência e aplicabilidade do método de extração desenvolvido foram avaliadas em amostras reais de água residuária (AR): AR oriunda de uma fábrica de batatas palha e chips, AR da lavagem manual de batata sujas adquiridas no mercado local e água natural de uma represa, situada em uma área com plantio comercial de batatas, utilizada para irrigação.

REFERÊNCIAS

- AGRIANUAL. *Anuário da agricultura brasileira*. São Paulo: FNP – Consultoria & Agroinformativos, 2017, p. 161-162.
- AMR, S. S. A.; AZIZ, A. H.; BASHIR, M. J. K. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. *Appl Water Sci*, 2014. p. 231–239. Doi 10.1007/s13201-014-0156-z.
- ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water research*, v.53, 2014. p. 215-234. Doi: 10.1016/j.watres.2014.01.028.
- BALCIOGLU, I. A; ÖTKER, M. Treatment of Pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003. Doi: 10.1016/S0045-6535(02)00534-9.
- BERNAL-MARTÍNEZ, L. A.; BARRERA-DÍAZ, C.; NATIVIDAD, R.; MANUEL A. RODRIGO; M. A. Effect of the continuous and pulse in situ iron addition onto the performance of an integrated electrochemical–ozone reactor for wastewater treatment. *Fuel*, v. 110, 2013. p. 133–140. Doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.067.
- BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - *Resolução 357/2005*. Ministério do Meio Ambiente. 17 de março de 2005. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> >. Acesso: 19 de maio de 2017.
- BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - *Resolução 430/2011*. Ministério do Meio Ambiente. 13 de maio de 2011. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf >. Acesso: 19 de maio de 2017.
- BUSTOS, Y.; VACA, M.; LÓPEZ, R.; BANDALA, E.; TORRES, L.; ROJAS-VALENCIA, N. Disinfection of Primary Municipal Wastewater Effluents Using Continuous UV and Ozone Treatment. *Journal of Water Resource and Protection*, v. 6, p.16-21, 2014. Doi.org/10.4236/jwarp.2014.61003.
- CARVALHO, M. C. S.; BORGES, A. C.; PEREIRA, M. S.; HELENO, F. F.; FARONI, L. R. D.; CAMPOS, L. C. Combined use of O₃/H₂O₂ and O₃/Mn₂₊ in flotation of dairy wastewater. *Revista Ambiente e Água*, v. 13, p. 1-9, 2018.
- CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp Mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 2, p. 244-253, 2007.
- FAN, X.; TAO; Y., WANG, L.; ZHANG, X, LEI, Y.; WANG, Z.; NOGUCHI. H. Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water. *Desalination*, v. 335, p. 47–54, 2014. Doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.014.

GREENE, A. K.; GUZEL-SEYDIM, Z. B.; SEYDIM, A. C. Chemical and physical properties of ozone. *In: Ozone in food processing*. Edited by O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; RICE, R. G. *Blackwell Publishing*, 2012. p. 19-32.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I). *Ozone: Science and Engineering, Ozone: Science and Engineering*, v. 27, 2005a. p. 83-114. Doi: 10.1080/01919510590925220.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II). *Ozone: Science and Engineering*, v. 27, 2005b. p.173–202. Doi: 10.1080/01919510590945732.

KANTAR MEDIA UK. *Snackers in the US and France love a bag of potato chips, while Chinese consumers prefer a sweeter treat*. 2012. Disponível em: <<http://www.kantarmedia.com/sites/kantarmedia.com/files/kantarmediafactoidchips.pdf>>. Acesso em: 28-05-2015.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R.; The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science and Technology, Environmental Science and Technology*, v.28 (4), 180A-5A. 1994. Doi: 10.1021/es00053a718.

PEREIRA, M. S.; BORGES, A. C.; HELENO, F. F.; FARONI, L. R. D.; SILVA, J. C. G. E. Experimental Design Optimization of Dairy Wastewater Ozonation Treatment. *Water air and soil pollution*, v. 229, p. 74, 2018.

PIMENTA, G. G. Descontaminação de água tratada contendo parationa-metálica pelo emprego de radiação UV, ozônio e Processo Oxidativo Avançado. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), 132 f. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

PIRANI, S. *Application of ozone in food industries*. Doctoral Program in Animal Nutrition and Food Safety, Università degli Studi di Milano, 2011.

PORWAL, H. J.; MANE, A. V.; VELHAL, S. G. Biodegradation of dairy effluent by using microbial isolates obtained from activated sludge. *Water Resources and Industry*, v. 9, p. 1-15, 2015.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QUECHERS . Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. *Química Nova*, v. 32(2), p.1620-1634, 2009.

RODRIGUES, A.; XAVIER, S.; BERNARDES, F. Application of photo electrochemical-electro-dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents, *J. Clean. Prod.* v. 10, p. 1-7, 2007.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; Prá, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 32, n. 2, p. 659-682, 2011. Doi: 10.5433/1679-0359.2011v32n2p659.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; Prá, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 32, n. 2, p. 659-682, 2011. Doi: 10.5433/1679-0359.2011v32n2p659.

VEDARAMAN, N.; SHAMSHATH BEGUM, S.; SRINIVASAN, S. V. Response surface methodology for decolourisation of leather dye using ozonation in a packed bed reactor. *Clean Techn Environ Policy*, v. 15, p. 607-616, 2013. DOI 10.1007/s10098-012-0544-8.

ARTIGO 1

Otimização da combinação ozônio e peróxido de hidrogênio no tratamento de águas residuárias do processamento de batatas

Resumo: A disponibilidade de água de boa qualidade é um problema constante enfrentado pela sociedade atual. Considerando o potencial do ozônio (O_3) e sua possível combinação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para remoção de compostos orgânicos persistentes de efluentes, caracterizou-se águas residuárias do processamento de batatas e avaliou-se a influência do processo de ozonização combinada com peróxido de hidrogênio nessas águas, verificando assim as condições ótimas de temperatura, pH e proporção peróxido de hidrogênio/ozônio, para redução da demanda química de oxigênio, turbidez e cor, seguindo o delineamento composto central rotacional. As condições otimizadas foram: temperatura = 25 °C; pH = 3,0 e $H_2O_2/O_3 = 0,1$. Dentre os parâmetros de qualidade da água avaliados, foi possível verificar que a ozonização combinada com peróxido de hidrogênio foi eficiente para remoção de cor e turbidez. Avaliou-se também as variáveis resposta em função do tempo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, por até 24 h, nas condições otimizadas e verificou-se que a partir de 1,16 h a redução de demanda química de oxigênio, cor e turbidez da água tratada se estabiliza.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados; qualidade de água residuária, ozonização.

1. Introdução

A disponibilidade de água de qualidade é um problema constante enfrentado pela sociedade. A saúde e o bem-estar humano e animal, bem como o equilíbrio ecológico, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas (BRASIL, 2005). Devido ao uso potencial da água em diversos processos agrícolas e industriais, grande volume de água residuária é gerada diariamente em diferentes tipos de indústrias em todo o mundo (SATO *et al.*, 2013).

O processamento de batata (*Solanum tuberosum* L.), embora seja um grande gerador de água residuária, apresenta importância expressiva na indústria de alimentos. A batata é o terceiro alimento mais consumido no mundo, suplantada apenas pelo arroz e trigo. Estima-se que mais de um bilhão de pessoas consomem batata diariamente no mundo. Cultivada em mais de 150 países, atualmente a produção mundial de batata é de cerca de 320 milhões de toneladas (AGRIANUAL, 2017).

No processamento de batata frita, a água é abundantemente utilizada na lavagem dos tubérculos, desde o início do processo até momentos antes da batata ser enviada para a fritura (MOURA, 2017). Para evitar que esses efluentes afetem o ambiente, a saúde humana e diferentes organismos, tem-se investido em pesquisa e desenvolvimento tecnológico na implantação de sistemas de tratamento avançado de efluentes, em sistemas de conservação, em redução de perdas e no reuso da água (FIESP, 2012; SATO *et al.*, 2013; TONG e ELIMELECH, 2016). Recentemente, várias tecnologias têm merecido destaque para tratamento de águas residuárias de processos agro-industriais, incluindo a utilização de biorreatores (LE-CLECH, 2010; KIM *et al.*, 2016), processos oxidativos avançados (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; OTURAN e AARON, 2014; CARRA *et al.*, 2016), ozonização (BOLLMANN *et al.*, 2016; NEOH *et al.*, 2016) e a combinação de tecnologias (CHEN *et al.*, 2017; MALIK *et al.*, 2017; TICHONOVAS *et al.*, 2017).

O gás ozônio (O₃) tem sido estudado e aplicado na purificação e desinfecção de água potável (FAN *et al.*, 2014), de efluentes municipais, industriais e aterros sanitários (BERNAL-MARTÍNEZ *et al.*, 2013; AMR *et al.*, 2014; BUSTOS *et al.*, 2014; CARVALHO *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2018), controle de cor e odor de águas residuárias (VEDARAMAN *et al.*, 2013; ANTONOPOULOU *et al.*, 2014), degradação de agrotóxicos (IKEHATA e EL-DIN, 2005a e 2005b; PIMENTA, 2013), entre outras aplicações.

O ozônio apresenta um elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,07$ V), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ($E^0 = 1,78$

V) e cloro ($E^0 = 1,36$ V), excedido em seu potencial de oxidação somente pelo flúor (3,06 V) (SILVA *et al.*, 2011; GREENE *et al.*, 2012). Contudo, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas (OH^\bullet), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E_0 = 3,06\text{V}$), podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes (MASTEN e DAVIES, 1994).

A eficiência da aplicação do ozônio em água pode variar de acordo com alguns fatores como: pH, temperatura, matéria orgânica e presença de aditivos, como metais, óxidos de metais, hidróxidos e peróxidos (PIRANI, 2011; SILVA *et al.*, 2011).

O ozônio decompõe-se espontaneamente em oxigênio molecular (O_2). A temperatura influencia fortemente a decomposição do O_3 em O_2 , podendo influenciar os tratamentos baseados na ozonização (DEHOULI *et al.*, 2010). Em meio ácido, o ozônio molecular irá reagir, principalmente, com compostos que possuem grupos funcionais específicos, como adição nucleofílica, eletrofílica ou dipolar (reação direta) e em meio alcalino o ozônio irá se decompor em radicais hidroxilas, que são espécies que reagem não seletivamente de uma maneira mais ampla com compostos orgânicos (reação indireta) (BALCIOGLU e ÖTKER, 2003).

A combinação homogênea entre o ozônio e o peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) é considerada uma alternativa na remoção de compostos orgânicos persistentes dos efluentes. A base conjugada do peróxido de hidrogênio, em baixa concentração, pode iniciar a decomposição do ozônio mais rapidamente do que o íon hidróxido (OH^-) por meio da geração do OH^\bullet (CATALKAYA e KARGI, 2007).

No presente estudo, considerando o potencial do O_3 e sua possível combinação com H_2O_2 para remoção de compostos orgânicos persistentes de efluentes, caracterizou-se águas residuárias do processamento de batatas e avaliou-se a influência do processo de ozonização combinada com peróxido de hidrogênio nessas águas, verificando assim as condições ótimas para redução da demanda química de oxigênio, turbidez e cor.

2. Material e métodos

2.1. Reagentes e soluções

As soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram preparadas utilizando reagente com grau de pureza P.A. A.C.S min 30% (Alphatec, Brasil) em concentrações de 96,00; 287,00; 478,00 e 574,00 $mg L^{-1}$. Para ajuste do pH, utilizou-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) (P. A., Alphatec, Brasil) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (P. A., Vetec, Brasil) de acordo com as necessidades de cada tratamento.

2.2. Caracterização da água residuária de batata

As amostras de águas residuárias, oriundas do processo de lavagem e descascamento de batatas, foram recolhidas em uma fábrica de batatas localizada em Viçosa – Minas Gerais, Brasil. A empresa recebe semanalmente aproximadamente 32 t de batatas sujas que são descascadas, lavadas e fritas para produção de batata palha e *chips*. As amostras de águas residuárias coletadas foram previamente peneiradas (3,36 mm) para retirada dos resíduos grosseiros como cascas de batata e solo. A água foi então coletada, transferida para o laboratório e deixada em repouso em baldes de 65 L por 24 h a 10 ± 2 °C para remoção dos sólidos sedimentáveis. Após esse período de decantação, o sobrenadante foi recolhido e armazenado a 4 ± 2 °C para tratamentos posteriores.

Os valores dos parâmetros de qualidade inicial da água residuária do processamento de batatas estão disponíveis na Tabela 1.

2.3. Obtenção do gás ozônio

O gás ozônio (O_3) foi obtido de um gerador de ozônio desenvolvido pela empresa Ozone & Life (São José dos Campos, Brasil). No processo de geração do gás foi utilizado oxigênio (grau de pureza de 99,5%, Lindt Gases®, Canoas, Brasil). O gerador de ozônio utilizou um fluxo de oxigênio de $1/16 L min^{-1}$. A concentração do gás O_3 foi determinada pelo método iodométrico (APHA *et al.*, 2012) e a concentração de ozônio utilizada no estudo foi de $84,5 \pm 4,49 mg L^{-1}$.

Tabela 1. Características da água residuária do processamento de batata

Características	Valor		
pH	6,07		
Condutividade elétrica ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	1131		
Alcalinidade ($\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \text{L}^{-1}$)	239,66		
DBO (mg L^{-1})	856		
DQO filtrada (mg L^{-1})	2162		
DQO não filtrada (mg L^{-1})	2689		
Turbidez decantada (UNT)	1093		
Turbidez não decantada (UNT)	1413		
Carbono orgânico total (COT) (mg L^{-1})	537,2		
Carbono inorgânico (CI) (mg L^{-1})	40,4		
Toxicidade para <i>Daphnia similis</i>			
Ponto* CE (I) 10 (Concentração %) (Intervalo de confiança, 95%)	17,8 (12,07-21,59)		
Ponto* CE (I) 50 (Concentração %) (Intervalo de confiança, 95%)	27,9 (23,34-33,30)		
Ponto* CE (I) 95 (Concentração %) (Intervalo de confiança, 95%)	49,6 (39,73-79,57)		
Sólidos			
Sólidos totais (ST) (mg L^{-1})	4720		
Sólidos dissolvidos totais (SDT) (mg L^{-1})	2964		
Sólidos em suspensão totais (SST) (mg L^{-1})	1756		
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV) (mg L^{-1})	1714		
Sólidos dissolvidos fixos (SDF) (mg L^{-1})	1250		
Sólidos suspensos voláteis (SSV) (mg L^{-1})	608		
Sólidos suspensos fixos (SSF) (mg L^{-1})	1149		
Sólidos voláteis totais (SVT) (mg L^{-1})	2321		
Sólidos fixos totais (SFT) (mg L^{-1})	2399		
Sólidos sedimentáveis (SD) (mL L^{-1})	151		
Cor da água decantada	L	a	b
	38,60	-0,11	1,57
Cor da água não decantada	L	a	b
	40,47	0,06	3,12

*Ponto: Estimativas de ponto calculados pela *Epa Probit Analysis Program*, Versão 1.5;

L (luminosidade), a (coordenada vermelho/verde) e b (coordenada amarelo/azul), coordenadas medidas com o auxílio de um colorímetro.

Na Figura 1, é apresentado o diagrama esquemático do tratamento combinado de ozônio e peróxido de hidrogênio da água residuária do processamento de batatas.

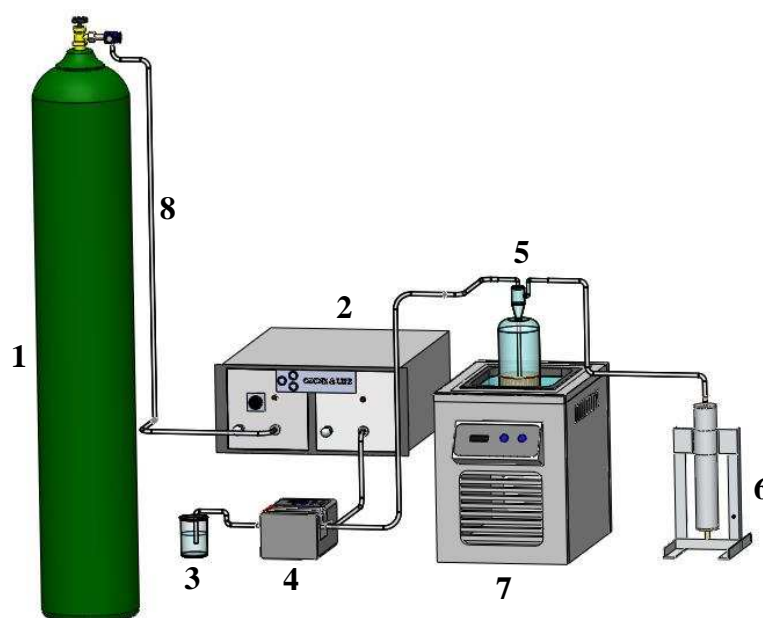


Figura. 1. Esquema do aparato experimental para ozonização em combinação com peróxido de hidrogênio. 1 - cilindro de oxigênio, 2 - gerador de ozônio, 3 - solução de H_2O_2 , 4 - bomba peristáltica, 5 - frasco lavador contendo água residuária de batata, 6 - catalizador de ozônio, 7 - banho ultratermostático, 8 - conexões de silicone.

2.4. Procedimentos analíticos

As amostras de água residuária foram caracterizadas antes e depois de cada tratamento. Os parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO) ($mg L^{-1}$) e turbidez (UNT) foram determinados em triplicatas de acordo os procedimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA *et al.*, 2012). Os resultados foram avaliados em função do percentual de remoção.

Para determinação da DQO pelo método de colorimetria após refluxo fechado, foi feita filtragem prévia da amostra em microfiltro de fibra de vidro 45GF-1 com retenção de partícula de $0,7 \mu m$ (Macherey-nagel, Alemanha) utilizando bomba de vácuo Dia-Pump Fanem (Guarulhos, Brasil). As amostras foram incubadas para reação em termoreator DRB200 Hach (Loveland, EUA) e as leituras de cor após refluxo fechado foram feitas em espectrofotômetro 700 Plus Femto (São Paulo, Brasil).

A avaliação da cor foi realizada com o auxílio de um colorímetro CR 400 Minolta (Tokyo, Japão), a partir dos valores das coordenadas L^* (luminosidade), a^* (coordenada vermelho/verde) e b^* (coordenada amarelo/azul), determinados por medidas tomadas em três amostras distintas, antes e depois de cada tratamento. Para avaliação da variação da cor,

analisou-se a diferença total de cor (ΔE) (Equação 1) (CIE, 2004), levando-se em consideração as condições iniciais da água residuária.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (1)$$

Em que: ΔE é a diferença total de cor, ΔL é a variação da luminosidade, Δa é a variação da tonalidade vermelha/verde e Δb é a variação da tonalidade amarela/azul, empregando a escala CIELAB.

A turbidez e a cor foram determinadas a partir do sobrenadante da água residuária do processamento da batata, após 24 h do término do processo de ozonização, para evitar que as análises sofressem interferência de sólidos em suspensão.

2.5. Planejamento experimental

Os experimentos seguiram o delineamento experimental composto central rotacional. As três variáveis independentes no processo de ozonização em combinação com H_2O_2 foram: temperatura, pH e a relação H_2O_2/O_3 . O número total de ensaios foi 32, determinado a partir da expressão $2^n + 2n + 2 = 16$, com $n = 3$ variáveis independentes, tem-se 2^3 (8 pontos cúbicos) + 2×3 (6 pontos axiais) + 2 (pontos centrais) = 16 ensaios, realizados em duplicata. Os dados obtidos das águas tratadas foram submetidos à análise de regressão. Os modelos foram escolhidos com base na significância dos coeficientes de regressão, no coeficiente de determinação (R^2), na análise de resíduo, na falta de ajuste e no fenômeno biológico. Utilizou-se, para tanto, o *software* SAEG (SAEG, 2007).

Os níveis superior e inferior para as três variáveis independentes avaliadas são apresentados na Tabela 2. A água residuária de batata sem nenhum tratamento foi considerada como controle para todas as variáveis respostas.

Tabela 2. Variáveis independentes do delineamento experimental com composto central

Variável independente	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura (°C)	11,6	15	20	25	28,4
pH	1	3	6	9	11
H_2O_2/O_3 (v/v)	0,0	0,1	0,3	0,5	0,6

3. Resultados e discussão

Antes de qualquer tratamento de águas residuárias, deve-se primeiro caracterizar o efluente, pois, conhecer os valores dos parâmetros de qualidade inicial (Tabela 1) é essencial para o bom projeto e operação de estações de tratamento. Os dois parâmetros mais comuns, utilizados para reconhecer a composição das águas residuárias em termos de matéria orgânica, são a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO). Esses dois parâmetros têm vantagens e desvantagens, e a escolha geralmente depende de muitos fatores, como a reprodutibilidade das determinações e o período de tempo necessário para realização de cada uma das análises (ESENER *et al.*, 1981). A análise de DQO estima a quantidade de matéria orgânica nas águas residuárias em apenas três a quatro horas, em vez dos cinco dias exigidos pelo teste de DBO, e pode ser utilizado como alternativa (ABDALLA e HAMMAM, 2014).

Assim, para um mesmo efluente, a relação DBO/DQO expressa muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na degradação da carga orgânica presente. Para um dado efluente, se a relação $DBO/DQO > 0,6$ o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação $0,6 < DQO/DBO \leq 0,3$ este efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de carga orgânica, e se $DBO/DQO < 0,3$, então o processo biológico tem pouca chance de sucesso, e a oxidação química aparece como um processo alternativo. A relação entre DBO/DQO inicial da água residuária de batata foi de 0,3, indicando ser passível de tratamento físico químico como a ozonização, uma vez que a maior parte da matéria orgânica (70%) pode ser considerada de difícil degradação

Utilizando os níveis de cada variável especificados na Tabela 2 e o planejamento experimental realizado, foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes temperatura, pH e a relação H_2O_2/O_3 nos resultados de remoção de DQO, cor e turbidez (Tabela 3).

Tabela 3. Planejamento experimental composto central com três variáveis independentes (temperatura, pH, H₂O₂/O₃) e os valores observados para as variáveis respostas (DQO, cor e turbidez) avaliadas na água residuária do processamento de batata

Ensaio	Variáveis independentes						Variáveis respostas		
	Níveis de variáveis codificadas			Níveis de variáveis reais			DQO (mg L ⁻¹) (média ± DP)	Variação de cor (ΔE) (média ± DP)	turbidez (UNT) (média ± DP)
	Temperatura (°C)	pH	H ₂ O ₂ /O ₃	Temperatura (°C)	pH	H ₂ O ₂ /O ₃			
0							2162,84 ± 19,32	0	1312,67 ± 4,62
1 e 17	-1	-1	-1	15,0	3,0	0,1	1332,26 ± 77,51	19,02 ± 0,38	22,20 ± 2,78
2 e 18	-1	-1	1	15,0	3,0	0,5	1448,20 ± 32,79	19,05 ± 0,22	19,42 ± 7,52
3 e 19	-1	1	-1	15,0	9,0	0,1	2207,11 ± 14,91	2,85 ± 0,19	1035,00 ± 30,64
4 e 20	-1	1	1	15,0	9,0	0,5	1734,90 ± 38,76	3,79 ± 0,31	1090,00 ± 9,43
5 e 21	1	-1	-1	25,0	3,0	0,1	1237,40 ± 8,94	18,07 ± 1,91	17,73 ± 0,38
6 e 22	1	-1	1	25,0	3,0	0,5	1425,02 ± 0,00	19,27 ± 0,62	23,37 ± 0,52
7 e 23	1	1	-1	25,0	9,0	0,1	2187,09 ± 58,13	5,41 ± 1,25	1208,33 ± 148,49
8 e 24	1	1	1	25,0	9,0	0,5	1994,20 ± 35,13	5,90 ± 0,70	1360,00 ± 89,57
9 e 25	-1,68	0	0	11,6	6,0	0,3	1947,82 ± 172,91	5,82 ± 0,64	1422,00 ± 35,83
10 e 26	1,68	0	0	28,4	6,0	0,3	1829,77 ± 178,88	5,69 ± 0,11	1509,67 ± 18,38
11 e 27	0	-1,68	0	20,0	1,0	0,3	1578,91 ± 14,91	15,82 ± 3,50	44,55 ± 0,07
12 e 28	0	1,68	0	20,0	11,0	0,3	2217,65 ± 137,14	4,00 ± 0,02	1131,67 ± 21,21
13 e 29	0	0	-1,68	20,0	6,0	0,0	1857,17 ± 80,49	5,87 ± 0,11	1295,00 ± 186,20
14 e 30	0	0	1,68	20,0	6,0	0,6	1808,69 ± 65,59	5,71 ± 0,13	1418,33 ± 228,63
15 e 31	0	0	0	20,0	6,0	0,3	1812,90 ± 113,29	5,60 ± 0,10	1439,00 ± 10,84
16 e 32	0	0	0	20,0	6,0	0,3	1840,31 ± 14,91	5,42 ± 0,40	1430,00 ± 7,54

DP = Desvio padrão

A redução de DQO, cor e turbidez para a água residuária tratada variou entre 0 a 42,79%, 2,85 a 19,27 e 0 a 98,38%, respectivamente, para todos os tratamentos avaliados no planejamento experimental. Apresenta-se na Figura 2 a comparação visual entre os tratamentos.



Figura 2. Comparação visual da água residuária do processamento de batatas submetida a diferentes condições do planejamento experimental composto central comparados com o controle (0).

A análise dos efeitos principais dos fatores (temperatura, pH e H_2O_2/O_3) e suas interações foi realizada a partir de análise de variância (ANOVA) para cada um dos parâmetros de qualidade da água avaliados. A ANOVA indicou que 80,94; 77,99 e 82,93% da variação dos dados de remoção de DQO, cor e turbidez podem ser explicados respectivamente pelos modelos selecionados.

Os modelos reduzidos contendo apenas os termos estatisticamente significativos (5%) para as variáveis DQO ($mg L^{-1}$), variação de cor e turbidez (UNT) em função da temperatura (T), pH e razão de H_2O_2/O_3 (P) na faixa estudada são apresentados nas Equações 2, 3 e 4 respectivamente.

$$DQO_{(mg L^{-1})} = 1095,55 + 150,722 \text{ pH} - 0,396907 T - 195,440 \text{ pH} \cdot P + 49,6410 T \cdot P \quad (2)$$

$$\text{Variação de cor } (\Delta E) = 26,8254 - 4,53417 \text{ pH} + 2,19720 \text{ pH}^2 \quad (3)$$

$$\text{Turbidez}_{(\text{UNT})} = 3721,23 + 738,428 \text{ pH} - 48,3749 \text{ pH}^2 + 3490,48 \text{ P} - 5554,46 \text{ P}^2 + 194,400 \text{ T} - 4,64377 \text{ T}^2 \quad (4)$$

Através das superfícies de resposta geradas pelos modelos (Figura 3), obteve-se as condições de temperatura (25,0 °C), pH (3,0) e proporção entre H₂O₂ e O₃ (0,1) que resultaram em maior redução de DQO, cor e turbidez da água residuária do processamento de batatas.

Na Eq. 2, observa-se que o efeito principal do pH e temperatura e as interações de dos fatores temperatura/H₂O₂/O₃ e pH/H₂O₂/O₃ foram significativos para a remoção de DQO. Como pode-se observar na Figura 3A, houve uma redução de DQO com a redução do pH, enquanto na Figura 3B pode-se observar que o efeito da interação entre o menor valor da razão de H₂O₂/O₃ (0,1) e o maior valor de temperatura (25 °C) foi semelhante ao efeito de um tratamento com maior razão de peróxido (0,5) e menor temperatura (15 °C). Porém, para essa condição, tem-se maior consumo de peróxido de hidrogênio e maior gasto de energia para refrigeração do sistema.

Para a redução de cor, somente os termos linear e quadrático da varável pH foram estatisticamente significativos ao nível de significância (5%) estabelecido a priori (Eq. 3). O aumento da variação de cor (ΔE) foi principalmente decorrente da diminuição do pH (Figura 3C).

A remoção de turbidez foi afetada por todas as variáveis independentes (Eq. 4). Semelhante ao comportamento da DQO, observa-se uma redução da turbidez com a diminuição do pH (Figuras 3D e 3E) e razão de H₂O₂/O₃ (Figuras 3D e 3F), enquanto a temperatura não apresentou alterações na remoção da turbidez nas condições de baixa razão de H₂O₂/O₃ e pH (Figuras 3E e 3F).

Os parâmetros de qualidade obtidos para água residuária de batata após a ozonização em combinação com H₂O₂ foram comparados com os parâmetros de águas brutas indicados na legislação vigente, os quais demonstraram que por vezes, os resultados dos efluentes ultrapassaram os limites estabelecidos na legislação.

A legislação ambiental brasileira (Resolução CONAMA 357/2005), complementada e alterada pela Resolução CONAMA 430/2011 dispõe sobre os padrões para lançamentos de efluentes em cursos d'água. Os efluentes de qualquer fonte poluidora necessitam, na maioria das vezes, atender aos limites estabelecidos para serem lançados no corpo d'água receptor, devendo apresentar ausência de materiais flutuantes, concentração de materiais sedimentáveis menor que 1 mL L⁻¹ e pH entre 5 e 9. Além disso, é necessário que o tratamen-

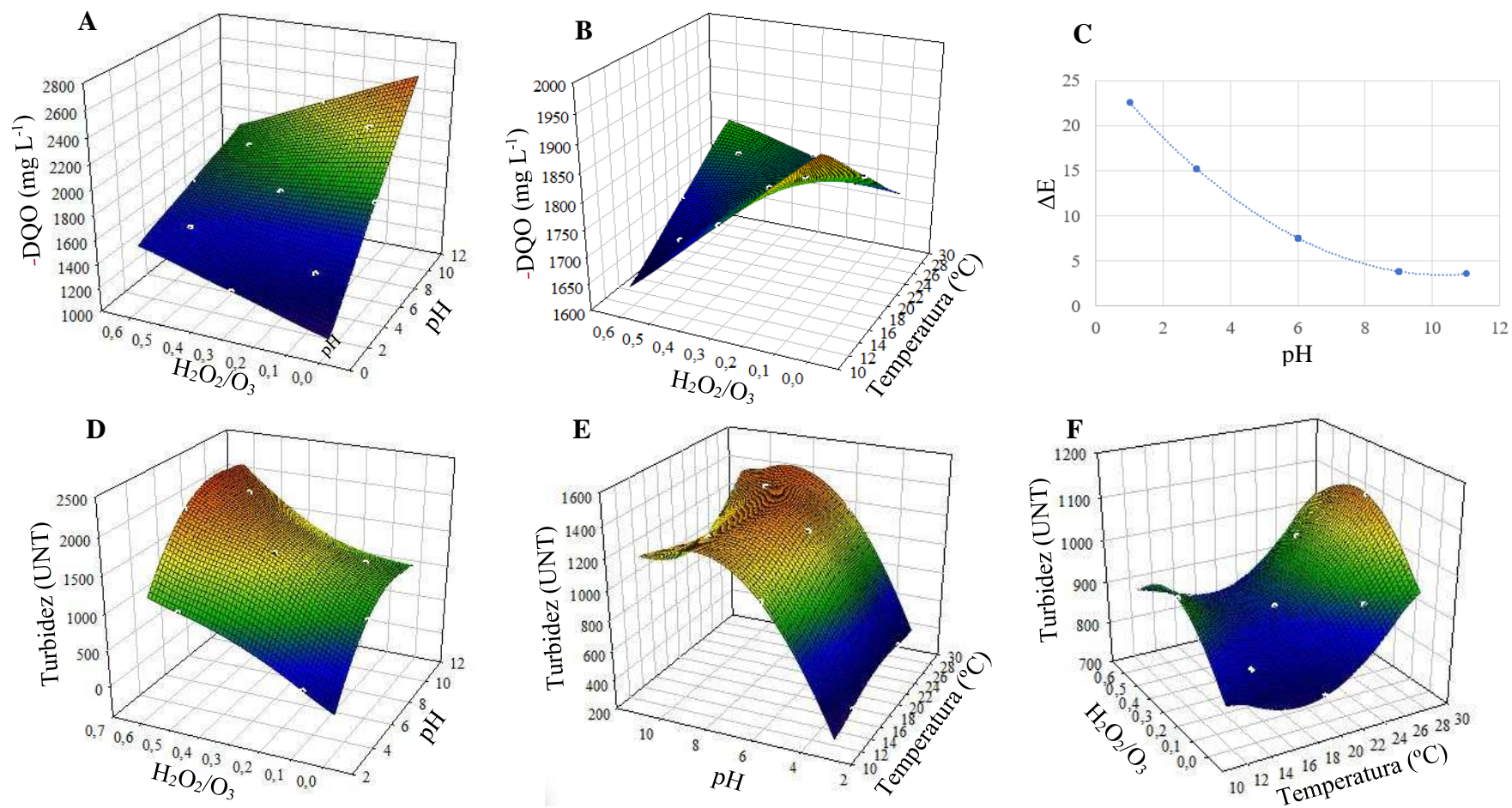


Figura 3. Interação dos efeitos das variáveis independentes temperatura, pH e H₂O₂/O₃ na qualidade da água residuária de batata. A. DQO (mg L⁻¹) vs pH e H₂O₂/O₃; B. DQO (mg L⁻¹) vs Temperatura (°C) e H₂O₂/O₃; C. Variação da cor (ΔE) vs pH; D. Turbidez (UNT) vs pH e H₂O₂/O₃; E. Turbidez (UNT) vs pH e Temperatura (°C), e E. Turbidez vs H₂O₂/O₃ e Temperatura (°C).

to utilizado pela fonte poluidora seja capaz de provocar a remoção, de no mínimo 60%, da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em relação a carga inicial do efluente (Brasil, 2011).

No âmbito estadual, a Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG 1/2008 estabelece os padrões de lançamento de efluentes para o Estado de Minas Gerais. Com relação à DQO, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) estabelece o limite máximo de lançamento de 180 mg L^{-1} ou eficiência média anual de 75% de remoção para o tratamento. Além disso, estabelece que quaisquer fontes poluidoras para serem lançadas direta ou indiretamente nos corpos hídricos deverão conter, no máximo, 100 mg L^{-1} de sólidos suspensos totais (SST).

Os tratamentos em meio acidificado (experimentos 1, 2, 5, 6 e 11 e as respectivas repetições) apresentaram melhoria considerável no aspecto visual (Figura 2), apresentando elevada redução na turbidez (Tabela 3). No entanto, a eficiência da aplicação de ozônio em combinação com H_2O_2 para remoção de DQO foi relativamente baixa, com o máximo de 42,79% de remoção. A baixa eficiência do ozônio para remoção de DQO pode estar relacionada à alta carga de matéria orgânica presente na água residuária do processamento de batata ($\text{COT} = 537,2 \text{ mg L}^{-1}$). A maior eficiência do tratamento com ozônio para remoção de cor e turbidez pode ser atribuído ao fato de que em pH mais baixo ocorreu a floculação e, conseqüentemente, a decantação do material em suspensão, tornando o efluente mais claro e dentro do padrão de sólidos suspensos totais (SST) estabelecido pela legislação para o lançamento de efluentes em corpos de água.

Embora promissor, especialmente para melhoria do aspecto visual, o tratamento da água residuária do processamento de batata com ozônio em combinação com H_2O_2 não havia sido investigado até o presente momento. A combinação de H_2O_2 e O_3 pode ser processo químico alternativo aplicado como pré tratamento para aumentar a biodegradabilidade da água residuária para um posterior tratamento biológico, com a possibilidade de melhorar a eficiência na remoção de DBO e correção do pH da água a ser descartada.

Considerando as melhores condições (temperatura de $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,0$ e proporção entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ de 0,1) para redução de DQO, cor e turbidez da água residuária do processamento de batata, avaliou-se a resposta destas variáveis em função do tempo de tratamento pelos períodos de 0, 1, 3, 6, 12 e 24 h. Apresenta-se na Figura 4 a comparação visual das amostras tratadas em diferentes períodos.



Figura 4. Comparação visual da água residuária do processamento de batata submetida ao tratamento com ozônio em combinação com H_2O_2 em condições otimizadas ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,0$ e proporção entre H_2O_2/O_3 de $0,1$) por diferentes intervalos de tempo (1 a 24 h) e controle (0 h).

Na Figura 5, apresentam-se os dados observados e estimados da redução de DQO, turbidez e variação total de cor (ΔE) em função do tempo de tratamento com ozônio em combinação com H_2O_2 . Observou-se que a DQO e a turbidez reduziram ao longo do tempo de ozonização, variando de $3070,9$ a $1771,8\text{ mg L}^{-1}$ e $2553,3$ e $6,6\text{ UNT}$, até 24h, atingindo o ponto de estabilização em 1,16 e 1 h e concentrações de $1966,77\text{ mg L}^{-1}$ e $185,65\text{ UNT}$, respectivamente. Como a água tornou-se cada vez mais clara com o processo de ozonização, a variação de cor aumentou ao longo do tempo, variado de 0 a $186,3$, atingindo o ponto de estabilização em 1,09 h, com variação de $185,65$.

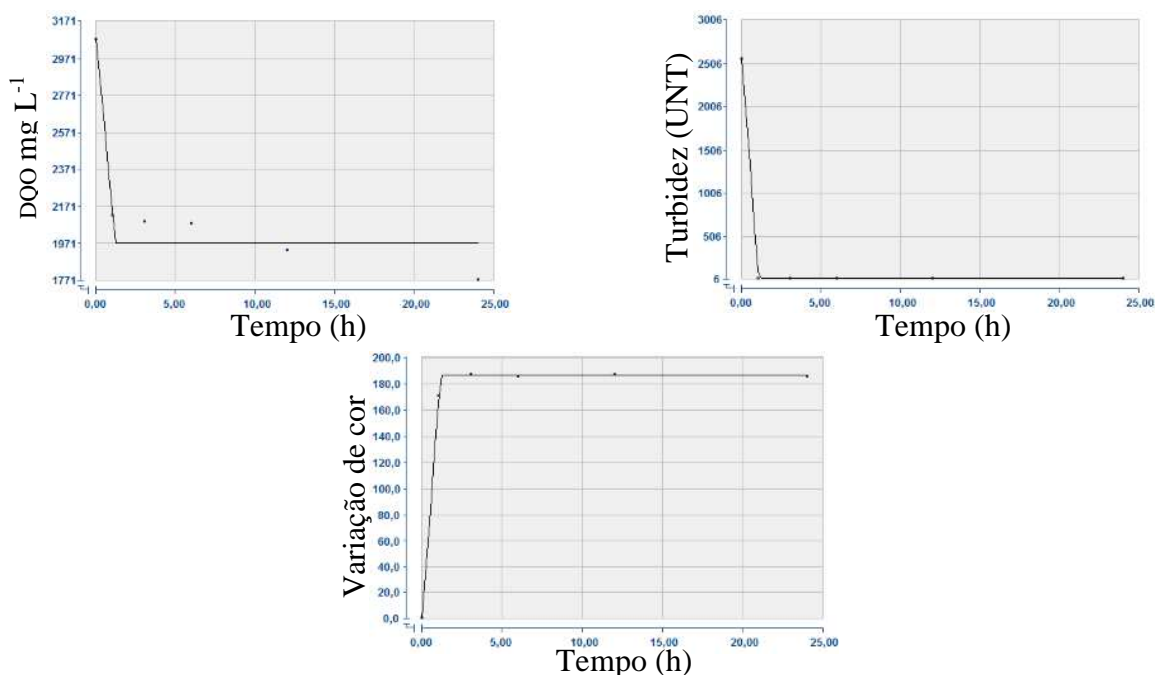


Figura 5 - Valores observados e estimados dos parâmetros de qualidade da água residuária de batata em diferentes períodos de ozonização em combinação com H_2O_2 nas condições de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,0$ e proporção entre H_2O_2/O_3 de $0,1$.

Na Tabela 5, mostram-se as equações que descrevem o comportamento das variáveis respostas (DQO, variação de cor e turbidez) em função do tempo de tratamento com ozônio em combinação com H₂O₂.

Tabela 5 - Equações de regressão ajustadas aos dados das variáveis respostas (DQO, cor e turbidez) em função do tempo de tratamento com ozônio em combinação com H₂O₂ em condições de temperatura de 25 °C, pH = 3,0 e proporção entre H₂O₂/O₃ de 0,1.

Parâmetros	Equações	Intervalo
DQO	$\hat{y} = 3070,85 - 953,07 X_i$	$0 < X_i < 1,16$
	$\hat{y} = 1966,77$	$1,16 \leq X_i \leq 24$
Variação de cor (ΔE)	$\hat{y} = 170,49 X_i$	$0 \leq X_i < 1,09$
	$\hat{y} = 185,65$	$1,09 \leq X_i \leq 24$
Turbidez	$\hat{y} = 2553,33 - 2539,36 X_i$	$0 \leq X_i < 1,00$
	$\hat{y} = 8,94$	$1,00 \leq X_i \leq 24$

em que X_i = tratamento com ozônio em combinação com H₂O₂ (h) e \hat{y} = é a variação dos parâmetros de qualidade da água residuária (DQO, variação de cor e turbidez).

4. Conclusão

O processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, para tratamento da água residuária do processamento de batatas, utilizando $84,5 \pm 4,49$ mg L⁻¹ de ozônio gasoso, indicou a condição ótima de tratamento com temperatura de 25 °C, pH = 3,0 e proporção entre peróxido de hidrogênio/ozônio de 0,1. Dentre os parâmetros de qualidade da água avaliados, o tratamento foi mais eficiente para redução de cor e turbidez da água. As melhores respostas ao tratamento proposto ocorreram em meio acidificado. A aplicação das condições de tratamento otimizadas em diferentes períodos indicou que a partir de 1,16 h estabiliza-se a redução de DQO, cor e turbidez da água tratada.

Esse é o primeiro trabalho a otimizar a aplicação do tratamento combinado de ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em água residuária do processamento de batata.

5. Referências

ABDALLA, K. Z.; HAMMAM, G. Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)* (2014) v.13, No 1, p 42-48.

AGRIBUS, 2017. *Anuário da Agricultura Brasileira*. São Paulo: FNP – Consultoria & Agroinformativos, p.161- 162, 2017.

AMR, S. S. A; AZIZ, A. H.; BASHIR, M. J. K. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. *Appl Water Sci*, 2014. p. 231–239. DOI 10.1007/s13201-014-0156-z.

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water research* 53, 2014. P. 215 e 234. DOI:10.1016/j.watres.2014.01.028.

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WPCF – Water Pollution Control Facility. *Standard Methods for examination of water and wastewater*. Washington, D. C.: Public Health Association, 2017.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, p. 557-572.

BALCIOGLU, I. A; ÖTKER, M. Treatment of Pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003. Doi: 10.1016/S0045-6535(02)00534-9.

BERNAL-MARTÍNEZ, L. A.; BARRERA-DÍAZ, C.; NATIVIDAD, R.; MANUEL A. RODRIGO; M. A. Effect of the continuous and pulse in situ iron addition onto the performance of an integrated electrochemical–ozone reactor for wastewater treatment. *Fuel* 110 (2013) 133–140. doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.067.

BOLLMANN, A. F.; SEITZ, W.; PRASSE, C.; LUCKE, T.; SCHULZ, W.; TERNES, T. Occurrence and fate of amisulpride, sulpiride, and lamotrigine in municipal wastewater treatment plants with biological treatment and ozonation. *Journal of hazardous materials*, 320, 2016. p. 204-215.

BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - *Resolução 357/2005*. Ministério do Meio Ambiente. 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso: 29 de mar. de 2017.

BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - *Resolução 430/2011*. Ministério do Meio Ambiente. 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>. Acesso: 19 de maio de 2017.

BUSTOS, Y.; VACA, M.; LÓPEZ, R.; BANDALA, E.; TORRES, L.; ROJAS-VALENCIA, N. Disinfection of Primary Municipal Wastewater Effluents Using Continuous UV and Ozone Treatment. *Journal of Water Resource and Protection*, 2014, 6, 16-21. <http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2014.61003>.

CARRA, I.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2016. p. 72-81.

CARVALHO, M. C. S.; BORGES, A. C.; PEREIRA, M. S.; HELENO, F. F.; FARONI, L. R. D.; CAMPOS, L. C. Combined use of O₃/H₂O₂ and O₃/Mn²⁺ in flotation of dairy wastewater. *Revista Ambiente e Água*, v. 13, p. 1-9, 2018.

CHEN, J.; LIU, S.; YAN, J.; WEN, J.; HU, Y.; ZHANG, W. Intensive removal efficiency and mechanisms of carbon and ammonium in municipal wastewater treatment plant tail water by ozone oyster shells fix-bed bioreactor– membrane bioreactor combined system. *Ecological Engineering*, 2017. p. 75-83.

CIE – Commission Internationale de L'Eclairage. *Technical report – colorimetry*. CaE, Washington, 2004.

DEHOULI, H.; CHEDEVILLE, O.; CAGNON, B.; CAQUERET, V.; PORTE, C. *Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process*. *Desalination*, 2010. p. 12-16.

ESENER, A. A.; ROELS, N. W. F.; KOSSEN, J. A. The bioenergetic correlation of COD to BOD. *Biotechnology Letters* 3(4), 1981. p. 193-196.

FAN, X.; TAO, Y.; WANG, L.; ZHANG, X.; LEI, Y.; WANG, Z.; NOGUCHI, H. Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water. *Desalination* 335, 2014. p. 47–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.014>.

FIESP. *Manual de Orientação para uso Industrial*. Conservação e reuso da água. vol.1. Coords. Ivanildo Hespanhol, Orestes Marracini Gonçalves. São Paulo, 2011. Disponível em <http://www.fiesp.com.br/download/publicacoes_meio_ambiente/reuso.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2012.

GREENE, A. K.; GUZEL-SEYDIM, Z. B.; SEYDIM, A. C. Chemical and physical properties of ozone. *In: Ozone in food processing*, 1st. Ed. Edited by O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; RICE, R. G. *Blackwell Publishing*, 2012. Cap. 3. p. 19-32.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II). *Ozone: Science and Engineering*, 27: 173–202, 2005a. Doi: 10.1080/01919510590945732.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I). *Ozone: Science and Engineering*, *Ozone: Science and Engineering*, 27: 83–114, 2005b. Doi: 10.1080/01919510590925220

KIM, K. Y.; YANG, W.; YE, Y.; LABARGE, N.; LOGAN, B. E. Performance of anaerobic fluidized membrane bioreactors using effluents of microbial fuel cells treating domestic wastewater. *Bioresource technology*, 2016. p. 58-63.

LE-CLECH, P. Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. *Applied microbiology and biotechnology*, 88(6), 2010. p. 1253-1260.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R.; The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science and Technology, Environmental Science and Technology*, v. 28 (4), 1994. DOI:10.1021/es00053a718

MOURA, L. S. Viabilidade da implantação de decanter centrífugo para redução de consumo de água em linha de produção de batata frita. *Revista Especialize On-line IPOG - Goiânia - 5ª Edição. nº 005 Vol.01/2013 – julho/2013. Disponível em: <https://www.ipog.edu.br/revista-especialize-online/edicao-n5-2013/viabilidade-da-implantacao-de-decanter-centrifugo-para-reducao-de-consumo-de-agua-em-linha-de-producao-de-batata-frita/undefined>. Acesso em: 29 de mar. de 2017.*

NEOH, C. H.; NOOR, Z. Z.; MUTAMIM, N. S. A.; LIM, C. K. Green technology in wastewater treatment technologies: integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems. *Chemical engineering journal*, 2016. p. 582-594.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2014. p. 2577-2641.

PEREIRA, M. S.; BORGES, A. C.; HELENO, F. F.; FARONI, L. R. D.; SILVA, J. C. G. E. *Experimental Design Optimization of Dairy Wastewater Ozonation Treatment*. Water Air and Soil Pollution, v. 229, 2018. p. 74.

PIMENTA, G. G. *Descontaminação de água tratada contendo parationa-metálica pelo emprego de radiação UV, ozônio e Processo Oxidativo Avançado*. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). 132 f. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

SAEG - **Sistema para Análises Estatísticas**, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes - UFV - Viçosa, 2007.

SATO, T.; QADIR, M.; YAMAMOTO, S.; ENDO, T.; ZAHOOR, A. Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management*, 130, 2013. p. 1-13.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; PRÁ, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 32, n. 2, p. 659-682, abr/jun. 2011. DOI: 10.5433/1679-0359.2011v32n2p659.

TICHONOVAS, M., KRUGLY, E.; JANKUNAITE, D.; RACYS, V.; MARTUZEVICIUS, D. Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017. p. 1-14.

TONG, T.; ELIMELECH, M. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: drivers, technologies, and future directions. *Environmental science & technology*, 50(13), 2016. p. 6846-6855.

VEDARAMAN, N.; SHAMSHATH BEGUM, S.; SRINIVASAN, S. V. Response surface methodology for decolourisation of leather dye using ozonation in a packed bed reactor. *Clean Techn Environ Policy*, 2013. p. 607–616. DOI 10.1007/s10098-012-0544-8.

ARTIGO 2

Determinação de agrotóxicos em água utilizada no cultivo e processamento de batatas

Resumo: O Brasil é o país campeão mundial em uso de agrotóxicos, consumindo 20% dos defensivos comercializados mundialmente. Os resíduos de agrotóxicos podem atingir o ambiente, através do escoamento direto, lixiviação, eliminação descuidada de recipientes vazios e lavagem de equipamentos, entre outros. A contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos tem sido objeto de preocupação mundial, motivando o desenvolvimento de diversos métodos analíticos para a determinação destes compostos em água. Deste modo, otimizou-se um método de microextração líquido-líquido assistida por vórtex em balão, acompanhada de cromatografia gasosa e espectrometria de massas para determinação de resíduos dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol em amostras de água de cultivo e processamento de batatas. Foram avaliados três solventes extratores: tolueno, hexano e ciclohexano. O tolueno foi selecionado como o solvente de extração mais apropriado. Para avaliar e otimizar os parâmetros que afetam o método, foi utilizado o delineamento fatorial completo para determinar os fatores independentes significativos (volume de solvente extrator, percentual de cloreto de sódio (NaCl) na solução de extração e tempo de agitação no processo de extração dos agrotóxicos), e o delineamento composto central rotacional combinado com a função de desejabilidade para determinar as melhores condições experimentais. As condições ideais de extração dos agrotóxicos para se obter as melhores respostas cromatográficas foram 316 μL de solvente, sem adição de sal na solução extratora e tempo de agitação de 187 s. O método desenvolvido mostrou ser seletivo para os agrotóxicos em estudo, apresentou fator de enriquecimento de 142,4 vezes, boa linearidade, precisão e exatidão, com limites de detecção de 0,005 - 0,007 mg L^{-1} e quantificação 0,016 - 0,022 mg L^{-1} . No estudo do efeito de matriz do método de extração para água pura e água de batata observou-se que, para linuron e protiofós, os coextrativos da água de batata provocaram supressão na resposta cromatográfica de 7,82 e 27,63%, respectivamente. As concentrações dos analitos alvo encontradas nas amostras reais (água residuária do processo de lavagem industrial de batatas, água residuária do processo de lavagem manual de batatas e água de represa) analisadas foram inferiores aos LDs do método proposto ou não estavam presentes na amostra.

Palavras-chave: Microextração líquido-líquido assistida por vórtex, água residuária, *Solanum tuberosum* L.

1. Introdução

Os agrotóxicos têm o potencial de prevenir e controlar organismos prejudiciais às culturas em geral, tornando-os uma ferramenta poderosa para a agricultura (PINTO *et al.*, 2010). Estes compostos compreendem um grande número de substâncias, com diferentes níveis de persistência, que estão divididas em diferentes classes: herbicidas, fungicidas, inseticidas, entre outros (RIZZETTI *et al.*, 2016). Estima-se que cerca de um terço de toda produção agrícola seria perdida se estas substâncias não fossem utilizadas (TADEO, 2008).

O Brasil é o país campeão mundial em uso de agrotóxicos, consumindo 20% dos defensivos comercializados mundialmente (ATLAS, 2017). Apesar dos efeitos benéficos sobre o fornecimento global de alimentos e na maximização do ganho econômico das atividades agrícolas, o uso de agrotóxicos pode causar problemas ambientais que incluem contaminação do solo, água e alimentos (LARRAMENDI, 2003; PRESTES *et al.*, 2009).

Os resíduos de agrotóxicos podem atingir o ambiente por meio do escoamento direto, lixiviação, eliminação descuidada de recipientes vazios, lavagem de equipamentos etc. (PINTO *et al.*, 2010).

No manejo e processamento de diferentes culturas, o volume de águas residuárias é bastante elevado, ocasionando contaminação dos corpos hídricos. Um exemplo em que esse problema é recorrente é a cultura da batata (*Solanum tuberosum* L.), o terceiro alimento mais consumido no mundo (AGRIANUAL, 2017) e, no Brasil, considerada a principal hortaliça, tanto em área cultivada como em preferência alimentar (FRANÇA *et al.*, 2017).

A água é largamente utilizada na lavagem dos tubérculos, desde o início do processo até momentos antes da sua comercialização pois o mercado consumidor rejeita o tubérculo sem lavagem (ZÁRATE *et al.*, 2001). O processamento da batata gera considerável carga poluidora, decorrente da presença de grande quantidade de compostos orgânicos (restos de cascas e amido) em suspensão nas águas residuárias. Pode ocorrer, também, contaminação por resíduos de agrotóxicos presentes no solo que fica aderido aos tubérculos, visto que no cultivo da batata assim como outras culturas, o uso intensivo e constante de agrotóxicos para o controle de insetos-praga, doenças e plantas invasoras se faz necessário, a fim de minimizar perdas na produtividade e qualidade do produto (HANDFORD *et al.*, 2015).

Existem grandes diferenças entre a legislação brasileira e a de outros países sobre os limites aceitáveis de resíduos na água e nos alimentos. A contaminação da água é o que mais chama a atenção, pois a lei brasileira permite, por exemplo, para alguns agrotóxicos, limites

cinco mil vezes superior ao máximo permitido pela União Europeia, em água potável (ATLAS, 2017).

A contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos tem sido objeto de preocupação mundial, motivando o desenvolvimento de diversos métodos analíticos para a determinação destes compostos em água (FARAJZADEH *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2010).

A extração líquido-líquido (LLE - *Liquid-Liquid Extraction*) e a extração em fase sólida (SPE - *Solid Phase Extraction*) são os métodos de preparo de amostra tradicionalmente utilizados na determinação de agrotóxicos em água (APHA *et al.*, 2012). Apesar de proporcionarem resultados exatos e precisos, em geral, estes métodos convencionais apresentam algumas desvantagens como, alto consumo de solventes orgânicos tóxicos e de amostras e possuem custos relativamente elevados (PEBDANI *et al.*, 2016). Para superar essas limitações foi desenvolvida a metodologia de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME - *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) (AHMADI *et al.*, 2006; PINTO *et al.*, 2010).

A microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) tem sido proposta como uma alternativa por se tratar de um método de extração simples e rápido, com alto fator de enriquecimento, alta recuperação e baixo custo. Entretanto, a DLLME possui ainda algumas desvantagens como a dificuldade de automatizar e a necessidade de utilizar um terceiro componente (solvente dispersor), que pode diminuir o coeficiente de partição dos analitos no solvente extrator (OJETA e ROJAS, 2014).

O método de microextração denominado microextração líquido-líquido assistida por vortex (VALLME - *Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction*), desenvolvido por Yantzi *et al.* (2010), demonstrou que a dispersão do solvente de extração de baixa densidade em água é obtida por meio da agitação em vórtex, intensificando o processo de dispersão do solvente extrator e contribuindo para aumentar a superfície de contato entre a fase orgânica (solvente extrator) e a fase aquosa (amostra). Essa agitação favorece a partição dos compostos de interesse entre as duas fases imiscíveis (SALEH *et al.*, 2009; SU e JEN, 2010). Com a agitação e posterior centrifugação, o solvente de extração restaura sua forma inicial de gota única (OJETA e ROJAS, 2014), e assim a VALLME pode suprimir a utilização do solvente dispersor e resolver um problema clássico da DLLME, o que torna essa a sua principal vantagem (DUARTE *et al.*, 2016). A VALLME tem passado por inúmeras adaptações que incluem a simplificação de etapas e utilização de diferentes modos de agitação e de solventes extratores com diferentes propriedades físico-químicas, entre outros (DUARTE *et al.*, 2016).

A aplicação destas metodologias para determinação de agrotóxicos em amostras de águas residuárias ainda requer investigações, pois é limitado o número de publicações disponíveis com dados de resíduos de agrotóxicos nessas águas. Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método de extração de agrotóxicos em água, para a determinação simultânea de agrotóxicos de diferentes classes utilizados no cultivo da batata. Além disso, a aplicabilidade do método desenvolvido foi avaliada em amostras reais de água residuária (AR): AR oriunda de uma fábrica de batatas palha e chips, AR da lavagem manual de batata sujas adquiridas no mercado local e água natural utilizada para irrigação coletada de uma represa situada em uma área com plantio comercial de batatas.

2. Material e métodos

2.1. Reagentes e soluções

As soluções utilizadas neste estudo foram preparadas a partir dos padrões analíticos dos fungicidas anilazina (99,9%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e tebuconazol (99,3%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA), do herbicida linurom (99,7%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e do acaricida/inseticida protiofós (99,8%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) utilizando acetoneitrila (99,9%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) como solvente. Foram preparadas soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de cada agrotóxico em acetoneitrila, e as subseqüentes diluições destas soluções foram preparadas contendo os analitos em diferentes concentrações de acordo com a etapa do estudo. As soluções foram armazenadas em *freezer* a -20 °C. Foram utilizados como solventes extratores o tolueno (99,9%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA), hexano (99%, Vetec, Duque Caxias, RJ, Brasil) e ciclohexano (99%, Vetec, Duque Caxias, RJ, Brasil). No ajuste da força iônica das amostras foi utilizado cloreto de sódio (99,5%, Alphatec, São José dos Pinhais, PR, Brasil).

Na limpeza de vidrarias foram utilizadas acetona (99,5%, Vetec, Duque Caxias, RJ, Brasil), detergente extran alcalino MA-01 (Merck, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e ácido nítrico (65%, Química Moderna, Barieri, SP, Brasil).

2.2. Limpeza de vidrarias

Todas as vidrarias foram previamente enxaguadas com água de torneira e pequenas porções de acetona. Em seguida, foram mantidas submersas por 12 h em solução aquosa a 2% (v/v) de extran. Após esse período, foram enxaguadas, sucessivamente, com água de torneira, água deionizada e deixadas por 30 min em banho ultrassônico (LojaLab, Piracicaba,

SP, Brasil) com solução de ácido nítrico (6%, v/v). Ao término dessa etapa, foram novamente enxaguadas com água deionizada e deixadas por mais 80 min em banho ultrassônico. Após esse processo, foram novamente enxaguadas com água deionizada e pequenas porções de acetona para a retirada de possíveis resíduos ainda remanescentes. Por fim, foram secas à temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

2.3. *Condições cromatográficas*

A presença dos resíduos de agrotóxicos em amostras de água fortificadas com anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol foi analisada em um sistema CG-EM composto por um cromatógrafo a gás (CG) 7820A acoplado a um espectrômetro de massa (EM) 5977B (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA). O CG-EM foi operado no modo de varredura completo (intervalo de aquisição de massa m/z 50-450) usando energia de ionização de 70 eV, e em modo splitless com temperatura do injetor de 280 °C. Foi usada para a análise uma coluna capilar HP-5m (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm ; Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA). A temperatura inicial do forno da coluna foi de 150 °C (1 min), com aquecimento de 30 °C min^{-1} até 290 °C, mantida durante 3 min. O hélio 5.0 analítico (99,999%, White Martins, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) foi utilizado como gás de arraste na coluna em uma vazão 1,2 mL min^{-1} . O tempo de corte inicial do solvente foi de 2,9 min. O volume de amostras injetadas foi de 1,0 μL e o tempo de aquisição de dados foi de 8,67 min. O EM foi comparado com a biblioteca de dados NIST versão 2.2.

2.4. *Otimização das condições de extração*

Otimização univariada - Solvente extrator

Para extração de agrotóxicos em amostras de água fortificadas foram fixados o volume de solvente extrator e o tempo de agitação em vórtex e avaliados três solventes extratores: tolueno, hexano e ciclohexano.

O método consistiu em colocar separadamente em balões volumétricos de 50 mL, alíquotas de 450 μL de solvente extrator (tolueno, hexano ou ciclohexano) e 45 mL de água deionizada contendo 0,1 mg L^{-1} de cada um dos analitos alvo. Os balões foram então fechados e submetidos à agitação em vórtex (MA-162, Marconi, Piracicaba, SP, Brasil) a 2000 rpm por 90 s. Imediatamente após a agitação, com o auxílio de uma pipeta acrescentou-se 5 mL de água deionizada para flotação do solvente extrator. A separação das duas fases ocorreu automaticamente no balão volumétrico, após 10 min de repouso (Figura 1).

Recolheu-se o volume de solvente sobrenadante com uma micropipeta e transferiu-se para um redutor de volume (*insert*), que foi colocado em um frasco de amostragem (*vial*) e armazenado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento da análise cromatográfica. Uma alíquota de $1\text{ }\mu\text{L}$ da solução recolhida foi injetada no CG-EM para análise cromatográfica. A comparação dos valores médios das áreas dos agrotóxicos extraídos pelos três solventes, foi feita pelo teste de tukey a 5% de probabilidade



Figura 1. Separação de fases da mistura de solvente extrator e água.

Otimização multivariada - Volume de solvente, adição de sal e tempo de agitação

Após a escolha do melhor solvente extrator, alíquotas de 45 mL da amostra foram colocadas separadamente em balões volumétrico de 50 mL com diferentes quantidades de NaCl (0 – 20% (m/v)) e do solvente extrator previamente selecionado (316 – 534 μL). Os balões foram então vedados e submetidos à agitação em vortex por diferentes tempos de agitação (40 – 187 s) a 2000 rpm. Imediatamente após a agitação, com auxílio de uma pipeta volumétrica, acrescentou-se 5 mL de água deionizada em cada balão para flotação do solvente extrator. A separação do solvente extrator foi igual à etapa de escolha do solvente.

O método de microextração líquido-líquido assistida por vortex (MELLVB) é a combinação das etapas de extração de agrotóxicos da matriz líquida e concentração da amostra. Durante esse procedimento, muitos fatores podem afetar a eficiência de extração. Para avaliar e otimizar os parâmetros mais importantes que afetam a eficiência de extração de resíduos dos quatro agrotóxicos pelo método MELLVB, um delineamento fatorial completo (FC) foi usado para determinar os fatores significativos no método de extração e um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi utilizado para estimar as melhores condições experimentais.

O modelo fatorial completo (FC) gerado pelo *software* de estatística (Statistica, versão 13.0), descreve a influência da combinação das três variáveis testadas sobre as respostas cromatográficas. As três variáveis independentes avaliadas foram: tempo de agitação (X_1 , 60 – 120 s), percentual de NaCl na solução de extração (X_2 , 4 – 16%) e volume de solvente extrator (X_3 , 400 – 500 μ L). O efeito principal de cada variável foi investigado em 20 diferentes combinações de ordem aleatória determinadas a partir da expressão $2^n + 2 = 10$, com $n = 3$ variáveis independentes, tem-se 2^3 (8 pontos cúbicos + 2 (pontos centrais) = 10 ensaios, realizados em duplicata, com base no planejamento experimental descrito na Tabela 1. As análises das variáveis respostas foram realizadas em triplicatas. Os resultados experimentais foram avaliados de acordo com as respostas cromatográficas (áreas) e os efeitos dos fatores foram ilustrados em um gráfico de pareto.

A fim de determinar as condições ideais de extração dos agrotóxicos para obter as melhores respostas cromatográficas, as três variáveis independentes: volume de solvente extrator, percentual de NaCl m/v na solução de extração e tempo de agitação, foram estudadas em cinco níveis (-1,68, -1, 0, +1 e +1,68) em um delineamento composto central (DCC). O número total de ensaios foi 32, determinado a partir da expressão $2^n + 2n + 2 = 16$, com $n = 3$, tem-se 2^3 (8 pontos cúbicos) + 2×3 (6 pontos axiais) + 2 (pontos centrais) = 16, realizados em duplicata (Tabela 2).

Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão. Os efeitos de cada variável e as interações entre as variáveis na determinação de agrotóxicos das diferentes classes em água foram calculadas usando o *software* Statistica 13.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, EUA). Os modelos foram escolhidos com base na significância dos coeficientes de regressão, no coeficiente de determinação (R^2), na análise de resíduo, na falta de ajuste e no fenômeno biológico. Os dados foram apresentados em gráficos gerados pelo *software* SigmaPlot 12.5 (Systat Software, Inc., San Jose, CA, EUA). As análises das variáveis respostas foram realizadas em triplicatas.

Tabela 1. Fatores experimentais e níveis do planejamento fatorial completo

Ensaio	Níveis de variáveis codificadas			Níveis de variáveis reais		
	X1	X2	X3	Agitação (s)	NaCl (%)	Solvente extrator (µL)
1 e 11	-1	-1	-1	60	4	400
2 e 12	+1	-1	-1	120	4	400
3 e 13	-1	1	-1	60	16	400
4 e 14	+1	1	-1	120	16	400
5 e 15	-1	-1	1	60	4	500
6 e 16	+1	-1	1	120	4	500
7 e 17	-1	1	1	60	16	500
8 e 18	+1	1	1	120	16	500
9 e 19 (C)	0	0	0	90	10	450
10 e 20 (C)	0	0	0	90	10	450

Tabela 2. Delineamento composto central rotacional (DCCR) para investigar os efeitos do volume de solvente extrator, percentual de NaCl m/v na solução de extração e tempo de agitação na determinação de agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol em água

Ensaio	Níveis de variáveis codificadas			Níveis de variáveis reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	Solvente extrator (µL)	NaCl (%)	Agitação (s)
1 e 17	-1	-1	-1	350	1,6	80,0
2 e 18	-1	-1	1	350	1,6	160,0
3 e 19	-1	1	-1	350	6,4	80,0
4 e 20	-1	1	1	350	6,4	160,0
5 e 21	1	-1	-1	450	1,6	80,0
6 e 22	1	-1	1	450	1,6	160,0
7 e 23	1	1	-1	450	6,4	80,0
8 e 24	1	1	1	450	6,4	160,0
9 e 25	-1,68	0	0	315,9	4,0	120,0
10 e 26	1,68	0	0	484,1	4,0	120,0
11 e 27	0	-1,68	0	400	0,0	120,0
12 e 28	0	1,68	0	400	8,0	120,0
13 e 29	0	0	-1,68	400	4,0	52,7
14 e 30	0	0	1,68	400	4,0	187,3
15 e 31 (C)	0	0	0	400	4,0	120,0
16 e 32 (C)	0	0	0	400	4,0	120,0

2.5. Indicativos de mérito do método

A seletividade do método analítico foi avaliada comparando os cromatogramas dos extratos de uma matriz livre de agrotóxicos com os cromatogramas dos extratos da matriz

fortificada com os agrotóxicos estudados na concentração de 0,1 mg L⁻¹. Para obtenção dos extratos, as amostras foram submetidas ao procedimento de extração MELLVB otimizado.

A linearidade do método foi avaliada por meio da curva de calibração obtida pela análise dos extratos de amostras fortificadas com concentrações dos agrotóxicos que variaram de 50 – 150 µg L⁻¹ (n = 5 pontos). A relação matemática entre o sinal (resposta) e a concentração do analito de interesse foi expressa pela equação da curva analítica e o seu coeficiente de correlação (r).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados pela relação entre o desvio padrão da resposta à inclinação da curva de calibração. O valor resultante foi multiplicado por 3,3 para obter o LD e por 10 para obter o LQ (INMETRO, 2016).

A precisão foi expressa em termos de repetitividade e precisão intermediária. Para determinar a repetitividade, as amostras foram fortificadas em cinco replicatas e em três concentrações (0,1, 0,125 e 0,150 mg L⁻¹). Para determinar a precisão intermediária, as amostras foram fortificadas em cinco replicatas, em três concentrações (0,1, 0,125 e 0,150 mg L⁻¹) e em três dias diferentes. Os resultados foram expressos pelo coeficiente de variação.

A exatidão foi determinada a partir de ensaios de recuperação em que quantidades conhecidas de analito foram adicionadas à amostra em cinco replicatas de três concentrações diferentes (0,1, 0,125 e 0,150 mg L⁻¹). Os resultados foram expressos em percentagem de recuperação.

2.6. Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (*FE*) foi usado para avaliar o desempenho da extração. *FE* é definido como a razão entre a concentração de analito no solvente extrator após a extração, C_{SE} , e a concentração de analito na amostra, C_{aq}^{in} :

$$FE = \frac{C_{SE}}{C_{aq}^{in}} \quad (1)$$

2.7. Efeito de matriz

O efeito de matriz foi avaliado pela comparação da curva analítica de adição de padrão nas concentrações de 0,5, 0,75, 1,00, 1,25 e 1,50 mg L⁻¹ em água residuária do processo de lavagem e descascamento de batatas recolhidas em uma fábrica de batatas palha, com a curva analítica de adição de padrão nas concentrações de 0,05, 0,075, 0,1, 0,125 e 0,15 mg L⁻¹ em água pura para o método de extração MELLVB de acordo com o teste de

paralelismo. A porcentagem do efeito da matriz foi dada pela diferença da inclinação da curva analítica da matriz água residuária de batata e em água pura, [(inclinação matriz – inclinação água/inclinação água) x 100], ambas fortificadas com padrões dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol, nas diferentes concentrações, conforme descrito por Meier (2000).

2.8. *Aplicação em amostras reais*

Depois de validado, o método MELLVB foi aplicado em triplicatas a três diferentes tipos de amostras de água, para avaliar a eficiência e aplicabilidade do método proposto.

Água 1. Água residuária do processo de lavagem e descascamento de batatas recolhidas em uma fábrica de batatas palha e chips localizados em Viçosa – Minas Gerais, Brasil. As amostras foram previamente peneiradas (3,36 mm) para retirada dos resíduos grosseiros como cascas de batata e solo sedimentado. A água foi então coletada, transferida para o laboratório e deixada em repouso em baldes de 65 L por 24 h a 10 ± 2 °C para remoção dos sólidos sedimentáveis. Após esse período de decantação, o sobrenadante foi recolhido e armazenado e submetido a MELLVB.

Água 2. Água residuária oriunda do processo de lavagem manual de batata sujas compradas em um mercado local em Viçosa - Minas Gerais, Brasil. Para lavagem de oito quilos de batata utilizou-se seis litros de água destilada. As amostras foram coletadas em garrafas de vidro âmbar e acondicionadas a 4 ± 2 °C desde o momento da coleta até a realização das análises.

Água 3. Água utilizada para irrigação, coletada em uma represa situada em uma área com plantio de batata, localizada na cidade de Ouro Branco - Minas Gerais, Brasil. Essa água foi coletada na profundidade de 30 cm, em pontos próximos às margens da represa, imediatamente após a primeira chuva que ocorreu posterior a colheita da batata do campo (aproximadamente 30 dias após a colheita). As amostras foram coletadas em garrafas de vidro âmbar e acondicionadas a 4 ± 2 °C desde o momento da coleta até a realização das análises.

Na aplicação do método MELLVB para a análise de água residuária de lavagem de batata (Água 1), foram necessárias alterações no método devido à grande quantidade de emulsão formada durante a agitação da amostra e a pequena quantidade de solvente de extração flutuando na fase superior após a separação de fases.

Por se tratar de uma água com alto teor de sólidos suspensos ($1756,25$ mg L⁻¹) e elevada carga de matéria orgânica (carbono orgânico total (COT) = $537,2$ mg L⁻¹), nas

amostras de água 1, foi necessário realizar diluições com água destilada (5x) para reduzir a formação de emulsão após a agitação das amostras e possibilitar a separação das fases. Porém o sobrenadante ainda se apresentou em forma de emulsão nas águas 1 (diluída), e 2, tornando necessário recolher o sobrenadante com uma seringa e filtrar as amostras com filtros de seringa com membrana PTFE, hidrofílico, 0,45 μm (Filtrilo, Colombo, PR, Brasil). Para a separação da água presente na emulsão, o filtrado foi retido em frasco de amostragem (*vial*) e armazenado a - 20 °C até o congelamento da fase aquosa para facilitar a separação da fase orgânica que permaneceu no estado líquido. O solvente sobrenadante foi então coletado com micropipeta e transferido para um redutor de volume (*insert*), que foi colocado em um frasco de amostragem (*vial*) e armazenado a - 20 °C até o momento da análise cromatográfica (Figura 2).

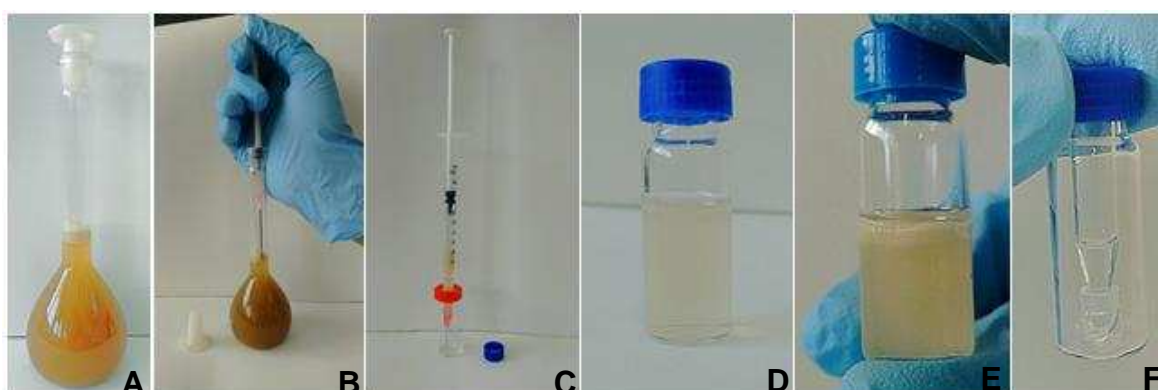


Figura 2. Separação de solvente extrator em amostras de água residuária de batata pelo o procedimento MELLVB. Amostra após agitação com formação de emulsão na fase superior (A), coleta da fase superior com seringa (B), filtragem as amostras com filtros de seringa (C), amostra filtrada (D), amostra filtrada e congelada com separação das fases aquosa e orgânica (E) e volume coletado de solução para injeção em CG-EM após separação das fases por congelamento (F).

3. Resultados e discussão

3.1 Otimização dos parâmetros de extração

Para a obtenção de uma alta extração dos analitos, os efeitos de diferentes fatores foram investigados. A resposta cromatográfica foi utilizada como parâmetro chave durante a otimização de método de extração.

Efeito do solvente extrator

A seleção de um solvente extrator apropriado é importante no processo MELLVB para obtenção de alta taxa de extração. Dentre os principais requisitos para seleção de um solvente extrator para esse método destaca-se baixa miscibilidade em água, densidade inferior à água, alta eficiência de extração para os analitos alvo e um bom comportamento cromatográfico (JIA *et al.*, 2010). Baseado nessas considerações, tolueno (densidade 0,87 g cm⁻³), hexano (densidade 0,66 g cm⁻³) e ciclohexano (densidade 0,81 g cm⁻³) foram selecionados como potenciais solventes de extração para este estudo. Considerando o fator de enriquecimento da técnica de 100 vezes, o tolueno apresentou os melhores resultados para todos os agrotóxicos submetidos ao método de extração, exceto para o protiofós, cujas respostas cromatográficas, após avaliação pelo teste de Tukey, não apresentou diferença estatística nas quantidades extraídas pelos três solventes avaliados (Figura 3). Portanto, o tolueno foi o solvente de extração utilizado nos ensaios subsequentes.

Resultados semelhantes foram obtidos por Duarte *et al.* (2016) que também avaliaram estes mesmos solventes para determinação simultâneas de agrotóxicos pertencentes a três classes químicas (triazinas, triazinonas e triazol) em água utilizando microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vortex e ultrassom.

Dos solventes extratores avaliados o tolueno é o mais polar, o que pode justificar sua maior taxa de extração (NOJAVAN *et al.*, 2014; DUARTE *et al.*, 2016). Alguns autores também têm destacado a contribuição da estrutura aromática do tolueno na extração de analitos insaturados (CHEN e CHEN, 2010; TOLCHA *et al.*, 2013).

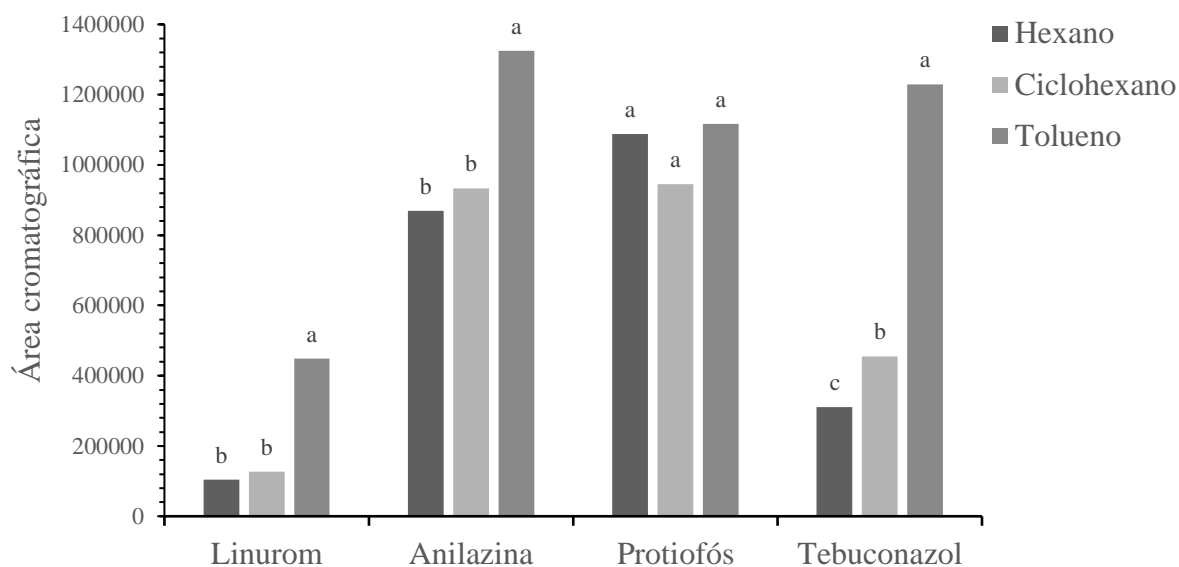


Figura 3. Resposta cromatográfica dos analitos com diferentes solventes extratores. Condições de extrações: 45 mL de água fortificada com $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cada agrotóxico; 450 μL de solvente extrator e 90 s de agitação em vortex a 2000 rpm. Médias com a mesma letra na coluna, para um mesmo analito, não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Efeito do volume de solvente, adição de sal e tempo de agitação

O volume de solvente extrator pode afetar a eficiência de dispersão e, consequentemente, a transferência de massa do analito entre a matriz e o solvente extrator. Alguns autores também atribuem a menor recuperação aos efeitos de diluição dos extratos (FONTANA *et al.*, 2009; OZCAN *et al.*, 2010). Observa-se que ao diminuir o volume de solvente extrator aumenta-se o LD, porém, com volumes muito pequenos não é possível recolher o solvente de extração no topo da fase aquosa.

O tempo e a velocidade de agitação também podem influenciar a dispersão do solvente extrator e os processos de transferência de massa e, consequentemente, a eficiência dos métodos de microextração (WU *et al.*, 2010). Quando a mistura tolueno: água é submetida ao vortex ocorre a formação de micro gotículas de tolueno que se dispersam rapidamente na água. Este fenômeno pode ser percebido visualmente pela turvação da mistura formada durante os experimentos. A eficiência da extração parece estar relacionada com a eficiência desta dispersão e com o tamanho das gotículas de solvente dispersas. Quanto menor o tamanho das gotículas, maior a área interfacial entre a água e o solvente extrator e maior a eficiência de extração (DUARTE *et al.*, 2016).

A adição de sal tem sido amplamente utilizada em métodos de extração líquido-líquido devido a possibilidade de aumentar a eficiência de extração em decorrência do efeito *salting out*, onde ocorre diminuição da solubilidade dos analitos com o aumento da força iônica, contribuindo para sua transferência para a fase orgânica (TRTIĆ-PETROVIC e DIMITRIJEVIĆ, 2014; MADDAH *et al.*, 2015). Entretanto, a adição de sal pode diminuir a solubilidade do solvente em água, diminuindo a eficiência de extração (JIA *et al.*, 2010).

Os efeitos dos fatores avaliados no delineamento fatorial completo (FC) são ilustrados em um gráfico de Pareto (Figura 4). O gráfico de Pareto pode ser definido como uma ferramenta estatística que permite uma visão clara do efeito das variáveis (Nunes *et al.*, 2012). O comprimento da barra é proporcional ao valor absoluto do efeito principal, enquanto a linha vertical indica o nível de confiança de 95% (LI *et al.*, 2017).

As três variáveis independentes no processo foram significativas, sendo o volume de solvente extrator o fator que exibiu maior influência na extração, seguida pelo percentual de NaCl na solução. Ambas exerceram um efeito negativo na extração dos agrotóxicos, enquanto o tempo de agitação exerceu um efeito positivo. Portanto, a diminuição do volume de solvente extrator e do percentual de NaCl na solução e o aumento do tempo de agitação levaram a melhores extrações dos agrotóxicos.

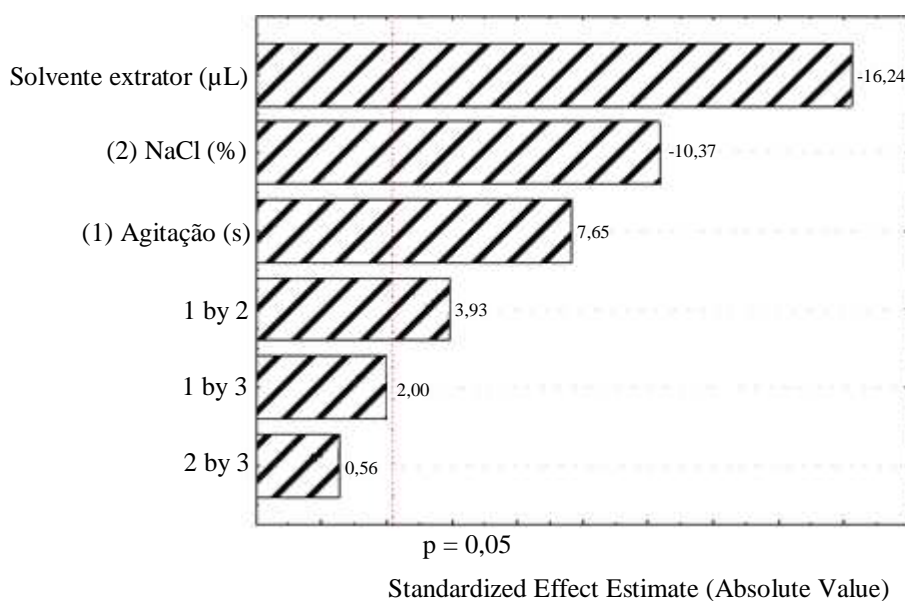


Figura 4. Gráfico de Pareto obtido a partir do delineamento fatorial completo para a soma das áreas dos agrotóxicos extraídos pelo método MELLVB em água fortificada com 0,1 mg L⁻¹ de anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol.

Uma vez que todas as variáveis independentes testadas foram significativas, todas foram otimizadas utilizando-se um delineamento composto central (DCC) onde a quantidade de solvente extrator (350 – 400 μ L) e percentagem de sal (1,6 – 6,4%) diminuíram, enquanto o tempo de agitação aumentou (80 – 160 s) (Tabela 2), em relação ao processo de extração dos agrotóxicos avaliado no delineamento fatorial completo (FC) (Tabela 1).

O modelo para a determinação dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol em água fortificada em função do solvente extrator (Se), percentagem de sal (Sa) e tempo de agitação (A) na faixa estudada no DCC é apresentado na Equação 1.

$$Z = 12888070,917^* - 38858,118^*Se + 34,676^*Se^2 - 271485Sa - 3995Sa^2 + 6253A - 4A^2 + 696,764^*So Sa - 6So A + 45Sa A \quad (1)$$

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste “t” de Student.

A qualidade do ajuste às superfícies de resposta avaliado por análise de variância (ANOVA) mostra efeito quadrático significativo para volume de solvente e volume de solvente e sua interação com o sal. O valor do coeficiente de determinação (R^2) indica que 90,74 da variação dos dados observados podem ser explicados pelo modelo, demonstrando boa precisão e a qualidade do modelo ajustado.

As superfícies de respostas tridimensionais e parcelas de contorno para o efeito combinado do tempo de agitação em função do volume de solvente extrator e volume de solvente extrator em função da percentagem de sal, na soma das áreas dos agrotóxicos (anilazina, linuron, protiofós e tebuconazol) extraídos estão ilustradas na Figura 5. A soma das áreas dos agrotóxicos extraídos da água fortificada aumentou com o aumento do tempo de agitação (Figura 5A) e diminuição do volume de solvente e percentual de NaCl na solução (Figura 5B).

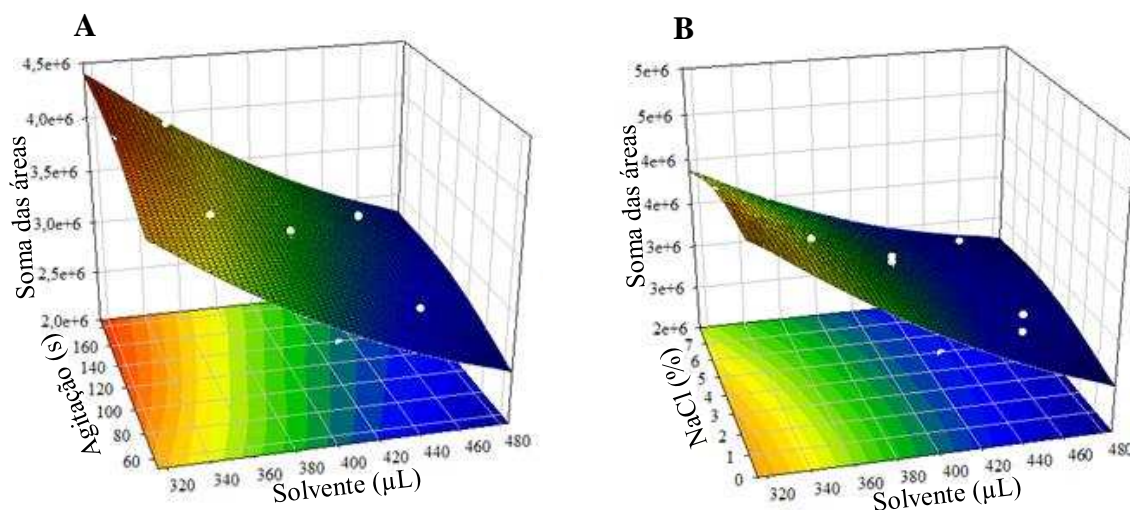


Figura 5. Interações dos efeitos das variáveis independentes tempo de agitação (s), volume de solvente extrator (μL) e percentagem de sal (% NaCl m/v) na estimativa da soma das áreas dos analitos extraídos da água fortificada com $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cada um dos agrotóxicos (anilazina, linuron, protiofós e tebuconazol). (A) tempo de agitação em função do volume de solvente extrator. (B) percentagem de sal em função do volume de solvente extrator.

Após definição o melhor modelo, o próximo passo foi encontrar os valores das variáveis experimentais que maximizam a extração dos agrotóxicos. Os perfis de desejabilidade obtidos a partir dos valores previstos utilizando o software Statistica 13.0 foram utilizados para o processo de otimização. A função de desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980), é uma técnica de otimização simultânea que consiste em encontrar os valores dos fatores que otimizem uma ou mais respostas, ou no mínimo as mantenha em faixas desejáveis, utilizando métodos de programação não-linear. Inicialmente, essa função converte cada resposta y_i em uma função individual de desejabilidade d_i que varia de $0 \leq d_i \leq 1$. Se a resposta for o valor mais desejável, $d_i = 1$. Caso contrário, $d_i = 0$, a resposta está fora da região aceitável. Assim, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a desejabilidade global (D), que normalmente é dada pela média geométrica das m desejabilidades individuais, conforme a Equação 2.

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_m)^{1/m} \quad (2)$$

A matriz de design de otimização DCC (Figura 6) mostra que a área cromatográfica máxima de linuron ($4280\text{E}+2$ com desejabilidade de 1,0), anilazina ($1428\text{E}+3$ com desejabilidade de 1,0), protiofós ($1173\text{E}+3$ com desejabilidade de 1,0) e tebuconazol

(1359E+3 com desejabilidade de 1,0) foram obtidas nas seguintes condições: 316 μ L do solvente, sem adição de sal (NaCl) na solução extratora e tempo de agitação 187 s. Portanto, para validação da técnica de extração utilizou-se as condições supracitadas.

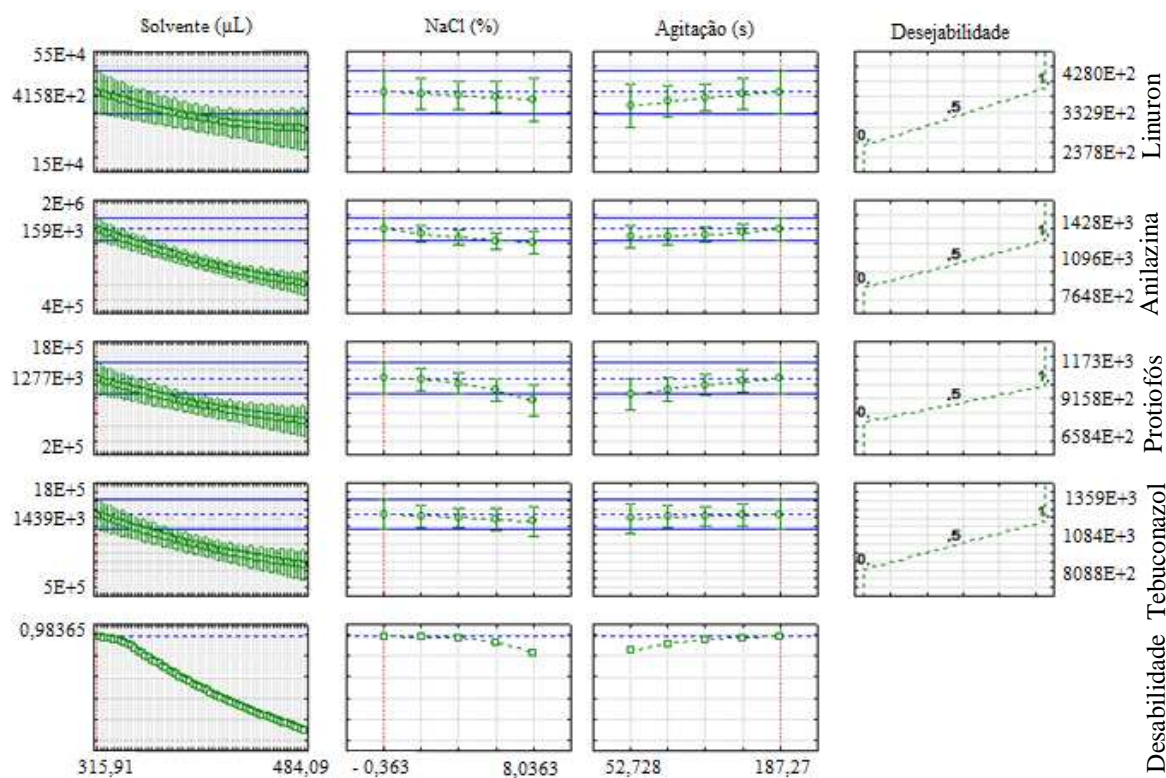


Figura 6. Perfis de valores preditos e funções de valores esperados para a recuperação de extração de (A) linurom, (B) anilazina, (C) protiofós e (D) tebuconazol. As linhas tracejadas indicam os valores após otimização.

3.2 Validação do método

Os seguintes parâmetros de mérito do método proposto foram avaliados: seletividade, linearidade, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e exatidão.

Avaliar a seletividade consiste em avaliar a capacidade do método em separar o analito de interesse de outros componentes presentes na amostra (RIBANI *et al.*, 2004; PASCHOAL *et al.*, 2008). O cromatograma de extrato de água fortificada anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol mostrou picos nos tempos de retenção de 5,3; 4,9; 5,6 e 6,35 min, respectivamente. Já para a matriz livre de agrotóxicos, a ausência de qualquer sinal no tempo de retenção dos analitos indicou que não existiam compostos da matriz que pudessem dar um sinal falso positivo (Anexo1). Desta forma, o método otimizado é seletivo quando utilizado no estudo de anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol em água.

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em análise, dentro de uma determinada faixa de aplicação (SWARTZ e KRULL, 1998; RIBANI *et al.*, 2004). O principal parâmetro utilizado para estimar a linearidade do método é o coeficiente de correlação (r) da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004). As equações ajustadas para anilazina ($y = 9000000x - 54700$; $r = 0,9950$), linurom ($y = 2000000x - 23192$; $r = 0,9980$), protiofós ($y = 9000000x - 20084$; $r = 0,9971$) e tebuconazol ($y = 8000000x - 38121$; $r = 0,9943$) mostraram uma boa linearidade do método e uma forte correlação entre as concentrações e a área do pico na concentração estudada.

O LD é a menor concentração do analito detectável na amostra por qualquer método analítico, enquanto o LQ é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível aceitável de incerteza (ABAD *et al.*, 2010; EURL, 2015). Os valores de LD e LQ foram 0,005 e 0,016 mg L⁻¹ para anilazina, 0,007 e 0,022 mg L⁻¹ para linurom, 0,005 e 0,016 mg L⁻¹ para protiofós e 0,007 e 0,020 mg L⁻¹ para tebuconazol. Estes valores foram obtidos utilizando o método com base em parâmetros de curva analítica com uma faixa de trabalho de 0,05 – 0,15 mg L⁻¹ para cada um dos agrotóxicos, considerando o fator de enriquecimento da técnica de 142,4 vezes.

Os valores de exatidão e precisão obtidos pelo método MELLVB na análise de amostras de água pura fortificada com agrotóxicos em diferentes concentrações estão disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3. Recuperações e Coeficiente de Variação (CV) do método MELLVB, obtidos pela análise de amostras de água pura fortificada com agrotóxicos

Analitos	Concentração Nominal (mg L ⁻¹)	Exatidão Recuperação (%)	Precisão	
			Repetitividade	Precisão Intermediária
			Coeficiente de Variação (%)	
Anilazina	0,100	89,85	4,57	10,45
	0,125	90,16	3,45	8,98
	0,150	95,43	4,41	8,14
Linurom	0,100	91,27	9,04	15,08
	0,125	89,01	1,30	10,99
	0,150	89,06	5,99	14,13
Protiofós	0,100	89,23	1,26	10,70
	0,125	89,93	2,48	8,11
	0,150	92,02	1,35	9,21
Tebuconazol	0,100	91,32	1,91	10,87
	0,125	89,84	1,47	8,67
	0,150	94,82	4,28	10,37

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro, usando um procedimento experimental para uma mesma amostra por repetidas vezes (THOMPSON *et al.*, 2002). Para a análise de resíduos o procedimento analítico deve ser capaz de recuperar um resíduo médio de 70 a 120% (ANVISA, 2011) em cada nível de fortificação, portanto os valores de exatidão apresentados (Tabela 3) se encontram dentro do recomendado. Desta forma, o método desenvolvido é confiável para extração e análise de anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol em água.

A precisão é o erro sistemático do sistema de medição e foi calculada avaliando os valores dos coeficientes de variação (CVs) dos resultados obtidos (EURL, 2015; INMETRO, 2016). De acordo com Ribani *et al.* (2004), valores CV de até 20% são aceitáveis, dependendo da complexidade da amostra. Os resultados apresentados demonstram o bom desempenho do método.

Existe uma diferença considerável entre os limites estabelecidos pelas agências ambientais de cada país em relação aos limites aceitáveis de resíduos na água e nos alimentos. No Brasil não existe uma legislação específica para limites de agrotóxicos presente em águas residuárias. Na União Europeia a concentração máxima aceitável de agrotóxicos em águas residuárias industriais, antes de descargas em esgotos ou em ambientes aquáticos, é 0,05 mg L⁻¹ (REGLAMENT REGULADOR, 2001; COUNCIL DIRECTIVE, 2006).

A Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 (BRASIL, 2018), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade em todo o território nacional, estabelece padrões de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. Dentre os analitos avaliados, apenas o tebuconazol foi citado, com limite máximo aceitável de 180 µg L⁻¹. Na União Europeia esse limite é de apenas 0,1 µg L⁻¹ (EU, 1998).

Trtić-Petrovic e Dimitrijević (2014) utilizaram o procedimento de microextração líquido-líquido assistida por vórtex com líquido iônico (IL-VALLME) para a determinação de quatro agrotóxicos: tebufenozida, linurom, acetamiprida e imidacloprida em água. A concentração de agrotóxicos nas fases aquosa e no IL foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) e os LDs foram 1,8; 2,3; 4,8 e 8,6 µg L⁻¹, respectivamente.

A viabilidade do método proposto (MELLVB) para análise dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol em amostras de água, quando comparado com os

métodos convencionais, demonstrou que este foi de fácil e rápida execução, sem a necessidade da etapa de centrifugação e/ou solvente adicional. Os limites de detecção apresentados foram aceitáveis, visto que se encontram abaixo do limite exigido pela Portaria brasileira nº. 2914 de 2011, para água potável, e também pela União Europeia, para águas residuárias.

3.3 *Efeito de matriz*

Em análise cromatográfica de amostras complexas, as respostas atribuídas aos agrotóxicos podem sofrer alterações causadas pelos componentes da matriz. A essas alterações é dado o nome de efeito de matriz. Esse fenômeno é usado para explicar taxas de recuperação de agrotóxicos que excedem 100% e a baixa precisão de resultados (HAJSLOVÁ *et al.*, 1998). Geralmente o efeito de matriz é observado quando uma considerável diferença na resposta cromatográfica é obtida entre padrões preparados no solvente e aqueles preparados no extrato da matriz (PICÓ *et al.*, 2004). Este efeito pode ser positivo (aumento de sinal) ou negativo (decréscimo de sinal) sobre o resultado da análise. Essas alterações são consequência da adsorção dos analitos e dos componentes da matriz tanto no injetor, no detector e/ou na coluna cromatográfica (HAJSLOVÁ e ZROSTLÍKOVÁ, 2003).

No ANEXO 2 são apresentados, como exemplo, os cromatogramas do extrato obtido de amostra de água pura fortificada com linurom, anilazina, protiofós e tebuconazol na concentração de 0,1 mg L⁻¹ (2A) e água residuária oriundas do processo de lavagem e descascamento de batatas, fortificada na concentração de 1 mg L⁻¹ com os mesmos agrotóxicos (2B).

As equações de regressão ajustadas para os padrões dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol preparados em água pura e água residuária oriunda do processo de lavagem e descascamento de batatas, e extraídos segundo o método MELLVB otimizado são apresentadas na Figura 7 em função da resposta cromatográfica (área) para diferentes concentrações (mg L⁻¹) com seus coeficientes de determinação (R²) e as equações que descrevem a inclinação da curva analítica e seus respectivos efeito de matriz na Tabela 4.

No estudo do efeito de matriz do método de extração para água pura e água de batata (Tabela 4) observou-se que, para linuron e protiofós os coextrativos da água de batata provocaram supressão na resposta cromatográfica de 7,82 e 27,63%, respectivamente.

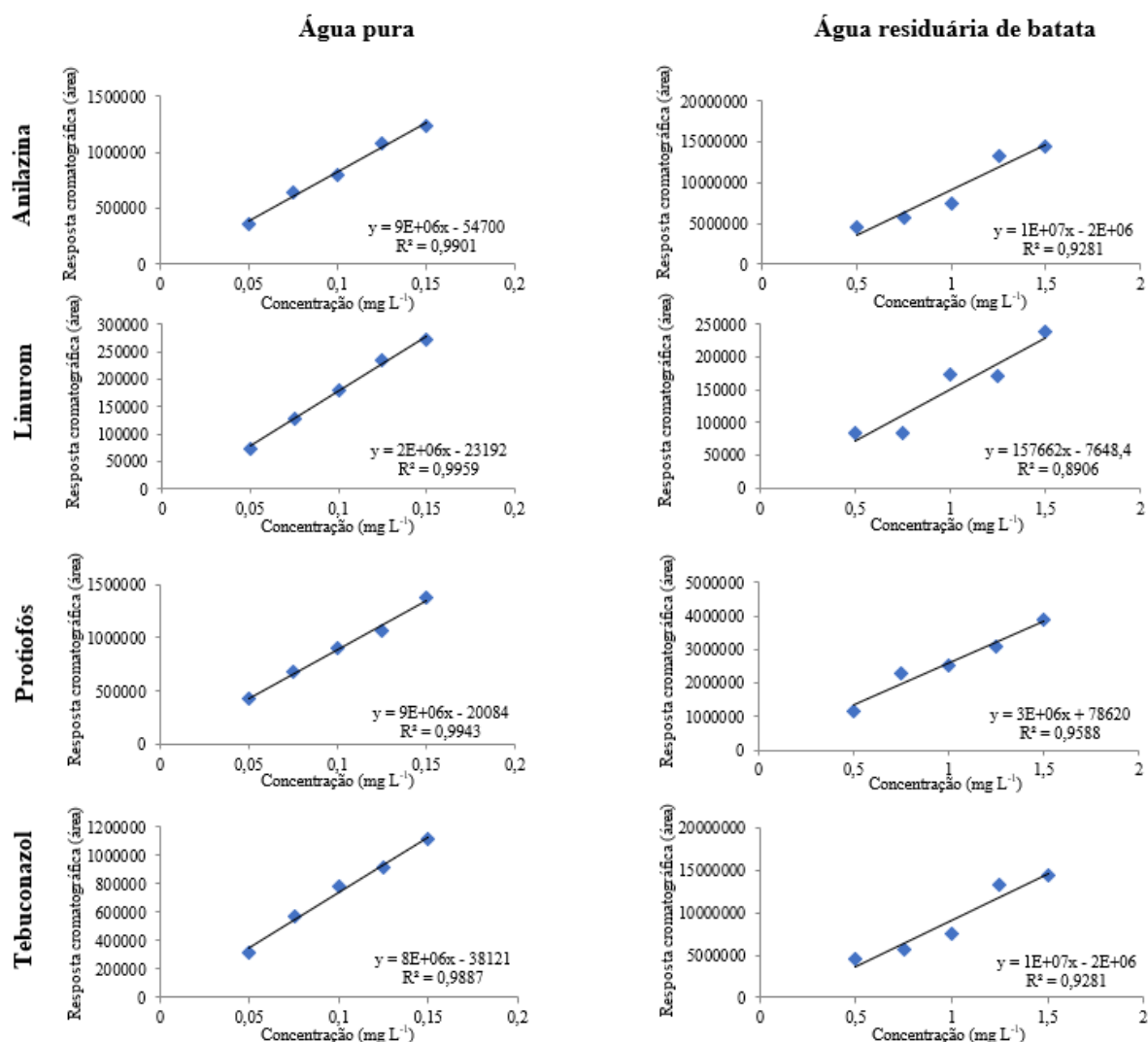


Figura 7. Curvas analíticas obtidas pelo método de extração MELLVB de padrões dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol preparados em água pura e água residuária oriunda do processo de lavagem e descascamento de batatas.

Tabela 4. Inclinação das curvas analíticas obtidas pelo método de extração MELLVB de padrões dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol preparados em água pura e água residuária oriunda do processo de lavagem e descascamento de batatas e seus respectivos efeito de matriz

Agrotóxico	Inclinação da reta água pura \pm DP	Inclinação da reta Água residuária de batata	T _{calc}	Efeito de matriz (%)
Anilazina	8775470,45 \pm 505438,16	10997516,62 \pm 1766779,57	1,21	-
Linurom	2017061,28 \pm 74761,33	157661,99 \pm 31902,64	58,28 *	7,82
Protiofós	9100915,33 \pm 398971,57	2514902,29 \pm 300900,08	13,18*	27,63
Tebuconazol	7755278,48 \pm 479048,04	10997516,62 \pm 1766779,57	1,77	-

DP = Desvio padrão

* Significativo a 5% de probabilidade pelo “t”

3.4 Aplicação em amostras reais

A identificação dos agrotóxicos anilazina, linurom, protiofós e tebuconazol foi realizada por comparação entre os tempos de retenção do analito em solução-padrão (água pura fortificada com cada um dos agrotóxicos) e nas amostras de água residuária do processo de lavagem e descascamento de batatas recolhidas em uma fábrica de batatas palha, água residuária do processo de lavagem manual de batatas sujas compradas em um mercado local e água utilizada para irrigação coletada em uma represa, situada em uma área com plantio de batata. Os resultados mostraram que as concentrações dos analitos alvo encontradas nas amostras de água analisadas foram inferiores ao LD do método proposto. Nestas amostras, nenhum dos analitos estudados foi detectado. Apesar disso, é importante destacar que estes resultados não atestam a ausência de risco de contaminação por agrotóxicos dos recursos hídricos na região de coleta das amostras. Para tanto, seria necessária uma avaliação mais detalhada envolvendo outros princípios ativos utilizados na região de plantio da batata e coletas periódicas de amostras.

4. Conclusão

O método MELLVB desenvolvido mostrou ser seletivo para os agrotóxicos em estudo, apresentou boa linearidade e precisão, com baixos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de 0,005 e 0,016 mg L⁻¹ para anilazina, 0,007 e 0,022 mg L⁻¹ para linurom, 0,005 e 0,016 mg L⁻¹ para protiofós e 0,007 e 0,020 para tebuconazol.

No estudo do efeito de matriz do método de extração para água pura e água de batata observou-se que, para linuron e protiofós os coextrativos da água de batata provocaram supressão na resposta cromatográfica de 7,82 e 27,63%, respectivamente.

As concentrações dos analitos alvo encontradas nas amostras reais (água residuária do processo de lavagem industrial de batatas, água residuária do processo de lavagem manual de batatas e água de represa) analisadas foram inferiores aos LDs do método proposto. Nestas amostras, nenhum dos analitos estudados foi detectado

5. Referências

ABAD, F.C.; WINCK, P.R.; SILVA, J.M.; CARAMÃO, E.B.; ZINI, C.A. Multiresidue determination of pesticides in carrots using pressurized liquid extraction and gas chromatography with mass spectrometry detector. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21, 2010. p. 461-468.

AGRIANUAL, 2017. Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: FNP – Consultoria & Agroinformativos, p. 161-162, 2017.

AHMADI, F., ASSADI, Y., MILANI Hosseini, M. R., REZAEE, M., Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. *J. Chromatogr. A* 2006, 1101, 307–312.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Ambiental. *Manual de garantia da qualidade analítica*. 1 ed. MAPA/ACS, Brasília, 2011. 227p.

APHA *et al.* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Procedures American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Part 6000 Individual organic compounds, 21st ed., 2012.

ATLAS. Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia Larissa Mies Bombardi Laboratório de Geografia Agrária. FFLCH - USP, São Paulo, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria De Consolidação N° 5*, de 28 de setembro de 2017. Disponível em http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html Acesso: 02/08/2018.

CHEN, H.; CHEN, R.; LI, S.; Low-density extraction solvent-based solvent terminated dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of carbamate pesticides in water samples. *Journal of Chromatography*. A Volume 1217, Issue 8, 19 February 2010, Pages 1244-1248. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.062>

COUNCIL DIRECTIVE (2006/11/EC). *An pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment*, Offic. J. Euro. Union L64, 52, 2006.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, v.12, n.4, p.214-219, 1980.

DUARTE, J. S.; DORES, E. F. G. C.; VILLA, R. Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vortex e ultrassom aplicada à determinação de agrotóxicos triazinas, triazinonas e o triazol flutriafol em água. *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 8, 925-931, 2016 <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160110>

EU, 1998 = União Europeia. *Diretiva 98/83/CE do Conselho da União Europeia de 5/12/1998 Relativa à Qualidade da Água Para Consumo Humano*. Bruxelas: União Europeia; 1998. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:PT:PDF>. Acesso em 6 de fevereiro de 2018.

EURL - European Union Reference Laboratories for Residues of Pesticides. *Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed*. Document No. SANTE/11945/2015, 2015. p. 42.

FARAJZADEH, M. A.; DJOZAN, D.; NOURI, N.; BAMOROWAT, M.; SHALAMZARI M. S.; CHEN, H.; CHEN, R.; Li, S. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 1244. *J. Sep. Sci.* 2010, 33, 1816.

FONTANA, A. R.; WUILLOUD, R. G.; MARTÍNEZ, L. D.; ALTAMIRANO, J. C.; Simple approach based on ultrasound-assisted emulsification-microextraction for determination of polibrominated flame retardants in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A* Volume 1216, Issue 1, 2 January 2009, p. 147-153. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.034>

FRANÇA, F. C. F.; MOREIRA, D. R.; ALMEIDA, R. R.; RODRIGUES, F. H. A.; RIBEIRO, M. E. N. P.; RICARDO, N. M. P. S. -Novos surfactantes alquil poliglicosídicos à base de amilose extraída da batata inglesa (*Solanum tuberosum* L.) *Quím. Nova*, vol. 40. no. 3. São Paulo. Apr. 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170010>

HANDFORD, C. E.; ELLIOTT, C. T.; CAMPBELL, K. A review of the global pesticide legislation and the scale of challenge in reaching the global harmonization of food safety standards. *Integr Environ Assess Manag.* 2015 Oct;11(4):525-36. DOI 10.1002/ieam.1635. Epub 2015 Apr 30.

HAJSLOVÁ, J.; HOLADOVÁ, K.; KOCOUREK, V.; POUSTKA, J.; GODULA, M.; CUHRA, P.; KEMPNÝ, M. Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues. *Journal of Chromatography A*, v. 800, n.2, p. 283 - 295. 1998.

HAJSLOVÁ, J.; ZROSTLÍKOVÁ, J. Matrix effects in (ultra)trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices. *Journal of Chromatography A*, v. 1000, n.1-2, p. 181-197. 2003.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008 – *Revisão 05: Orientação sobre validação de métodos analítico*. INMETRO: Rio de Janeiro, 2016. 31p.

JIA, C.; ZHU, X.; WANG, J.; ZHAO, E.; HE, M.; CHEN, L.; YU, P. Extraction of pesticides in water samples using vortex-assisted liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 5868–5871

LARRAMENDI, C. H. Proposal for a classification of food allergy. *Alergologia e Immunologia Clínica*, 2003. p. 129-146.

LI, M.; DAI, C.; WANG, F.; KONG, Z.; HE, Y., HUANG, Y. T.; FAN, B. Chemometric-assisted QuEChERS extraction method for post-harvest pesticide determination in fruits and vegetables. *Nature*. 2017. DOI 10.1038/srep42489

MADDAH, B., JAVADI, S. S., MIRZAEI, A., RAHIMI-NASRABADI, M. Application of Electrospun Polystyrene Nanofibers as Solid Phase Extraction Sorbent for the Preconcentration of Diazinon and Fenitrothion in Environmental Waters. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 2015, 38, 208–214, 201.

MEIER, P. C. Statistical methods in analytical chemistry. 2 ed. p. cm. - (Chemical analysis; v. 153) "A Wiley-Interscience publication." Includes bibliographical references and index. ISBN 0-47 1-29363-6 (cloth: alk. paper) 1, *Chemistry*, Analytic-Statistical methods, 2000. 1. Zund, Richard E. 11. Title. 111. Series. QD75.4.S8M45 2000 543'.007'2-dc2 I

NOJAVAN, S.; GORJI, T.; DAVARANI, S. S. H.; MORTEZA-NAJARIAN, A. Solvent selection in ultrasonic-assisted emulsification microextraction: Comparison between high- and low-density solvents by means of novel type of extraction vessel. *Analytica chimica acta*, 2014, v. 838, p.51-57.

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: A novel free user-friendly interface for chemometrics, *J. Braz. Chem. (2012) Soc.* 23, 2003–2010.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Vortex-Assisted Liquid–Liquid Microextraction (VALLME): Applications. *Chromatographia* (2014) 77:745–754. DOI 10.1007/s10337-014-2669-x

OZCAN, S.; TOR, A.; AYDIN, M. E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2010, 665, 193. DOI 10.1016/j.aca.2010.03.047

PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F.G.R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. *Química Nova*, v.31, n.5, p.1190-1198, 2008.

PEBDANI, A. A.; SHABANI, A. M. H.; DADFARNIA, S.; TALEBIANPOOR, M. S.; KHODADOUST, S. Preconcentration of valsartan by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop and its determination in urine sample: Central composite design. *J. Sep. Sci.* 2016, 39, 1935–1944 1935.

PICÓ, Y.; BLASCO, C.; FONT, G. Environmental and food applications of LC–tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: An overview. *Mass Spectrometry Reviews*, v. 23, n.1, p. 45-85. 2004.

PINTO, I. G.; SONTAG, R. J.; BERNARDINO, J. P. Noronha, *Microchem. J.* 96, 225 Pesticides in Water and the Performance of the Liquid Phase Microextraction Based Techniques. A Review, 2010, 96, p. 225-237.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Quechers – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. *Química Nova*, 32(2), 2009. p. 1620-1634.

REGLAMENT REGULADOR DELS ABOCAMENTS D'AIGÜES RESIDUALS DE LA MANCOMUNITAT INTERMUNICIPAL DEL PENEDÈS. I GARRAF, 2001. Disponível em: www.vilanova.cat/content/tramits/RE-AJU-49.pdf. Acesso em: 6 de fevereiro de 2018.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em método cromatográfico e eletroforéticos. *Química Nova*, 2004. p. 771–780.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; CAROL, H. C.; Jardim, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RIZZETTI, T. M.; KEMMERICH, M.; MARTINS, M. L.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC–MS/MS. *Food Chemistry*. 96, 2016. p. 25–33.

SALEH, A. Y.; FARAJI, M.; REZAEI, M.; GHAMBARIAN, M. Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples *J. Chromatogr. A*. 2009, 1216, 6673.

SU, Y. S.; JEN, J. F.; Determination of organophosphorous pesticides in water using in-syringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 5043.

SWARTZ, M. E.; KRULL, I.S. Validação de métodos cromatográficos. *Pharmaceutical Technology*, v.2, n.3, p.12-20, 1998.

TADEO, J. L. *Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples*. CRC Press, Boca Raton, 2008.

THOMPSON, M.; STEPHEN, L.R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*, v.74, n.5, p. 835-855, 2002.

TOLCHA, T.; MERDASSA, Y.; MEGERSA, N. Low-density extraction solvent based solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction for quantitative determination of

ionizable pesticides in environmental waters. *J Sep Sci.* 2013 Mar;36(6):1119-27. DOI 10.1002/jssc.201200849.

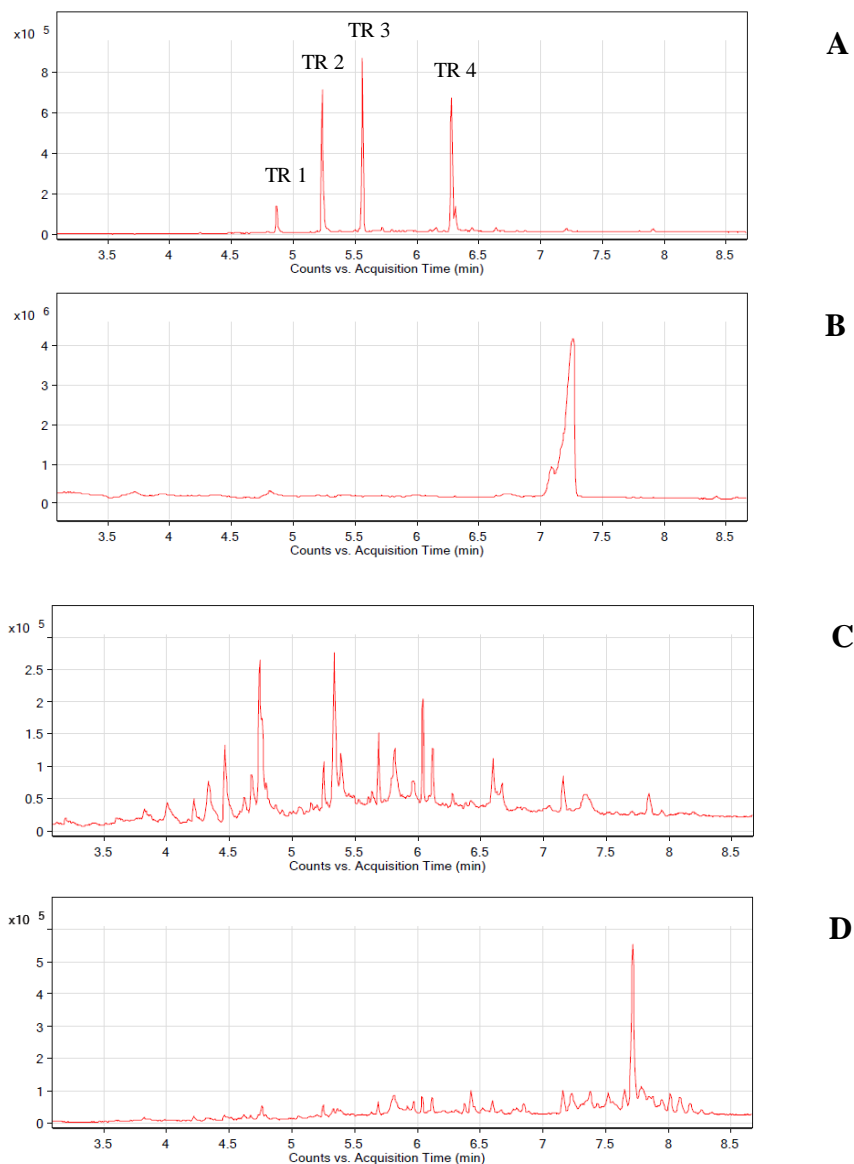
TRTIĆ-PETROVIC, T. M.; DIMITRIJEVIĆ, A. Vortex-assisted ionic liquid based liquid-liquid microextraction of selected pesticides from a manufacturing wastewater sample. *Journal Chem.* 12 (1), 2014, p. 98-106. DOI 10.2478/s11532-013-0352-y

WU, Q.; LI, Z.; WU, C.; WANG, C.; WANG, Z. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for the determination of triazine herbicides in soil samples by high performance liquid chromatography. *Microchim Acta* 2010, 170 (1-2), 59- 65.

YIANTZI, E.; PSILLAKIS, E.; TYROVOLA, K.; KALOGERAKIS, N. Talanta Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A. *Talanta.* 80, 2010, p. 2057–2062. DOI 10.1016/j.talanta.2009.11.005

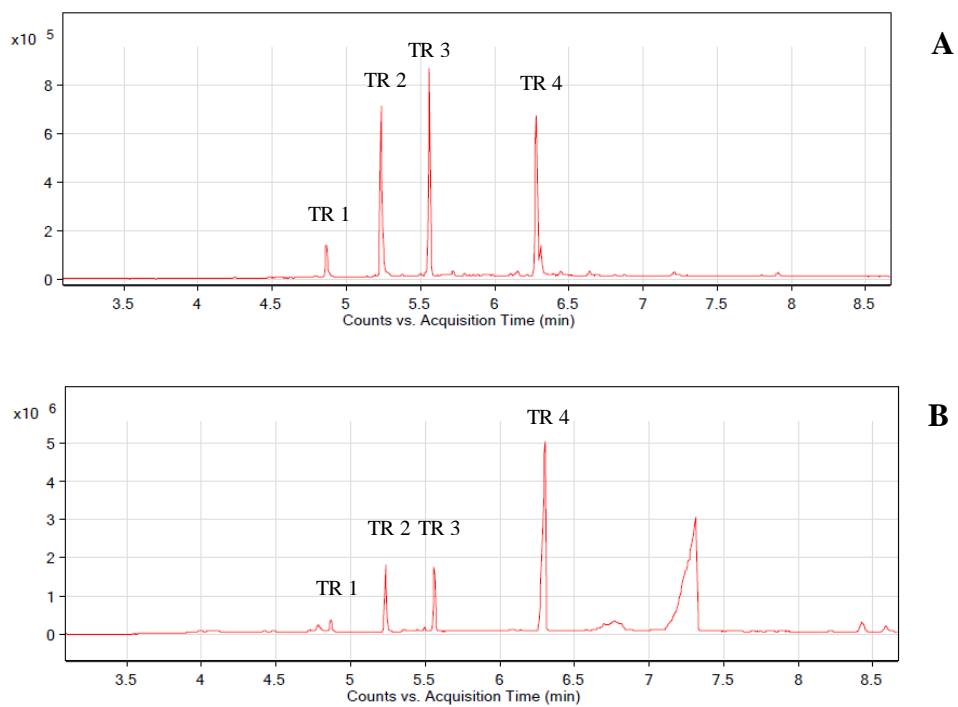
ZÁRATE, N. A. H.; VIEIRA, M. C.; ARAÚJO, C. Perdas de peso no armazenamento de raízes de mandioca-salsa “Amarela de Carandaí”: efeito de tratamentos no cultivo e após a colheita. *Ciência e Agrotecnologia.* v. 25, n.6. p.1337-1342, 2001.

ANEXO 1



Cromatogramas de água pura fortificada com linurom, anilazina, protiofós e tebuconazol na concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (A); Água residuária oriunda do processo de lavagem e descascamento de batatas recolhidas em uma fábrica de batatas (B); Água residuária oriunda do processo de lavagem manual de batata sujas (C) e água coletada em uma represa situada em uma área com plantio de batata (D);. TR1 (4,9min), TR2 (5,3min), TR3 (5,6 min) e TR4 (6,35 min) = tempos de retenção da linurom, anilazina, protiofós e tebuconazol respectivamente.

ANEXO 2



Cromatogramas de água pura fortificada com linurom, anilazina, protiofós e tebuconazol na concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (A) e Água residuária oriundas do processo de lavagem e descascamento de batatas recolhidas em uma fábrica de batatas, fortificada com linurom, anilazina, protiofós e tebuconazol na concentração de 1 mg L^{-1} (B).

CONCLUSÕES GERAIS

O processamento de batata (*Solanum tuberosum* L.), embora seja um grande gerador de água residuária, apresenta importância expressiva na indústria de alimentos. Deste modo, este trabalho visou o tratamento de águas residuárias do cultivo e processamento de batatas afim de melhorar os parâmetros de qualidade da água e quantificar possíveis agrotóxicos presentes nestas águas.

De modo geral, os resultados obtidos nos experimentos constituintes desta tese indicaram que o índice de biodegradabilidade inicial da água residuária de batata foi de 0,3, indicando ser passível de tratamento físico-químico como a ozonização.

Dentre os parâmetros de qualidade da água avaliados, o tratamento com ozônio (O_3) combinado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi eficiente para remoção de cor e turbidez da água, deixando-a visualmente mais clara em relação ao tratamento controle, com remoção de até 98 % da turbidez. Em relação a demanda química de oxigênio (DQO) a eficiência máxima observada do tratamento foi de 43 %, um pouco abaixo do valor estabelecidos pela legislação estadual vigente (60%). A baixa eficiência do ozônio para remoção de DQO pode estar relacionada à elevada carga de matéria orgânica presente na água residuária do processamento de batata ($COT = 537,2 \text{ mg L}^{-1}$).

As melhores respostas ao tratamento proposto ocorreram nas seguintes condições: temperatura = 25 °C, pH = 3,0 e proporção peróxido de hidrogênio/ozônio = 0,1. Nessas condições otimizadas, a partir de 1,16 h estabiliza-se a remoção de DQO, cor e turbidez da água tratada. Porém não é recomendado o descarte de efluentes com pH < 6 diretamente em corpos d'água.

Embora promissor, especialmente para melhoria do aspecto visual, o tratamento da água residuária do processamento de batata com ozônio em combinação com H_2O_2 não havia sido investigado até o presente momento. No entanto, por ser um processo químico alternativo, pode ser empregado como um pré tratamento para aumentar a biodegradabilidade da água residuária para um posterior tratamento biológico, para melhorar a eficiência na remoção de DBO, correção do pH e degradação de possíveis agrotóxicos presente na água antes do lançamento dos efluentes em corpos d'água.

No Brasil não existe uma legislação específica para limites de agrotóxicos presente em águas residuárias. Na União Europeia a concentração máxima aceitável de agrotóxicos em águas residuárias industriais, antes de descargas em esgotos ou em ambientes aquáticos, é 0,05 mg L⁻¹. O método de microextração líquido-líquido assistido por vórtex (MELLAV)

desenvolvido para extração e quantificação de agrotóxicos mostrou ser seletivo para os agrotóxicos utilizados na cultura da batata: anilazina, linuron, protiofós e tebuconazol. Apresentando boa linearidade e precisão, e bons limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). As concentrações dos analitos alvo encontradas nas amostras reais (água residuária do processo de lavagem industrial de batatas, água residuária do processo de lavagem manual de batatas e água de represa) analisadas foram inferiores aos LDs do método proposto. Nestas amostras, nenhum dos analitos estudados foi detectado.

Esse é o primeiro trabalho a otimizar a aplicação do tratamento combinado de ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em água residuária do processamento de batata. Diante dos resultados sugere-se, para trabalhos futuros, avaliar o processo de ozonização combinado com tratamento biológico para água de batata, afim de melhorar as qualidades físico-químicas e avaliar a degradação de agrotóxicos por ozônio nestas águas.