



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO**

Degradação de Abamectina por Processos Oxidativos Avançados

Izabela Major Barbosa

Campinas
2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO**

Izabela Major Barbosa

Degradação de Abamectina por Processos Oxidativos Avançados

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientador: Dr. José Roberto Guimarães

Campinas

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B234d Barbosa, Izabela Major
 Degradação de abamectina por processos oxidativos
 avançados / Izabela Major Barbosa. --Campinas, SP:
 [s.n.], 2012.

 Orientador: José Roberto Guimarães.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
 Urbanismo.

 1. Fármaco. 2. Processos oxidativos avançados. 3.
 Daphnia similis. 4. Toxicidade. 5. Saneamento. I.
 Guimarães, José Roberto. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
 Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Abamectin degradation by advanced oxidative processes

Palavras-chave em Inglês: Drug, Advanced oxidation processes, *Daphnia similis*,
Toxicity, Sanitation

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza, Edson Aparecido Abdul
Nour

Data da defesa: 27-02-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

Izabela Major Barbosa

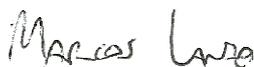
**Degradação de Abamectina por Processos
Oxidativos Avançados**

Dissertação apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Presidente e Orientador Unicamp/FEC



Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
USP/IQSC



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
Unicamp/FEC

Campinas, 27 de fevereiro de 2012.

Dedicatória

Dedico ao meu grande amigo JESUS CRISTO, presente em todos os momentos. Sempre me proporcionando uma proteção inexplicável e pequenos grandes deleites com suas soluções brilhantes para os mais diversos desafios que a vida tem me apresentado.

Agradecimento

À Fundação de Amparo a Pesquisa no Estado de São Paulo.

Ao orientador Dr. José Roberto Guimarães.

Ao grupo de pesquisa sobre Processos Oxidativos Avançados.

Especialmente à Dr^a. Milena Guedes Maniero Ferreira.

À Prof^a. Dr^a. Susanne Rath, Instituto de Química.

Ao Prof. Dr. Edson Abdul Nour, Laboratório de Processos Biológicos.

À equipe de técnicos do Laboratório de Saneamento, especialmente Fernando Pena Candello.

Aos amigos: Thiago Lusvardi, Monique Sacardo Ferreira, Angela Paseti Higa, Letícia Higashi e Mario Foco.

Ao José Anderson Sobrinho pelos momentos felizes.

À toda minha família por compreender a minha ausência, especialmente minha mãe Neuza e meus dois pais, Lucio de Oliveira Barbosa e Sidnei Pardal Zanoni.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho tão gratificante.

Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor.

(Fernando Pessoa, Ele mesmo)

Resumo

BARBOSA, I. M. **Degradação de Abamectina por Processos Oxidativos Avançados**. 2012. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

A abamectina é uma avermectina amplamente utilizada como antiparasitário na pecuária. Os processos selecionados para degradação do fármaco veterinário foram fotólise (UV), peroxidação (H_2O_2), peroxidação assistida por luz ultravioleta (UV/ H_2O_2), reagente de Fenton e foto-Fenton. A concentração inicial de abamectina foi de $500 \mu g L^{-1}$ e cada ensaio teve duração de 600 segundos. Utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (15 W, $\lambda_{max} = 254 \text{ nm}$). A concentração de H_2O_2 variou entre 0,25 e 10,0 $mmol L^{-1}$ para os ensaios de H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton, e de Fe(II) entre 0,25 e 1,0 $mmol L^{-1}$ para os ensaios de Fenton e foto-Fenton. A interferência das concentrações de Fe(II) e H_2O_2 nos processos Fenton e foto-Fenton foram avaliadas. A eficiência de degradação por H_2O_2 foi inferior a 10%. Nos ensaios com UV/ H_2O_2 e UV as degradações foram superiores a 90%. Para Fenton obteve-se 94% de degradação para as concentrações de 0,25 $mmol L^{-1}$ de Fe(II) e 1,0 $mmol L^{-1}$ de H_2O_2 . Houve aumento significativo na taxa de degradação pelo processo foto-Fenton em relação ao reagente de Fenton, sendo alcançadas degradações superiores a 90% nos primeiros 60 segundos de ensaio. A maior taxa de degradação por foto-Fenton foi verificada com 0,25 $mmol L^{-1}$ de Fe(II) e 1,0 $mmol L^{-1}$ de H_2O_2 . Os ensaios de toxicidade para *Daphnia similis* mostraram que houve redução da toxicidade das soluções submetidas aos processos de degradação.

Palavras Chave: Fármaco veterinário, Toxicidade, *Daphnia similis*, UV, H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton.

Abstract

BARBOSA, I. M. **Degradação de Abamectina por Processos Oxidativos Avançados**. 2012. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

Abamectin is widely used as a pest control in livestock. Photolysis (UV), peroxidation (H_2O_2), peroxidation assisted by ultraviolet light (UV/ H_2O_2), Fenton's reagent and photo-Fenton were selected for the degradation of this veterinary drug. The initial concentration of abamectin was $500 \mu\text{g L}^{-1}$ and each test was carried out during 600 seconds. It was used a low pressure mercury vapor lamp (15 W, $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$). The concentration of H_2O_2 varied between 0.25 and 10.0 mmol L^{-1} for peroxidation, UV/ H_2O_2 , Fenton and photo-Fenton tests, and Fe(II) between 0.25 and 1.0 mmol L^{-1} for Fenton and photo-Fenton assays. The interference of Fe(II) and H_2O_2 concentrations in the Fenton and photo-Fenton processes was evaluated. The efficiency of degradation by H_2O_2 was less than 10%. In UV and UV/ H_2O_2 assays, the degradations were higher than 90%. For Fenton, it was obtained 94% of degradation using 0.25 mmol L^{-1} of Fe(II) and 1.0 mmol L^{-1} of H_2O_2 . A significant increase in the degradation rate was verified with the introduction of UV light to the Fenton's reagent. The highest degradation rate by photo-Fenton was found using 0.25 mmol L^{-1} of Fe(II) and 1.0 mmol L^{-1} of H_2O_2 . Using *Daphnia similis* as organism test, it was verified that there was a toxicity reduction of the samples submitted to the degradation processes, when compared with the initial abamectin solutions.

Keywords: Veterinary drug, Toxicity, *Daphnia similis*, UV, H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton and photo-Fenton.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1: Molécula de avermectina.	23
Figura 3.2: Abamectina (Avermectina B _{1a} e Avermectina B _{1b}).	24
Figura 4.1: Foto e esquema do reator utilizado para os testes de degradação.....	38
Figura 4.2: Sistema de extração em fase sólida. (1 – Bomba de vácuo; 2 – coletor; 3 – cartuchos; 4 – recipientes com amostras e 5 – recipiente de proteção para a bomba)	40
Figura 5.1: Curva analítica, com linha de tendência, para abamectina. (Concentrações de abamectina variando de 0,625 a 37,5 mg L ⁻¹).	51
Figura 5.2: Cromatograma típico da abamectina.	52
Figura 5.3: Degradação de abamectina por (a) UV, (b) H ₂ O ₂ [5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂], (c) UV/H ₂ O ₂ [5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂], (d) Fenton [1,0 mmol L ⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂] e (e) foto-Fenton [1,0 mmol L ⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂]. [abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	54
Figura 5.4: Varreduras espectrofotométricas na região UV durante degradação de abamectina por A – fotólise; B – H ₂ O ₂ [5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂]; C – UV/H ₂ O ₂ [5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂]; D – Fenton [1,0 mmol L ⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂] e E – foto-Fenton [1,0 mmol L ⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂].	57
Figura 5.5: Degradação de abamectina empregando diferentes concentrações de H ₂ O ₂ . [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	60
Figura 5.6: Monitoramento de H ₂ O ₂ residual durante a degradação de abamectina. [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	60
Figura 5.7: Degradação de abamectina por UV/H ₂ O ₂ . [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹ ...	61

Figura 5.8: Monitoramento de H ₂ O ₂ residual durante a degradação por UV/H ₂ O ₂ . [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	62
Figura 5.9: Degradação de abamectina por Fenton. [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	64
Figura 5.10: Monitoramento de H ₂ O ₂ residual durante a degradação de abamectina por Fenton. [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	66
Figura 5.11: Influência de Fe(II) na degradação de abamectina por Fenton. [abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	67
Figura 5.12: Influência de H ₂ O ₂ na degradação de abamectina por Fenton. [abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	68
Figura 5.13: Degradação de abamectina por foto-Fenton. [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	71
Figura 5.14: Monitoramento de H ₂ O ₂ residual durante a degradação por foto-Fenton. [Abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	72
Figura 5.15: Influência de Fe(II) na degradação de abamectina por foto-Fenton. [abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	73
Figura 5.16: Influência de H ₂ O ₂ na degradação de abamectina por foto-Fenton. [abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹	75
Figura 5.17: Redução de toxicidade para <i>Daphnia similis</i> durante diversos processos de degradação: UV (λ _{max} = 254 nm), UV/H ₂ O ₂ (λ _{max} = 254 nm, [H ₂ O ₂] = 5,0 mmol L ⁻¹), Fenton (1,0 mmol L ⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂) e foto-Fenton (1,0 mmol L ⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂)	81

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 3.1: Relatos da degradação de compostos orgânicos por Fenton.	34
Tabela 5.1: Recuperação de abamectina após a EFS e detecção por CLAE/UV.	53
Tabela 5.2: Comparação da redução de toxicidade para <i>Daphnia similis</i> durante a degradação por UV e UV/H ₂ O ₂ ([abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹).....	78
Tabela 5.3: Comparação da redução de toxicidade para <i>Daphnia similis</i> durante a degradação por Fenton ([abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹).....	79
Tabela 5.4: Comparação da redução de toxicidade para <i>Daphnia similis</i> durante a degradação por foto-Fenton ([abamectina] _{inicial} = 500 µg L ⁻¹)	80

Lista de abreviaturas e símbolos

POA – Processos oxidativos avançados

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila

$\cdot\text{OH}_2$ – Radical hidroperoxila

UV – Radiação ultravioleta

UV/H₂O₂ – Peroxidação assistida por luz UV

R \cdot - Radical orgânico

CLAE/UV – Cromatografia a líquido de alta eficiência, com detector UV

HPLC – High performance liquid chromatography

D – Dose de radiação UV (W s cm⁻²)

I – Intensidade de radiação UV (W cm⁻²)

t – Tempo de exposição

k – Fator de retenção

α – Fator de separação

R_s – Resolução

N – Número de pratos

TF – Fator de alargamento

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

EFS – Extração em fase sólida

h ν – Radiação UV

CE(I)50 – Concentração efetiva inicial para causar dano a 50 % da população de organismos expostos a um agente tóxico

CE50 – Concentração efetiva para causar dano a 50 % da população de organismos expostos a um agente tóxico

DL50 – Dose letal para 50 % da população de organismos expostos ao agente tóxico

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas e símbolos.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Mercado farmacêutico veterinário no brasil	21
3.2 Avermectinas	22
3.2.1 Abamectina.....	23
3.3 Presença no ambiente	25
3.4 Toxicidade.....	26
3.5 Processos físico e oxidativo	29
3.5.1 UV	29
3.5.2 Peroxidação.....	31
3.6 Processos oxidativos avançados	32
3.6.1 UV/H ₂ O ₂	32
3.6.2 Fenton.....	33
3.6.3 Foto-Fenton	35

4	MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1	Caracterização do reator.....	37
4.2	Preparo das soluções estoque e de trabalho.....	39
4.3	Extração em fase sólida.....	39
4.4	Validação do método cromatográfico.....	41
4.5	Condições cromatográficas.....	42
4.6	Varreduras de espectrofotometria UV-visível.....	44
4.7	Ensaio de degradação	44
4.7.1	Concentrações utilizadas nos processos de degradação	44
4.7.2	Teste de adsorção	45
4.8	Determinação do peróxido de hidrogênio residual.....	46
4.9	Ensaio de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	46
	Etapa 1: requisitos de cultivo	47
	Etapa 2: obtenção de organismos neonatos.....	47
	Etapa 3: ensaio preliminar	47
	Etapa 4: determinação da CE(l)50 de abamectina.....	48
	Etapa 5: controle.....	48
	Etapa 6: ensaios de toxicidade durante os processos de degradação	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Validação do método cromatográfico.....	50
5.2	Extração em fase sólida.....	52
5.3	Degradação de abamectina	53

5.3.1 Espectrometria UV-Visível	56
5.3.2 Peroxidação	59
5.3.3 Peroxidação Assistida por Luz UV	61
5.3.4 Reagente de Fenton	63
5.3.4.1 Influência da concentração de Fe(II) no processo Fenton	66
5.3.4.2 Influência da concentração de H ₂ O ₂ no processo Fenton	68
5.3.5 Foto-Fenton	71
5.3.5.1 Influência da concentração de Fe(II) no processo foto-Fenton	73
5.3.5.2 Influência da concentração de H ₂ O ₂ no processo foto-Fenton	74
6.4 Monitoramento da redução de toxicidade durante os processos de degradação utilizando <i>Daphnia similis</i>	76
6 CONCLUSÕES	83
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 INTRODUÇÃO

Alguns tipos de agrotóxicos e fármacos veterinários, ao permanecerem no ambiente ou atingirem o meio aquático, oferecem riscos para espécies animais por sua toxicidade, possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar e por seus efeitos ecotoxicológicos ainda pouco conhecidos em longo prazo.

A presença de medicamentos veterinários em ambientes aquáticos tem gerado muita preocupação na comunidade científica, principalmente em países da Europa (JONES *et al.*, 2004).

A grande preocupação ambiental não é necessariamente o volume de produção de um fármaco, mas sua persistência no ambiente e a toxicidade a ecossistemas. Ressalta-se ainda, que a concentração dessas substâncias não diminui ao longo do tempo, uma vez que são continuamente introduzidas no ambiente e a remoção pelos processos naturais é compensada pela contínua reintrodução.

A partir da década de 1980, as avermectinas começaram a ser utilizadas como anti-helmínticos e atualmente estão entre as principais drogas para o controle de endo e ectoparasitas em animais (STEEL, 1993), sendo largamente utilizadas em bovinos, suínos, equinos e ovinos para o tratamento de um amplo espectro de doenças parasitárias (SEELANAN *et al.*, 2006).

Dentre as avermectinas, encontra-se a abamectina, utilizada na medicina veterinária como antiparasitário, e na agricultura como inseticida (LANKAS *et al.*, 1989).

De acordo com o critério estabelecido pela Comunidade Européia, a abamectina é suspeita de provocar efeitos adversos no ambiente aquático, devido à sua alta toxicidade aos organismos que nele vivem como peixes e microcrustáceos, mesmo quando presente em baixas concentrações (TISLER e ERZEN, 2006).

Os produtos farmacêuticos veterinários e agrotóxicos podem entrar no ambiente a partir de resíduos animais e escoamento de chuvas, agindo como poluentes de fontes difusas. Também podem causar contaminação na forma de poluição pontual, devido ao descarte de efluente das indústrias produtoras e/ou por meio do descarte inadequado da água resultante da lavagem de embalagens de agrotóxicos contendo resíduos dos princípios ativos.

A relação entre o uso de produtos veterinários e a presença de seus resíduos no ambiente tem sido investigada por diversos autores, como Sammartino *et al.* (2008), Ternes *et al.* (2003) e Daughton e Ternes (1999).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser indicados para o tratamento de resíduos líquidos e águas superficiais contendo compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade. Os POA são tecnologias eficientes na degradação e remoção de compostos orgânicos, sendo frequentemente empregados para degradar substâncias orgânicas recalcitrantes e, muitas vezes, em baixas concentrações, permitindo a mineralização de poluentes a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos e/ou sua transformação em produtos menos complexos.

Os POA são baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie altamente oxidante e não seletiva. Para tal, pode-se utilizar uma combinação de agentes oxidantes (H_2O_2), irradiação (UV) e catalisadores (íons metálicos). Como exemplos de POA têm-se: peroxidação assistida por luz UV (UV/ H_2O_2), reativo de Fenton e foto-Fenton, dentre outros.

Diversos autores (KIM *et al.*, 2009; YUANG *et al.*, 2009; VOGNA *et al.*, 2004; ANDREOZZI *et al.*, 2003 e GHALY *et al.*, 2001) verificaram bons resultados de

degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e muitas outras substâncias orgânicas como fármacos e estrogênios por POA. Os POA têm mostrado aplicações viáveis e bastante eficientes para os casos em que não é possível solucionar os problemas de tratamento de compostos orgânicos com aplicação de processos biológicos.

Sendo assim, ainda que diversos trabalhos com aplicação de POA estejam sendo realizados, ainda existe uma carência grande de estudos sobre o comportamento de cada POA para cada situação ou composto abordado, por essa razão, o presente estudo se faz tão relevante.

2 OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo geral a degradação de abamectina, em solução aquosa, pelos processos fotolítico (UV), oxidativo (H_2O_2) e oxidativos avançados (UV/ H_2O_2 , reagente de Fenton e foto-Fenton).

Como objetivos específicos têm-se:

- ✓ Desenvolver e validar metodologias analíticas para a determinação da substância de interesse em soluções aquosas, usando a cromatografia a líquido de alta eficiência com detector UV;
- ✓ Avaliar a eficácia de cada um dos processos utilizados para degradação de abamectina em soluções aquosas;
- ✓ Investigar as influências das concentrações de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso (Fe(II)) na degradação da abamectina;
- ✓ Verificar a toxicidade das soluções de abamectina, no decorrer das degradações, utilizando o organismo *Daphnia similis*;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mercado farmacêutico veterinário no Brasil

O principal segmento da indústria farmacêutica veterinária é a bovinocultura, representando mais de 56% do faturamento total anual (RANGEL, 2008). Um volume muito elevado de medicamentos é produzido anualmente e utilizado na medicina veterinária.

O faturamento do mercado veterinário brasileiro obteve um crescimento de 139,27% no período entre 2004 a 2008 (SINDAN, 2011).

Em 2004, o Brasil manteve sua posição de maior rebanho comercial de bovinos do mundo, atingindo um efetivo de 204,512 milhões de animais, o que representou aumento de 4,58% em relação ao ano anterior (IBGE, 2011).

Com o aumento do rebanho bovino, houve também um aumento na produção e consumo de fármacos veterinários. O segmento de antiparasitários é dividido em três classes terapêuticas: ectoparasiticidas – inclui os produtos de contato para combate de artrópodes parasitas, endoparasiticidas – abrange os produtos comercializados para controle de parasitas internos e os endectocidas – produtos formulados com lactonas macrocíclicas, utilizados para controle de endoparasitas e ectoparasitas (RANGEL, 2008).

Os endectocidas apresentaram um crescimento notável de 48,88%, entre os anos de 2002 e 2006, representando quase o dobro do crescimento da classe total de antiparasitários (SINDAN, 2011).

As avermectinas estão entre as principais drogas utilizadas para o controle de endo e ectoparasitas em animais de produção e a grande conquista dessa classe de composto pelo mercado consumidor se deve, em especial, ao seu amplo espectro de ação (DANAHER *et al.*, 2006).

3.2 Avermectinas

As avermectinas são pertencentes a um grupo de lactonas macrocíclicas, são produzidas pela atividade de fermentação de um Actinomyceeto, o *Streptomyces avermitilis*, uma bactéria de ocorrência natural no solo (SEELANAN *et al.*, 2006).

As avermectinas possuem atividade anti-helmíntica, inseticida e acaricida, são amplamente utilizadas em bovinos, suínos, equinos e ovinos para o tratamento de doenças parasitárias e como acaricida no setor agrícola.

Na Figura 3.1 pode ser observada uma molécula de avermectina, com os principais átomos de carbono numerados para identificação.

As avermectinas podem ser dos tipos: A_{1a}; A_{1b}; A_{2a}; A_{2b}; B_{1a}; B_{1b}; B_{2a} e B_{2b} (SEELANAN *et al.*, 2006).

Sendo:

- ✓ Série A: um grupo metoxila em C5 (CH₃)
- ✓ Série B um grupo hidroxila em C5 (OH)
- ✓ Série 1: dupla ligação entre C22 e C23 (-CH=CH-)

- ✓ Série 2: uma ligação simples com o grupo hidroxila em C23 (-CH₂-CHOH-)
- ✓ Série a: tem um grupo sec-butil em C25 (C₂H₅)
- ✓ Série b: possui um substituinte isopropil em C25 (CH₃)

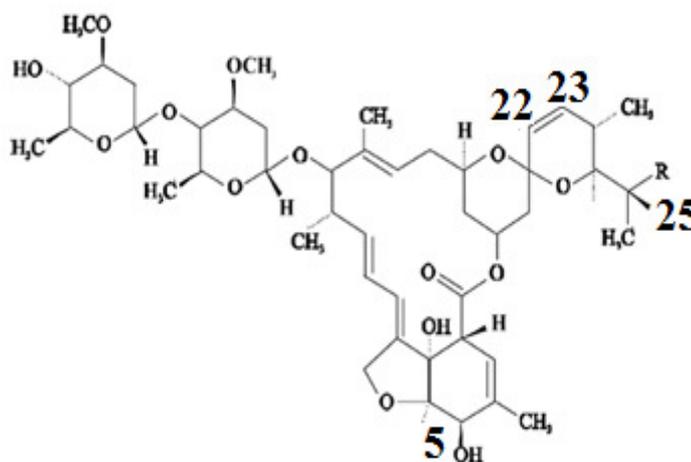


Figura 3.1: Molécula de avermectina.

3.2.1 Abamectina

A abamectina, uma avermectina, é formada por uma mistura de avermectina B_{1a} (pelo menos 80%) e avermectina B_{1b} (não mais de 20%). Os dois homólogos, B_{1a} e B_{1b}, são muito semelhantes quanto às propriedades biológicas e toxicológicas, formando um composto com alta massa molar, o qual apresenta baixa solubilidade em água e é solúvel em solventes orgânicos (BORGES *et al.*, 2008). A estrutura química da abamectina pode ser vista na Figura 3.2.

A alta atividade antiparasitária da abamectina deve-se à propriedade que o fármaco possui de atravessar a barreira hematoencefálica para atuar no sistema nervoso, causando a paralisia de nematódeos e artrópodes (SOUZA *et al.*, 2003).

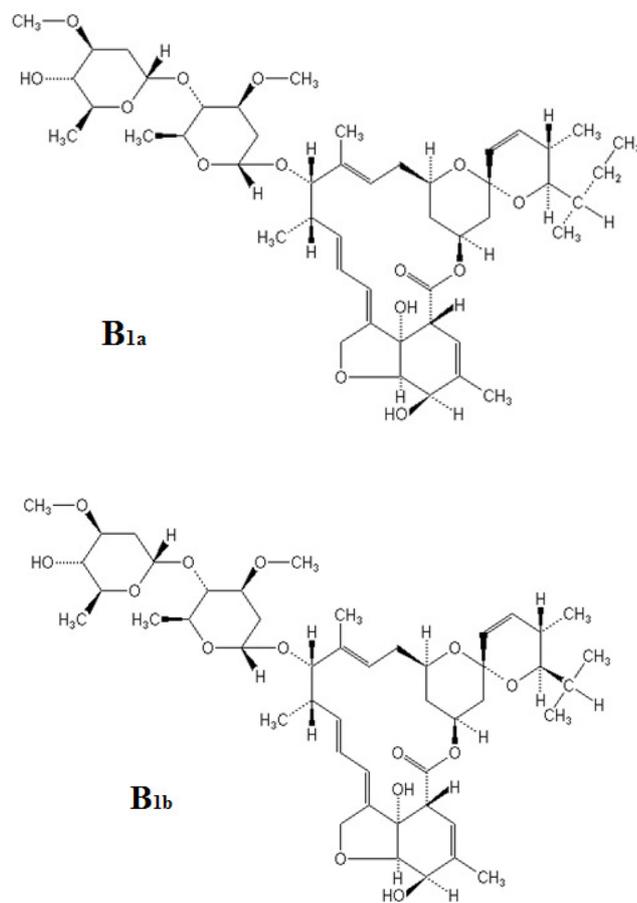


Figura 3.2: Abamectina (Avermectina B_{1a} e Avermectina B_{1b}).

A abamectina age nos neuroreceptores de glutamato. Ao se ligar a estes receptores, produz um aumento na permeabilidade dos íons cloreto, o que origina uma hiperpolarização da membrana celular, abrindo os canais de cloreto controlados pelo ácido-gamaaminobutírico (GABA). O aumento do fluxo de íons cloreto nas sinapses nervosas em vermes e no sistema neuromuscular em artrópodes resulta na paralisia, levando à morte dos mesmos (IKEDA e OMURA, 1997 e SHOOP, 1995). A dose de abamectina administrada em bovinos está entre 200 e 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (SANTOS *et al.*, 2003 e DANAHER *et al.*, 2006).

3.3 Presença no ambiente

O uso de fármacos veterinários não garante total assimilação dos mesmos: ou seja, uma parte do fármaco administrado é excretada pelo rebanho bovino. Assim, é possível que o residual presente no ambiente afete também as espécies não-alvo, uma vez que os fármacos não são completamente seletivos (SOYUNCU *et al.*, 2007; HERNANDO *et al.*, 2006; SEIXAS *et al.*, 2006; TISLER e ERZEN, 2006 e CHUNG *et al.*, 1999) e seus maiores destinos são águas superficiais e solos. De acordo com Tisler e Erzen (2006), na maioria dos casos, até 98% das avermectinas aplicadas no rebanho são excretadas pelas fezes, inalterada ou na forma de metabólitos ativos.

O escoamento de chuvas em pastos e os possíveis descartes pontuais, como efluentes industriais (FALLMANN *et al.*, 2009), são as principais fontes de carreamento dos fármacos veterinários para águas superficiais e subterrâneas. Assim, a presença de fármacos em corpos d'água varia, afetando ecossistemas e a saúde humana (KIM *et al.*, 2008), uma vez que muitos fármacos resistem aos processos convencionais de tratamento de água e podem ser encontrados em águas potáveis, ainda que em baixas concentrações (CATALKAYA e KARGI, 2009).

Em termos de periculosidade, os fármacos possuem uma série de agravantes: 1) muitos são persistentes, assim como seus produtos de degradação; 2) são introduzidos continuamente no ambiente e 3) embora as concentrações de alguns fármacos sejam baixas, as suas combinações podem resultar em efeitos sinérgicos (REIS FILHO *et al.*, 2007).

Kolpin *et al.* (2002) identificaram a ocorrência de fármacos em águas ao longo de 139 riachos dos EUA. A ocorrência de fármacos no ambiente tem sido investigada nos EUA, Canadá e alguns países da Europa. Os autores Krogh *et al.* (2008) investigaram a presença de avermectinas em águas, sedimentos e solos e Tisler e Erzen (2006) abordaram a presença de abamectina em água.

No Brasil, não existem trabalhos que avaliem a ocorrência de fármacos veterinários em matrizes ambientais, embora o país esteja entre os maiores produtores mundiais de gado para consumo humano (IBGE, 2011 e SINDAN, 2011).

3.4 Toxicidade

Segundo estudo realizado por Milhorne *et al.* (2009) sobre aplicação de modelos matemáticos para inferir o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos, a abamectina foi considerada extremamente tóxica.

Soyuncu *et al.* (2007) e Chung *et al.* (1999) relataram casos de intoxicação humana de abamectina por ingestão, apresentando, como quadro clínico, sintomas ligados ao sistema nervoso central, tais como, falta de coordenação motora, tremores, letargia, excitação, midríase, estado mental alterado e vômito.

As manifestações tóxicas da abamectina em seres humanos não são bem definidas; no entanto, um estudo realizado com administração via oral de abamectina em 18 pacientes mostrou uma correlação significativa entre a dose ingerida de abamectina e a gravidade clínica apresentada. Houve envenenamento assintomático e leve para a dose média ingerida de $23,0 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto a dose para pacientes gravemente intoxicados foi de $100,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (CHUNG *et al.*, 1999).

Em bovinos, a abamectina administrada por via subcutânea na dose de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ foi responsável por sinais de intoxicação. Quando empregadas doses de $2,0$ a $8,0 \text{ mg kg}^{-1}$, foram observados sinais mais sérios de intoxicação, como ataxia, decúbito, coma e morte (SEAMAN *et al.*, 1987). Nos rótulos dos produtos formulados com abamectina, existe um alerta contra o uso da droga em bezerros com idade inferior a quatro meses devido à alta toxicidade do fármaco para os mesmos (SHOOP e SOLL, 2002 e LANKAS e GORDON, 1989).

Quando eliminadas pelo rebanho, as avermectinas ligadas fortemente às fezes e com persistência prolongada no solo podem afetar, por exemplo, os microorganismos envolvidos na decomposição dos referidos resíduos (KOLAR *et al.*, 2008). Segundo Hernando *et al.* (2006) e Tisler e Erzen (2006), as avermectinas mostram interferência na reprodução e sobrevivência de organismos aquáticos, e terrestres não-alvo, como o microcrustáceo do gênero *Daphnia* e minhocas, respectivamente, os quais têm papéis importantes na cadeia alimentar.

Em testes de toxicidade abordados por Rangel (2008), a abamectina mostrou-se mais tóxica que a ivermectina para ratos: DL50 entre 14 - 24 mg kg⁻¹ para abamectina e entre 25 - 40 mg kg⁻¹, para ivermectina.

Apesar da baixa toxicidade aos mamíferos, a abamectina é altamente tóxica para abelhas e organismos aquáticos (RANGEL, 2008). O microcrustáceo *Daphnia* spp, conhecido popularmente como “pulga d’água”, são os organismos de água doce mais sensível às avermectinas (JENCIC *et al.*, 2006). Em estudos realizados por Erzen *et al.* (2005), verificou-se que a abamectina tem menor toxicidade que a ivermectina para *Daphnia magna*, sendo CE (l)50 igual a 0,34 µg L⁻¹ e 0,025 µg L⁻¹, respectivamente.

Existem diversos processos utilizados para a degradação de compostos orgânicos em matrizes aquosas, como os processos físicos, oxidativos e oxidativos avançados, os quais podem resultar em gás carbônico, água, íons inorgânicos e subprodutos de degradação. Os subprodutos originados da degradação de fármacos podem ser tão, ou mais tóxicos que a substância a ser degradada inicialmente (VOGNA *et al.*, 2004). Sendo assim, os testes de toxicidade antes, durante e após a degradação de fármacos são extremamente importantes.

Para avaliar os efeitos imediatos de uma substância tóxica, sugere-se o ensaio de toxicidade aguda, definido como aquele que avalia os efeitos severos e rápidos sofridos pelos organismos expostos ao agente de interesse, em um curto período de tempo, geralmente, de um a quatro dias, dependendo do tempo médio de vida ou de

duplicação do organismo-teste. Devido à facilidade de execução, curta duração e baixo custo, os ensaios de toxicidade aguda foram os primeiros a serem desenvolvidos e, portanto, constituem a base dos dados ecotoxicológicos (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Os ensaios de toxicidade consistem na exposição de organismos vivos a diferentes concentrações do agente interferente, sob condições controladas e específicas. Os efeitos observados no teste podem estar baseados na mortalidade ou efeitos adversos relacionados ao comportamento ou metabolismo. A sensibilidade na detecção da toxicidade de uma amostra depende do organismo teste e do sistema empregado.

Nos ensaios de toxicidade aguda, usualmente, os critérios de avaliação são a mortalidade ou a imobilidade dos organismos teste. Em geral, observam-se mortalidade para peixes e imobilidade para invertebrados. Esses critérios são utilizados por serem facilmente determinados e terem significado biológico e ecológico para o ambiente (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

As espécies do gênero *Daphnia*, do filo Crustacea, da ordem Cladocera, têm grande participação na comunidade zooplanctônica e têm sido amplamente estudadas e caracterizadas, no intuito de avaliar a toxicidade de diversas substâncias lançadas na natureza. Diversos autores já relataram os efeitos tóxicos das avermectinas para alguns dos microcrustáceos do gênero *Daphnia* (BOONSTRA *et al.*, 2011; HOLMSTRUP *et al.*, 2010; SCHWEITZER *et al.*, 2010; PITTERNA *et al.*, 2009; GARRIC *et al.*, 2007; SANDERSON *et al.*, 2007; TISLER e ERZEN, 2006; HERNANDO *et al.*, 2006; JENCIC *et al.*, 2006; ERZEN *et al.*, 2005; BREWER *et al.*, 2004; HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998).

Os organismos pertencentes ao gênero *Daphnia* possuem grande sensibilidade a um amplo número de contaminantes, possuem grande importância na cadeia alimentar aquática, são facilmente cultivados em laboratório e a reprodução se dá, em

condições normais, por partenogênese, o que permite a realização dos ensaios com populações geneticamente iguais, o que implica em sensibilidade, teoricamente, constante (BURATINI *et al.*, 2004).

Os resultados de ensaios de toxicidade aguda podem ser expressos em CE(I)50, a concentração nominal do composto potencialmente tóxico no início do ensaio, que causa efeito adverso para 50% dos organismos expostos à amostra em um intervalo de tempo pré-estabelecido. Desta forma, a toxicidade é inversamente proporcional ao valor de CE(I)50, ou seja, quanto menor o valor da CE(I)50, mais tóxico é o composto ou a amostra avaliada.

Atualmente, com o objetivo de avaliar a toxicidade aguda de substâncias, *D. magna* vem sendo largamente utilizada em ensaios toxicológicos em vários países. No Brasil, embora *D. similis* não seja uma espécie nativa, vem sendo, juntamente com *D. magna*, as espécies mais estudadas e utilizadas para ensaios de avaliação da toxicidade aguda.

3.5 Processos físico e oxidativo

3.5.1 UV

Diversos estudos sobre a degradação de poluentes orgânicos com tratamento por radiação UV vêm sendo conduzidos. Kim *et al.* (2009) avaliaram a aplicação de UV no tratamento de efluente secundário de tratamento biológico de esgoto fortificado com fármacos como atenolol, azitromicina, carbamazepina, diclofenaco, eritromicina, cetoprofeno e tetraciclina, dentre outros, obtendo eficiência de degradação por volta de 90%. Escalada *et al.* (2008) verificaram que a abamectina é facilmente fotolisada sob radiação UV-C.

Considerando o espectro eletromagnético, a radiação UV está situada entre os comprimentos de onda de 100 a 400 nm, entre as faixas de raios-X e espectro visível. A divisão de radiação UV pode ser classificada como UV-Vácuo (100 a 200 nm), UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-A (315 a 400 nm) (EPA, 1999).

A radiação UV pode ser emitida por lâmpadas, as quais podem ser de baixa, média ou de alta pressão. As lâmpadas de baixa pressão emitem energia máxima em comprimento de onda de 253,7 nm (EPA, 1999).

A dosagem de radiação UV é calculada como:

$$D = I \times t \quad (3.1)$$

Sendo,

D = Dose de UV, mW s cm⁻² ou mJ cm⁻²

I = intensidade, mW cm⁻²

t = tempo de exposição, s

Os processos de degradação de compostos, mediados por luz UV, não são adequados para serem aplicados em misturas de substâncias de elevada absorvidade ou com altos teores de sólidos em suspensão, pois a eficiência quântica diminui pela perda de luz, por dispersão e/ou absorção competitiva (HUANG *et al.*, 1993).

Geralmente, a fotólise direta com radiação ultravioleta tem uma eficiência mais baixa, e por isso, pode atuar de forma conjunta com oxidantes como peróxido de hidrogênio (EPA, 1999).

3.5.2 Peroxidação

O comércio de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) teve início em 1800 e, desde então, a produção mundial aumenta a cada ano. Acredita-se que o H_2O_2 , na forma isolada ou, principalmente combinada, seja um dos reagentes mais empregados em diversas áreas de interesse (MATTOS *et al.*, 2003).

Listando-se o potencial de oxirredução de oxidantes em água, tem-se que os oxidantes mais poderosos, ou seja, com os maiores potenciais padrão de redução (V) são: flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido de cloro (1,5) e cloro (1,4) (MATTOS *et al.*, 2003).

Uma solução de H_2O_2 é transparente e tem odor característico. O peróxido de hidrogênio não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é, geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v) (MATTOS *et al.*, 2003).

O tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais empregando-se H_2O_2 é uma prática comum em países desenvolvidos, pois o peróxido de hidrogênio, em contraste com muitos outros oxidantes, não introduz no sistema substâncias adicionais que possam formar subprodutos tóxicos, a não ser a água. O seu excesso pode ser facilmente decomposto em água e oxigênio (MATTOS *et al.*, 2003).

O uso de H_2O_2 na oxidação de compostos em efluentes apresenta algumas vantagens como: capacidade de oxidar diretamente compostos orgânicos, solubilidade em água, estabilidade térmica e inexistência de problemas de transferência de massa. No entanto, possui algumas desvantagens, pois a taxa de oxidação química do poluente é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema (LEGRINI *et al.*, 1993; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

3.6 Processos oxidativos avançados

3.6.1 UV/H₂O₂

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta é, geralmente, mais eficiente do que o uso de cada um separadamente devido à maior produção de radicais hidroxila (JARDIM e TEIXEIRA, 2004). Segundo Huang *et al.* (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ por UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois •OH para cada molécula de H₂O₂ (Equação 3.2).



A absorção máxima do H₂O₂ é no comprimento de onda igual a 220 nm. As lâmpadas geralmente empregadas no tratamento de águas e efluentes emitem radiação no comprimento de 254 nm; portanto, para compensar, é necessário aplicar uma maior concentração de H₂O₂ que o calculado estequiometricamente. Porém, o excesso de H₂O₂ e altas concentrações de •OH, conduzem a reações competitivas que produzem um efeito inibidor para a degradação (DEZOTTI, 2008).

Diversos autores encontraram bons resultados para a degradação de compostos orgânicos por UV/H₂O₂. Hu *et al.* (2008) degradaram éter metil terc-butílico (MTBE), um aditivo utilizado na gasolina para reduzir as concentrações de monóxido de carbono na atmosfera, a concentração inicial de 1 mmol L⁻¹ e encontraram 98% de degradação após 60 minutos de reação. Andreozzi *et al.* (2003) degradaram paracetamol, em concentração inicial de 10 mmol L⁻¹ e obtiveram eficiência de 40%. Elkanzi e Kheng (2000) degradaram 90% de isopireno, em 120 minutos, sob dose de 2.250 μW cm⁻².

Os autores Kim *et al.* (2009) avaliaram a degradação de mais de 30 compostos orgânicos, variando entre fármacos e produtos de cuidados pessoais e relataram 90% de degradação para fármacos como diclofenaco, propranolol, tetraciclina, carbamazepina e outros após 30 minutos de reação sob uma dose de radiação de 691 mJ cm^{-2} . Verificaram também que, para degradar 90% de sulfadimizina, foi necessário uma dose de radiação UV de 1.584 mJ cm^{-2} , enquanto que utilizando UV/H₂O₂, foi necessária uma dose de radiação de 358 mJ cm^{-2} para atingir a mesma degradação. Esses relatos confirmam o efeito sinérgico encontrado na combinação entre UV e H₂O₂.

Dessa forma, a peroxidação assistida por radiação UV tem se mostrado eficiente para a degradação de baixas concentrações de compostos orgânicos presentes em matrizes aquosas.

3.6.2 Fenton

Em 1894, H. J. H. Fenton divulgou que o íon ferroso, juntamente com o peróxido de hidrogênio, promoveu uma forte oxidação do ácido tartárico. Nesse trabalho foi mostrado que a combinação do H₂O₂ e um sal de ferro (II), “reagente de Fenton”, em pH baixo, é um oxidante eficiente para uma ampla variedade de substratos (FENTON, 1894).

O reagente de Fenton foi descoberto há cerca de 100 anos, mas o início de sua aplicação na destruição de compostos orgânicos tóxicos ocorreu a partir de 1970 (HUANG *et al.*, 1993). Diversos autores vêm aplicando o reativo Fenton para o tratamento de águas superficiais e subterrâneas para degradação de compostos orgânicos, obtendo excelentes resultados.

Na Tabela 3.1 encontra-se um resumo de alguns relatos na literatura sobre degradação de compostos orgânicos por Fenton e as principais condições em que as degradações ocorreram.

Tabela 3.1: Relatos da degradação de compostos orgânicos por Fenton.

Autores	Composto orgânico degradado	Fe(II):H₂O₂	Tempo de reação	Parâmetro	Eficiência (%)
Fan <i>et al.</i> (2011)	Paration (20 mg L ⁻¹)	1:3	10 min	C/C ₀	50
Badawy <i>et al.</i> (2009)	Efluente de indústria farmacêutica (4.679,4 mg L ⁻¹)	1:50	1:30 h	COT	61,8
Shemer <i>et al.</i> (2006)	Metronidazol (6 µmol L ⁻¹)	1:2,5	5 min	C/C ₀	80
Tekin <i>et al.</i> (2006)	Mistura de fármacos (900 mg L ⁻¹)	1:150	8 h	COD	52
Kavitha e Palanivelu (2005)	Cresóis (1,85 mmol L ⁻¹)	1:32	120 min	COD	60
Xu <i>et al.</i> (2004)	Solução com 20 corantes (150 mg L ⁻¹)	1:10	120 min	COT	20
Chan e Chu (2003)	Atrazina (0,1 mmol L ⁻¹)	1:3	10 min	C/C ₀	20
Rivas <i>et al.</i> (2001)	Ácido Benzoico (0,01 mmol L ⁻¹)	1:400	20 min	C/C ₀	99

O reativo de Fenton, um processo relativamente simples, é realizado com uma mistura de H₂O₂ e íons de Fe(II) que catalisam a reação. Essa combinação, em meio ácido, pH ao redor de 3,5, resulta na formação de radicais altamente oxidantes. Os radicais [•]OH formados são responsáveis pela oxidação das substâncias orgânicas (DEZOTTI, 2008). Na Equação 3.3 tem-se a reação de Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007):



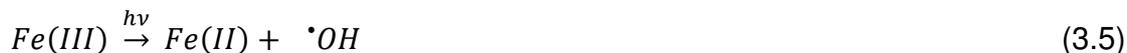
A principal vantagem do uso do reagente de Fenton é a possível transformação completa dos contaminantes em compostos inofensivos, como CO₂, água e sais inorgânicos, ou seja, a mineralização. A reação de Fenton causa a dissociação do oxidante e a formação de radical hidroxila, altamente reativo, o qual ataca e destrói os poluentes orgânicos.

3.6.3 Foto-Fenton

Um aumento na mineralização das substâncias orgânicas pelo processo de Fenton pode ser alcançado com a combinação das reações de Fe(II)/Fe(III)/H₂O₂ com radiação UV, processo conhecido como foto-Fenton (DEZOTTI, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2007; JARDIM e TEIXEIRA, 2004).

O aumento na eficiência de degradação no processo foto-Fenton pode ser atribuído à regeneração do Fe(II) durante a fotólise dos hidróxidos de Fe(III) presentes no meio reacional (Equação 3.4), pela fotólise do H₂O₂ (Equação 3.2) e por reações fotoquímicas de complexos formados com Fe(III) e intermediários da degradação (Equações 3.5 e 3.6) (DEZOTTI, 2008).





A Equação 3.7 é a equação geral do processo de foto-Fenton.



Essa tecnologia tem sido bastante utilizada para tratamento de efluentes industriais, solos contaminados, lixiviado de aterro sanitário, compostos nitroaromáticos, fenóis policlorados e herbicidas como 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4,5-triclorofenoxiacético, conhecido como agente laranja ou 2,4,5-T (DEZOTTI, 2008).

Assim como no reagente de Fenton, o pH exerce um papel crucial para a eficiência da degradação também no processo foto-Fenton, pois tem influência direta nos complexos formados. Diversos autores postularam que a melhor faixa de pH está entre 2,5 e 3,5, sendo o valor de pH 2,8 considerado o ótimo. Nesse pH não ocorre precipitação e a espécie de ferro predominante na solução é $[Fe(OH)]^{2+}$, um complexo mais fotoativo (MALATO *et al.*, 2009).

O processo foto-Fenton foi aplicado ao tratamento de uma mistura de pesticidas contendo acrinatrin, abamectina, endosulfan e outros, com concentração inicial de carbono orgânico total igual a 100 mg L^{-1} , em 150 minutos de exposição, obteve-se degradação superior a 90% (FALLMANN *et al.*, 1999). A eficiência de degradação da toxina microcistina por foto-Fenton foi próxima de 100% após 40 minutos de exposição (BANDALA *et al.*, 2004). Elmolla e Chaudhuri (2009) verificaram 81,4% de degradação de diversos antibióticos, por foto-Fenton, com concentração inicial de 520 mg L^{-1} de carbono orgânico dissolvido.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a degradação de abamectina, em solução aquosa, por processo fotolítico (UV), peroxidação (H_2O_2), peroxidação assistida por radiação ultravioleta (UV/ H_2O_2), reagente de Fenton (Fe(II)/ H_2O_2) e foto-Fenton (Fe(II)/ H_2O_2 /UV) foram necessários: a montagem de um reator para os ensaios de degradação do fármaco, o uso da cromatografia a líquido de alta eficiência para quantificar a concentração de abamectina presente nas amostras, o uso de método colorimétrico para determinação de peróxido de hidrogênio residual nas amostras durante os ensaios de degradação e a realização de testes de toxicidade com o microcrustáceo *Daphnia similis* para avaliar a redução de toxicidade das amostras após as degradações.

4.1 Caracterização do reator

O sistema de bancada utilizado nos ensaios para degradação de abamectina foi composto por um reator em vidro, uma lâmpada germicida e um agitador magnético. O reator era formado por um tubo de vidro borossilicato de 8,0 cm de diâmetro e 55,0 cm de comprimento com uma lâmpada germicida (15 W, $\lambda_{max} = 254$ nm e 2,0 cm de diâmetro) revestida por um cilindro de quartzo (diâmetro de 5,0 cm e 52,0 cm de comprimento), o qual foi inserido concentricamente no tubo de vidro de borossilicato.

A intensidade de radiação UV foi mantida em $3,82 \text{ mW cm}^{-2}$, valor obtido por um radiômetro Cole Parmer, modelo VLX 3W, calibrado para o comprimento de onda de 254 nm.

A dose de radiação UV foi calculada pelo produto entre a intensidade de radiação (mW cm^{-2}) e o tempo de exposição à radiação (s), conforme Equação 3.1, e variou entre 0 e $2.292 \text{ mW s cm}^{-2}$.

O volume de solução utilizada em cada ensaio foi de 1,0 L. As soluções contendo o composto em estudo foram submetidas à agitação magnética constante durante todo o período de ensaio. Uma foto e um esquema do sistema utilizado podem ser observados na Figura 4.1. Para obtenção da fotografia, a cobertura do reator, cuja função é barrar a radiação ultravioleta, foi retirada e a tomada da imagem foi automática, sem a presença humana.

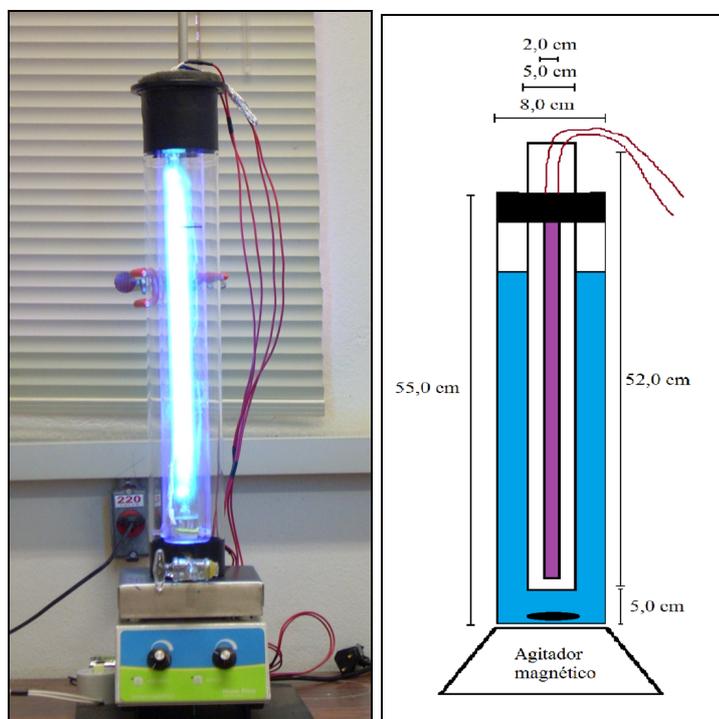


Figura 4.1: Foto e esquema do reator utilizado para os testes de degradação.

4.2 Preparo das soluções estoque e de trabalho

A solução estoque de abamectina, com concentração de 500 mg L⁻¹, foi preparada a partir da diluição do padrão de abamectina (97,6% de pureza, Fluka) em metanol. O metanol foi selecionado como solvente devido à baixa solubilidade da abamectina em água: 7,8 µg L⁻¹ (REMEDIOS *et al.*, 2009; BORGES *et al.*, 2008 e WISLOCKI *et al.*, 1993). Autores como Krogh *et al.* (2008), Souza *et al.* (2003) e Valenzuela *et al.* (2001) utilizaram metanol como solvente para a solução estoque de avermectinas.

O armazenamento da solução estoque foi feito em frasco âmbar, protegido da luz e a -10 °C, segundo recomendações da ficha técnica.

Para cada período de reação analisado, 0, 10, 30, 60, 300 e 600 segundos, preparou-se uma nova solução de trabalho com concentração inicial de 500 µg L⁻¹ de abamectina.

Optou-se por realizar os testes de degradação de abamectina em soluções de trabalho com 500 µg L⁻¹ de concentração inicial, para que a detecção e quantificação nas amostras, após as degradações, pudessem ser realizadas por cromatografia a líquido de alta eficiência de modo confiável.

4.3 Extração em fase sólida

Para que a detecção da abamectina pudesse ser realizada após as degradações, foi necessária a concentração dos analitos presentes nas amostras por meio de extração em fase sólida (EFS).

Três cartuchos para extração em fase sólida foram avaliados: dois do tipo octadecil - C₁₈ (500 mg / 6 mL, Varian e 500 mg / 6 mL, Applied) e um com adsorvente polimérico (Oasis 500 mg / 6 mL, Waters).

As soluções utilizadas para seleção do cartucho para EFS possuíam as seguintes concentrações de abamectina: 25, 50, 100, 250 e 500 µg L⁻¹. Todos os cartuchos testados foram previamente condicionados com 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura. Após o condicionamento, as soluções foram concentradas a uma taxa de 10 mL min⁻¹.

O sistema de extração, composto por uma bomba de vácuo da marca Primatec e um coletor da marca Agilent Technologies, pode ser observado na Figura 4.2.

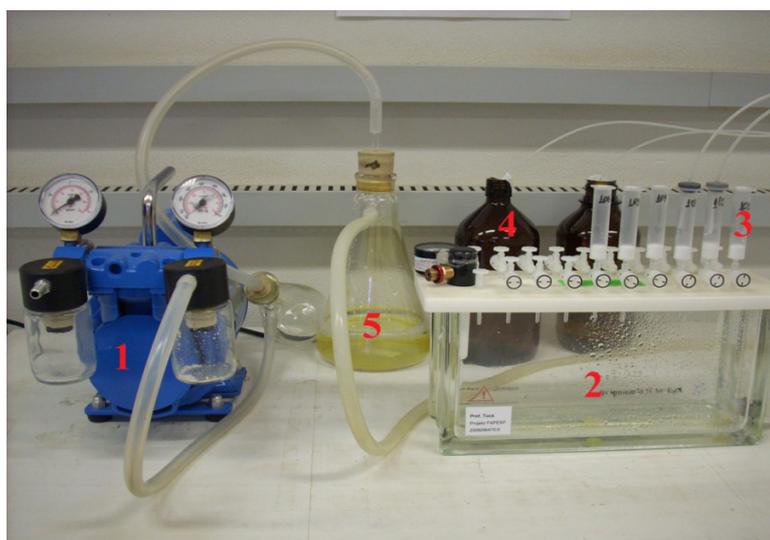


Figura 4.2: Sistema de extração em fase sólida.
(1 – Bomba de vácuo; 2 – coletor; 3 – cartuchos; 4 – recipientes com amostras e
5 – recipiente de proteção para a bomba)

De acordo com o procedimento de Souza *et al.* (2003), utilizou-se 4 mL de metanol para eluição do analito.

4.4 Validação do método cromatográfico

A obtenção de resultados confiáveis em cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) segue procedimentos de validação do processo analítico empregado, como garantia da qualidade.

Para que a validação de um método analítico seja adequada é preciso assegurar que todo o sistema de análise esteja apto a fornecer resultados com precisão e exatidão confiáveis. A conformidade do sistema inclui a avaliação dos seguintes parâmetros (PASCHOAL *et al.*, 2008 e RIBANI *et al.*, 2004):

- Fator de retenção (k): razão dos tempos em que as moléculas permanecem na fase estacionária e na fase móvel; deve ser $1 < K < 10$ (PASCHOAL, 2007).
- Fator de separação (α): dimensiona a separação relativa entre dois componentes consecutivos em um cromatograma; α deve ser $> 1,1$ (PASCHOAL, 2007).
- Resolução (R_s): parâmetro de separação entre dois componentes consecutivos; ideal que seja > 2 entre o pico de interesse e impurezas (PASCHOAL, 2007 e RIBANI *et al.*, 2004).
- Número de pratos (N): determina a eficiência da coluna, dimensionando a capacidade de interação de sua fase estacionária com o analito que está sendo eluído através da mesma; deve ser > 2000 (PASCHOAL, 2007 e RIBANI *et al.*, 2004).
- Fator de alargamento (TF): mede a simetria e distorções de um pico cromatográfico (PASCHOAL *et al.*, 2008); TF deve ser ≤ 2 (RIBANI *et al.*, 2004).

Após avaliar a conformidade do sistema, iniciou-se a etapa de validação do método cromatográfico, a qual foi realizada considerando os seguintes parâmetros: precisão inter e intra-ensaios, exatidão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, sensibilidade e curva analítica.

- Precisão: representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos, de uma mesma amostra. É aceitável até 20% (RIBANI *et al.*, 2004).
- Exatidão: representa o grau de concordância entre o valor verdadeiro de resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro, podendo variar de 70 a 120% segundo Ribani *et al.* (2004).
- Limite de detecção (LD): a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. É estimado pelo método visual, em que o sinal emitido pela solução de concentração conhecida seja de 2 a 3 vezes superior ao ruído da linha de base (PASCHOAL *et al.*, 2008).
- Limite de quantificação (LQ): a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003); ponto de menor concentração da curva analítica (PASCHOAL *et al.*, 2008).
- Linearidade: obtida pelo coeficiente de correlação após regressão linear da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).
- Sensibilidade: demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito e é expressa pelo coeficiente angular da curva analítica. (PASCHOAL *et al.*, 2008).
- Curva analítica após extração em fase sólida.

A curva analítica foi obtida utilizando-se soluções de abamectina nas seguintes concentrações: 2,5; 10; 50; 100 e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. Após a extração em fase sólida, na qual houve concentração de 250 vezes do analito, as concentrações dos pontos formadores da curva analítica foram 0,625; 2,5; 12,5; 25 e 37,5 mg L^{-1} .

4.5 Condições cromatográficas

As análises de fármacos usados para fins humanos e veterinários e de agrotóxicos, em matrizes aquosas, têm sido realizadas por meio de cromatografia a

líquido de alta eficiência, com detecção por ultravioleta ou fluorescência, devido ao caráter polar dessas substâncias (PRAT *et al.*, 2004; DÍAZ-CRUZ *et al.*, 2003; TERNES, 2001). Sendo assim, para realização desse estudo, a cromatografia a líquido de alta eficiência com detecção UV foi selecionada.

A seleção dos solventes para a composição da fase móvel, mistura metanol / água, baseou-se em Dal Bosco *et al.* (2011), Krogh *et al.* (2008), Remédios *et al.* (2009), Seelanan *et al.* (2006), Tisler e Erzen (2006), Souza *et al.* (2003) e Valenzuela *et al.* (2001).

O sistema cromatográfico utilizado é composto por bomba, da marca Waters 746; Detector – UV, da marca Waters 510; injetor, da marca Rheodyne 7725 e integrador da marca Waters 746. O comprimento de onda selecionado para detectar a abamectina foi de 245 nm, segundo Valenzuela *et al.* (2001). A vazão utilizada em todos os experimentos foi de 1 mL min⁻¹ (SEELANAN *et al.*, 2006; YOSHII *et al.*, 2000). O volume da alça de amostragem para injeção foi de 20 µL, sendo o mesmo utilizado por outros pesquisadores que utilizaram colunas de 250 mm (SARI *et al.*, 2004 e SOUZA *et al.*, 2003).

A coluna utilizada, X-Bridge Shield RP18 da Waters (250 mm x 4,6 mm e 5 µm) e a coluna de guarda, X-Bridge da Waters (30 mm x 4,6 mm e 5 µm), passaram por 1 hora de condicionamento antes da injeção das amostras no cromatógrafo.

O cálculo da degradação de abamectina foi realizado por meio da diferença entre a concentração de abamectina presente na amostra de tempo inicial e a concentração de abamectina detectada nas amostras retiradas nos diversos tempos selecionados.

4.6 Varreduras de espectrofotometria UV-visível

O método de análise óptico, espectrofotometria UV-visível, foi selecionado para observar mudanças de absorção de radiação no comprimento de onda característico da abamectina, 245 nm, de modo a inferir mudanças na estrutura das moléculas de abamectina (ESCALADA *et al.*, 2008). Essa técnica analítica tem a finalidade de acompanhar, de modo indireto, modificações da molécula de interesse em virtude da degradação durante o período de ensaio.

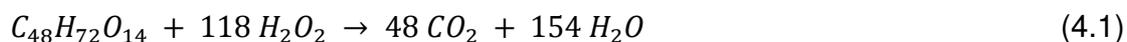
Para a obtenção das varreduras UV-visível, as amostras foram diluídas 4 vezes. Essas análises foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-visível (Shimadzu UV-1601 PC), com temperatura fixada em 30 °C.

4.7 Ensaios de degradação

As degradações de abamectina foram realizadas pelos processos fotolítico (UV), peroxidação (H₂O₂), peroxidação assistida por radiação ultravioleta (UV/H₂O₂), reagente de Fenton (Fe(II)/H₂O₂) e foto-Fenton (Fe(II)/H₂O₂/UV).

4.7.1 Concentrações utilizadas nos processos de degradação

Para se determinar as concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas nos processos, foi realizado o cálculo teórico estequiométrico, como pode ser observado na Equação 4.1, onde foi levada em consideração a oxidação total da molécula estudada.



Segundo a Equação 4.1, para se degradar uma molécula de abamectina são necessárias 118 moléculas de peróxido de hidrogênio. A concentração molar de H_2O_2 necessária para oxidar $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de abamectina, correspondente a essa proporção, é $0,07 \text{ mmol L}^{-1}$. No intuito de que a degradação ocorresse, optou-se por trabalhar com peróxido de hidrogênio sempre em excesso.

Assim, as seguintes concentrações de peróxido de hidrogênio foram selecionadas para os ensaios de peroxidação e peroxidação assistida por luz UV: 0,25; 5,0 e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Para os estudos realizados com reagente de Fenton e foto-Fenton, foram avaliadas concentrações de catalisador (Fe(II)) variando de 0,25 a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e oxidante (H_2O_2) de 1,0 a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. As faixas de concentrações selecionadas foram também utilizadas por Trovó *et al.* (2008), Bandala *et al.* (2004), Neyens e Baeyens (2003) e Fallmann *et al.* (1999), com bons resultados para degradação de compostos orgânicos aromáticos.

Para os testes de Fenton e foto-Fenton, o pH das amostras foi mantido em 2,85 e as reações foram interrompidas com adição de bissulfito de sódio (NaHSO_3), em uma relação molar com peróxido de hidrogênio de 1:1, o qual age como redutor do peróxido de hidrogênio (XU *et al.*, 2004).

4.7.2 Teste de adsorção

A adsorção de abamectina no reator utilizado nos ensaios foi avaliada. Verificou-se que não houve adsorção nas paredes do reator. Assim, o reator mostrou-se adequado para o emprego no presente trabalho.

4.8 Determinação do peróxido de hidrogênio residual

Com o objetivo de acompanhar o consumo de peróxido de hidrogênio nos ensaios de degradação, utilizou-se um método analítico colorimétrico para determinar as concentrações de peróxido de hidrogênio após os experimentos.

Esse método é baseado na reação de óxido-redução entre a solução que contém H₂O₂ e uma solução ácida do íon metavanadato (coloração amarela), com a qual se obtém uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio, que apresenta máximo de absorvância em 450 nm e pode ser determinado por um método espectrofotométrico na faixa do UV-visível (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

4.9 Ensaios de toxicidade com *Daphnia similis*

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 12.713-ABNT, 2009), o ensaio de toxicidade aguda com microcrustáceos da espécie *Daphnia similis* baseia-se na exposição de organismos neonatos, de 06 a 24 horas de idade, a diferentes concentrações da amostra de interesse por um período de 24 a 48 horas.

O método visa determinar a concentração nominal do agente tóxico na amostra, no início do ensaio, que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos expostos, sendo os resultados apresentados em CE(I)50.

Sendo assim, desde o cultivo dos organismos até a execução do ensaio de toxicidade, foram realizadas as seguintes etapas:

Etapa 1: requisitos de cultivo

Para a manutenção dos organismos que deram origem aos indivíduos neonatos utilizados nos ensaios de toxicidade aguda, foi seguida a NBR 12.713 (ABNT, 2009), a qual preconiza que a água de cultivo deve possuir pH entre 7,0 e 7,6, dureza entre 40 e 48 mg_CaCO₃ L⁻¹, temperatura ambiente de 20 ± 2 °C, fotoperíodo de 16 horas e descarte de organismos adultos a cada 28 dias. A manutenção dos organismos matrizes foi realizada pela equipe do Laboratório de Processos Biológicos (LabPBio/FEC/Unicamp)

Etapa 2: obtenção de organismos neonatos

Os organismos teste foram obtidos a partir de indivíduos adultos cultivados como descrito na etapa 1.

Para que os experimentos fossem conduzidos com organismos neonatos, foi necessária a retirada dos organismos jovens com antecedência de 24 horas do início dos ensaios para garantir que aqueles a serem utilizados no teste, tivessem idade máxima de 24 horas. Todos os organismos foram mantidos em temperatura de 20 °C.

Etapa 3: ensaio preliminar

O ensaio preliminar foi realizado para determinar a faixa de diluições das soluções contendo abamectina a serem utilizadas nos ensaios definitivos e na determinação da CE(I)50. Em testes preliminares, Tisler e Erzen (2006) obtiveram a CE50 para *Daphnia magna* entre 0,1 e 10,0 µg L⁻¹. Dessa forma, no presente estudo,

diversas diluições da solução, entre 0,1 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, foram analisadas, comparando-se os resultados obtidos para *Daphnia similis* aos dos autores citados.

Cada concentração ou diluição foi avaliada em 4 réplicas contendo 10 mL de solução e 5 indivíduos neonatos em cada. Essas soluções-teste foram preparadas utilizando-se como diluente a própria água de cultivo dos organismos.

Os organismos foram incubados a 20 °C, no escuro, por 48 horas para que a imobilidade dos mesmos fosse observada após 24 e 48 horas. A concentração efetiva mediana (CE(I)50-48h) foi estimada por meio do método estatístico *Trimmed Spearman-Kärber* (HAMILTON *et al.*, 1978).

Etapa 4: determinação da CE(I)50 de abamectina

Após os testes preliminares foram realizados os ensaios de determinação da CE(I)50 de abamectina para *Daphnia similis*. Cada concentração ou diluição foi avaliada em 4 réplicas contendo cada uma 10 mL de solução e 5 indivíduos neonatos.

Assim como nos testes preliminares, os organismos foram mantidos a 20 °C, no escuro, por 48 horas para que a imobilidade dos mesmos fosse observada após 24 e 48 horas. A concentração efetiva mediana (CE(I)50-48h) foi estimada por meio do método estatístico *Trimmed Spearman-Kärber* (HAMILTON *et al.*, 1978).

Etapa 5: controle

Para garantir a confiabilidade do ensaio, cada ensaio foi acompanhado de um teste controle, no qual foram utilizados 20 organismos, distribuídos em 4 réplicas sendo cada uma de 10 mL de água de cultivo.

Etapa 6: ensaios de toxicidade durante os processos de degradação

As diluições aplicáveis a todos os processos de degradação estudados foram definidas em ensaios preliminares. A faixa de diluições definida manteve-se entre 0,01 e 0,5%, sendo 0,01; 0,05; 0,07; 0,1 e 0,5%.

Os períodos de degradação selecionados para avaliar a redução de toxicidade das amostras foram 0, 10, 60 e 600 segundos.

Para cada período de degradação selecionado, foram preparadas as diluições variando de 0,01 a 0,5%. Cada diluição foi avaliada em 4 réplicas contendo cada uma 10 mL de solução e 5 indivíduos neonatos. As soluções foram preparadas utilizando-se como diluente a própria água de cultivo dos organismos.

Os organismos foram incubados a 20 °C, no escuro, por 48 horas para que a imobilidade dos mesmos fosse observada após 24 e 48 horas. A diluição correspondente à concentração efetiva mediana (CE(I)50-48h) foi estimada por meio do método estatístico *Trimmed Spearman-Kärber* (HAMILTON *et al.*, 1978).

Todos os ensaios realizados para avaliar a toxicidade das amostras no decorrer da aplicação dos processos de degradação, foram acompanhados de uma amostra “branco”, a qual continha todos os reagentes envolvidos nas degradações com o dobro da concentração máxima utilizada para as amostras de degradação (1,0%), exceto a abamectina. Para todos os ensaios, o “branco” foi incubado em 4 réplicas contendo cada uma 10 mL de solução e 5 indivíduos neonatos com soluções preparadas com a própria água de cultivo dos organismos como diluente. Em todos os “brancos”, não foi verificada imobilidade dos organismos teste.

Os ensaios de toxicidade foram realizados em triplicatas e incubados em dias diferentes para garantir a confiabilidade do procedimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Validação do método cromatográfico

Para a escolha da fase móvel, foram avaliadas algumas proporções metanol:água, grau HPLC. Inicialmente, testou-se a mistura metanol:água na proporção de 90:10% (v/v), respectivamente. No entanto, uma melhor separação entre os picos cromatográficos foi verificada utilizando a proporção 85:15% (v/v), sendo essa a proporção adotada nas análises.

O sistema de análise mostrou-se apto para fornecer resultados com precisão e exatidão confiáveis. Os parâmetros de conformidade do sistema analítico selecionado encontram-se a seguir e foram calculados segundo Paschoal *et al.* (2008), Ribani *et al.* (2004) e ANVISA (2003):

- Fator de retenção (k): 1,7
- Fator de separação (α): 1,46
- Resolução (R_s): 2,3
- Número de pratos (N): 4.926
- Fator de alargamento (TF): 1,125

A validação do método cromatográfico foi realizada considerando os seguintes parâmetros: precisão intra e interensaios, exatidão, limite de detecção (LD), limite de

quantificação (LQ), linearidade, sensibilidade e curva analítica, de acordo com Paschoal *et al.* (2008) e Ribani *et al.*(2004):

- Precisão:
 - Intradias: 5,50% (n= 5)
 - Inter ensaios: 2,34% (n = 3)
- Exatidão: 82,30% (n = 5).
- Limite de detecção (LD): 0,25 mg L⁻¹.
- Limite de quantificação (LQ): 0,625 mg L⁻¹.
- Linearidade: 0,99878.
- Sensibilidade: 83.027,69 LuA mg⁻¹.
- Curva analítica após extração em fase sólida (Figura 5.1).

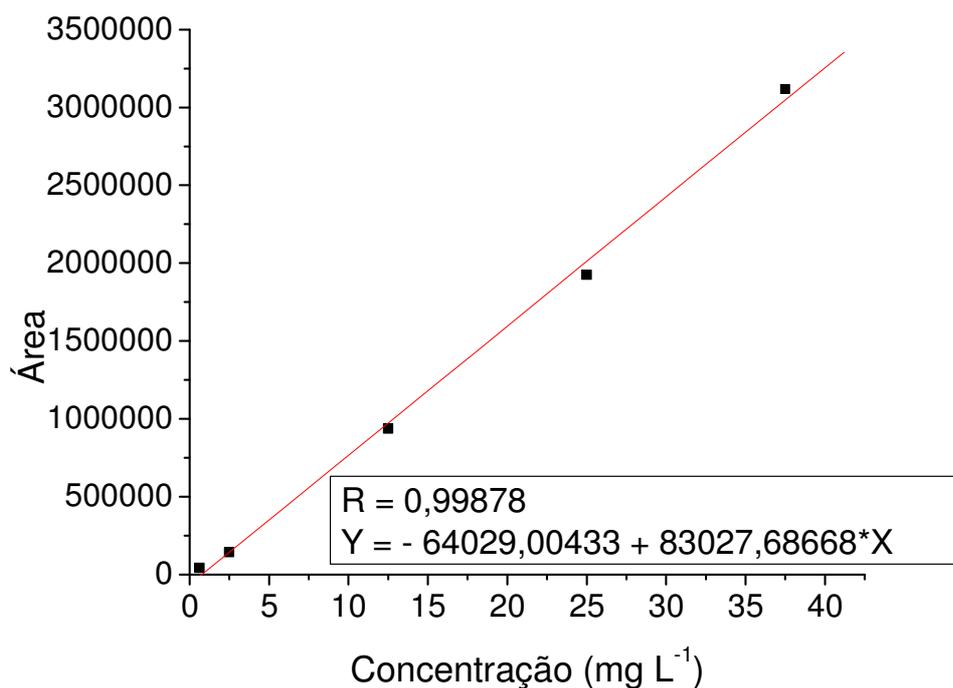


Figura 5.1: Curva analítica, com linha de tendência, para abamectina. (Concentrações de abamectina variando de 0,625 a 37,5 mg L⁻¹).

Após análise dos parâmetros de conformidade do sistema e validação do método cromatográfico verificou-se que todos os itens contemplados encontram-se nos

intervalos aceitáveis para obtenção de resultados confiáveis; sendo assim, o método utilizado foi considerado validado.

Na Figura 5.2 tem-se um cromatograma típico da abamectina no qual é possível identificar a avermectina B1_a e B1_b.

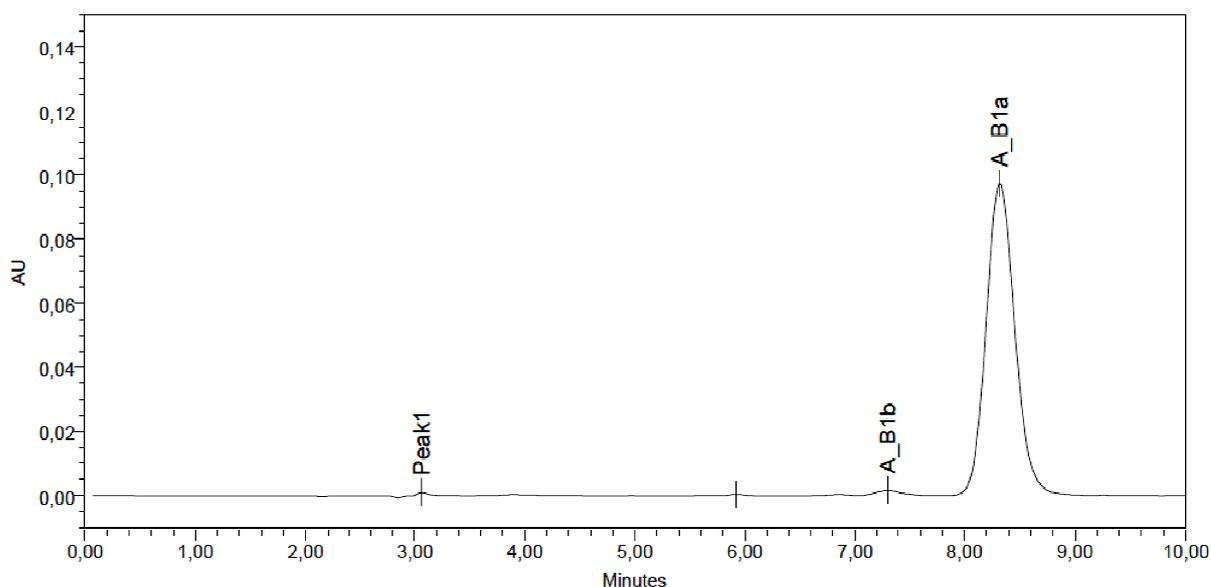


Figura 5.2: Cromatograma típico da abamectina.

5.2 Extração em fase sólida

Na Tabela 5.1 são mostrados os níveis de recuperação de abamectina utilizando os cartuchos de adsorvente do tipo octadecil - C₁₈ (500 mg / 6 mL, Varian e 500 mg / 6 mL, Applied) e o cartucho de adsorvente polimérico (Oasis 500 mg / 6 mL, Waters).

Os melhores valores de recuperação, para a faixa de concentração avaliada, foram obtidos quando empregados os cartuchos C₁₈ das marcas Varian e Applied. Dessa forma, optou-se por utilizar cartuchos Varian em todo o trabalho; pois, esses

cartuchos já foram utilizados em outros trabalhos do grupo de pesquisa, possuem menor custo de aquisição e foram obtidos valores de recuperação de até 99%.

Tabela 5.1: Recuperação de abamectina após a EFS e detecção por CLAE/UV.

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)		
	Oasis (Waters)	C ₁₈ (Varian)	C ₁₈ (Applied)
25	63,9	73,2	69,7
50	72,0	64,7	77,6
100	76,1	77,7	73,2
250	84,1	85,3	86,1
500	85,1	99,0	94,5

Tanto a adsorção de abamectina nos cartuchos quanto as eluições posteriores com metanol foram eficientes. Os valores obtidos, em porcentagem de recuperação, são considerados bons e estão na faixa de outros trabalhos encontrados na literatura, variando entre 70 e 120% de recuperação (SOUZA *et al.*, 2003; VALENZUELA *et al.*, 2001 e YOSHII *et al.*, 2000).

5.3 Degradação de abamectina

Na Figura 5.3 é ilustrada a redução da concentração de abamectina no decorrer de 600 segundos de reação para os processos de fotólise (UV), peroxidação (H_2O_2), peroxidação assistida por radiação UV (UV/ H_2O_2), Fenton e foto-Fenton.

Em todos os casos em que houve exposição da abamectina à radiação UV, ou seja, para os processos de fotólise, peroxidação assistida por luz UV e foto-Fenton, as degradações foram sempre superiores a 90% nos primeiros 300 segundos de reação. Esses resultados estão de acordo com Escalada *et al.* (2008), os quais verificaram alta degradação da abamectina por fotólise.

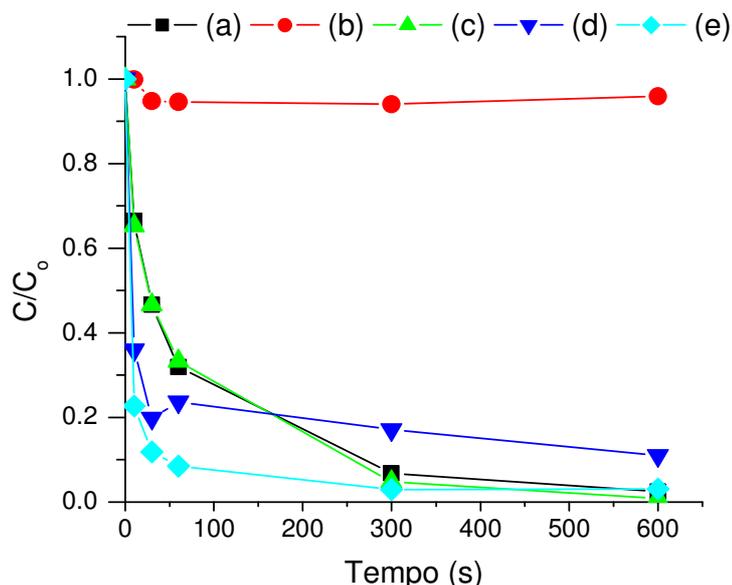


Figura 5.3: Degradação de abamectina por (a) UV, (b) H₂O₂ [5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂], (c) UV/H₂O₂ [5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂], (d) Fenton [1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂] e (e) foto-Fenton [1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂]. [abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹.

Logo no primeiro minuto de exposição à radiação UV (Figura 5.3 (a)), sob uma dose de 229,2 mWs cm⁻² (Equação 3.1), houve redução de aproximadamente 70% da concentração inicial de abamectina. Após os 600 segundos de exposição à radiação UV, sob dose de radiação de 2.292 mWs cm⁻² (Equação 3.1), alcançou-se mais de 95% de degradação da substância de interesse.

De acordo com a literatura correlata, o processo fotolítico foi eficiente na degradação de diversos compostos orgânicos. Da Silva *et al.* (2011) verificaram que, em 45 minutos de exposição, sob uma dose de irradiação de 4.258 mWs cm⁻² houve degradação de 80% de 500 µg L⁻¹ do antimicrobiano flumequina. Haspeshi *et al.* (2010) relataram 40% de degradação de 10 mg L⁻¹ de ofloxacina em 300 minutos de exposição à radiação UV. Yuang *et al.* (2009) obtiveram 27,4; 26,3; 89,7 e 87,7% de degradação para 5 µmol L⁻¹ de ibuprofeno, de difenilamida, de fenazona e de fenitoína em solução aquosa, respectivamente, com aplicação de 1.272 mWs cm⁻² de radiação UV. Os resultados verificados na literatura corroboram com os obtidos no presente estudo para fotólise de abamectina.

A degradação de abamectina por peroxidação utilizando-se 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 5.3 (b)) foi inferior a 10%. Esses resultados estão de acordo com Ay e Kargi (2010), os quais relataram que a remoção de amoxicilina em solução aquosa também foi inferior a 10%, utilizando 11 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Resultados semelhantes foram obtidos por Catalkaya e Kargi (2009), que verificaram uma remoção de 3,5% de simazina por peroxidação. Da Silva *et al.* (2011) relataram degradação de flumequina por peroxidação inferior a 10%, após 45 minutos de reação.

Durante a aplicação do processo UV/H₂O₂, com concentração de H₂O₂ igual a 5,0 mmol L⁻¹, houve rápida degradação da abamectina, com eficiências superiores a 90% a partir de 300 segundos de exposição à luz ultravioleta (Figura 5.3 (c)). Verificou-se que não houve aumento na taxa de degradação do fármaco com adição de H₂O₂ ao processo de fotólise (Figura 5.3 (a) e (c)).

Na Figura 5.3 (d) e (e) é possível observar a degradação de abamectina por Fenton e foto-Fenton, para concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, iguais a 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹, respectivamente.

Ao aplicar 1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, o reagente de Fenton mostrou-se eficiente na degradação de abamectina, principalmente nos primeiros segundos de reação, sendo superior a 70% em 60 segundos de experimento. Dal Bosco *et al.* (2011) relataram degradação de cerca de 80% para ivermectina em solução aquosa por reagente de Fenton utilizando as mesmas concentrações de Fe(II) e de oxidante abordadas no presente trabalho.

O processo foto-Fenton (Figura 5.3 (e)) mostrou-se eficiente na degradação da abamectina, sendo o processo de degradação que apresentou maior velocidade de reação. Degradação superior a 90% foi alcançada logo nos primeiros 60 segundos de experimento. Valores semelhantes de degradação para ivermectina foram também obtidos por Dal Bosco *et al.* (2011) utilizando o processo foto-Fenton nas mesmas concentrações iniciais de Fe(II) e de H₂O₂, ou seja, 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹, respectivamente.

Dessa forma, verificou-se que a taxa de degradação de abamectina foi acelerada com a introdução da luz UV ao reagente de Fenton (Figura 5.3 (d) e (e)).

O aumento na taxa de degradação da abamectina deve-se à foto-redução do Fe(III) formado no processo de Fenton (Equações 3.3 a 3.6).



Durante a foto redução, um $\cdot OH$ adicional é gerado e o Fe(II) regenerado reage com H_2O_2 para produzir Fe(III) e $\cdot OH$ e então o ciclo de reação continua (TROVÓ *et al.*, 2005 e XU *et al.*, 2004). Os complexos férricos formados podem atuar como fonte adicional de radical hidroxila (DAL BOSCO *et al.*, 2011).

5.3.1 Espectrometria UV-Visível

Durante a aplicação dos processos de degradação, foi realizado um monitoramento por meio de varredura espectral na região UV-visível. Na Figura 5.4 são apresentadas algumas das varreduras espectrofotométricas UV-visível realizadas durante os estudos de degradação da abamectina por fotólise, peroxidação, peroxidação assistida por luz UV, Fenton e foto-Fenton.

As varreduras espectrofotométricas UV-visível foram obtidas para as amostras de abamectina não degradadas (concentração inicial de $500 \mu g L^{-1}$) e para as amostras submetidas aos processos de degradação, para os tempos de reação de 10, 30, 60, 300 e 600 segundos.

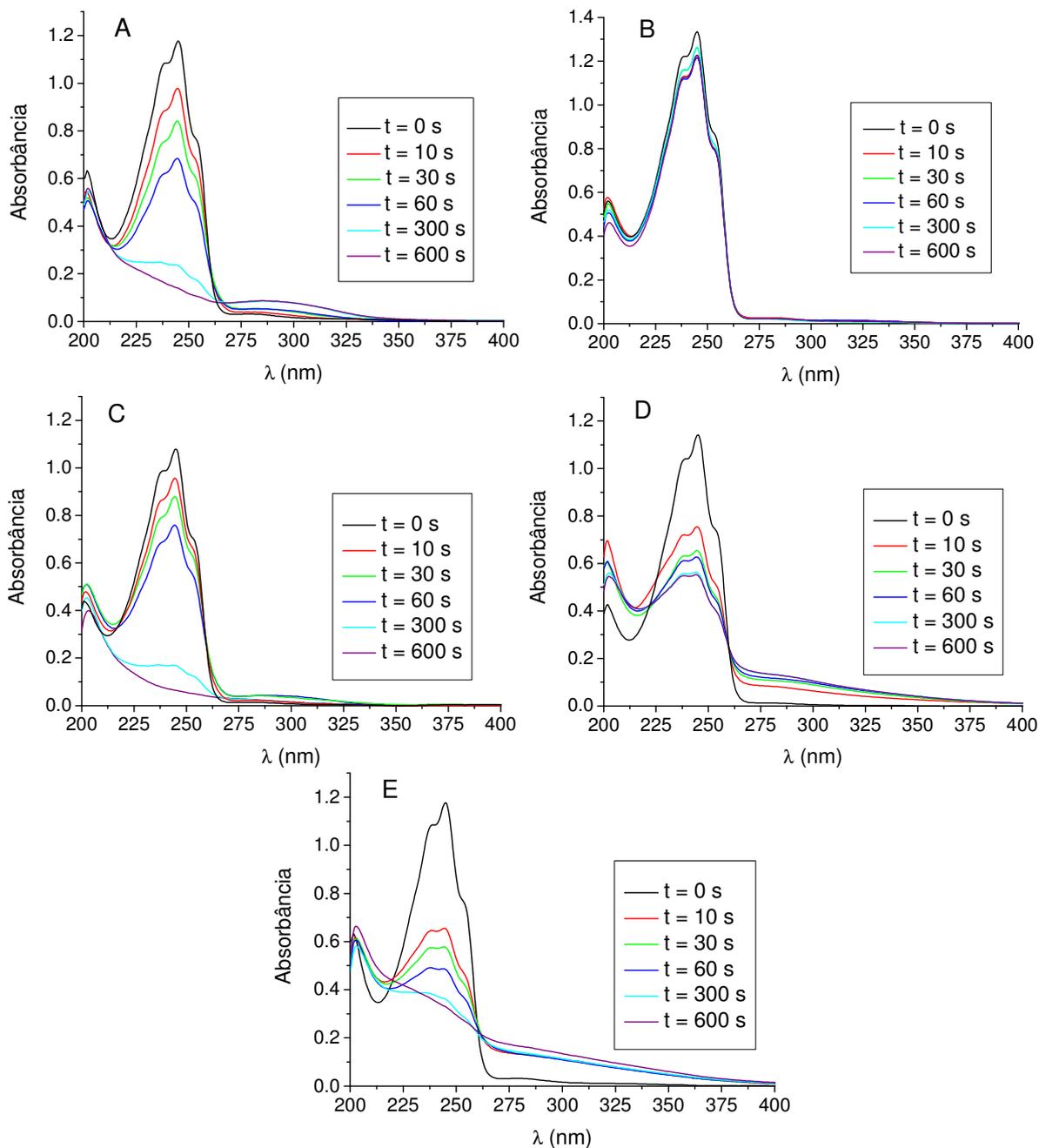


Figura 5.4: Varreduras espectrofotométricas na região UV durante degradação de abamectina por A – fotólise; B – H₂O₂ [5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂]; C – UV/H₂O₂ [5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂]; D – Fenton [1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂] e E – foto-Fenton [1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂].

As amostras foram concentradas por extração em fase sólida em cartuchos Varian antes das análises. Geralmente, não é possível obter esses espectros de

amostras contendo contaminantes em tão baixas concentrações (MANIERO *et al.*, 2008).

Realizou-se a varredura de todo o espectro na região UV-visível, de 200 a 800 nm; entretanto, apenas a região UV foi apresentada, de 200 a 400 nm, pois as amostras de abamectina não apresentaram absorção nas bandas da região visível.

A abamectina apresentou absorbância característica em 245 nm. No decorrer da degradação por radiação UV (Figura 5.4 A), notou-se uma redução de absorção em 245 nm indicando que o composto inicial foi degradado ao longo do tempo. Em 600 segundos de experimento, não foi mais possível observar o pico de absorção em 245 nm, indicando a descaracterização da molécula de abamectina.

Em estudos de fotólise de abamectina realizados por Escalada *et al.* (2008), também foram observadas mudanças no comportamento espectral da abamectina após 300 segundos de exposição à radiação UV, corroborando com os resultados obtidos. Yuang *et al.* (2009) e da Silva *et al.* (2011) verificaram, por meio de varreduras espectrofotométricas UV-visível, que após a fotólise houve mudança nos picos de absorção de diversos fármacos e do antimicrobiano flumequina, respectivamente.

Durante os ensaios de peroxidação (Figura 5.4 B) não houve degradação significativa, pois não houve reduções notáveis no pico de absorção característico da abamectina em 245 nm. Da Silva *et al.* (2011) já haviam relatado comportamento semelhante para a degradação de flumequina por peroxidação.

Durante o período de degradação por UV/H₂O₂ (Figura 5.4 C), as varreduras espectrofotométricas UV-visível apresentaram comportamento similar às varreduras obtidas durante a fotólise (Figura 5.4 A); isso se deve ao fato de o processo predominante na degradação de abamectina em ambos os casos ser a radiação UV.

Ao observar as varreduras espectrofotométricas UV-visível realizadas durante a degradação por Fenton (Figura 5.4 D), verificou-se degradação devido à redução de

absorbância no comprimento de onda característico da abamectina, 245 nm, mas não houve descaracterização da molécula, pois na linha correspondente a 600 segundos de exposição ainda houve absorção em 245 nm, mesmo tendo sido verificada eficiência de degradação superior a 90%.

As varreduras espectrofotométricas UV-visível (Figura 5.4 (E)) comprovam a degradação de abamectina com aplicação do processo foto-Fenton, pois a absorção em 245 nm reduziu rapidamente nos primeiros 10 segundos, em comparação com a varredura espectrofotométrica do tempo inicial, descaracterizando o pico de absorção após 600 segundos.

É válido ressaltar que ao comparar as varreduras das degradações de abamectina por Fenton e foto-Fenton (Figura 5.4 D e E, respectivamente) houve completa descaracterização da molécula de abamectina após os 600 segundos de aplicação de foto-Fenton. Comportamento semelhante foi observado nas varreduras dos processos envolvendo UV (Figura 5.4 A e C).

5.3.2 Peroxidação

As concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas foram: 0,25; 5,0 e 10,0 mmol L⁻¹, sendo todas superiores à concentração necessária para oxidação de abamectina segundo o cálculo estequiométrico (Equação 4.1). O H₂O₂ foi adicionado de uma só vez, no início de cada experimento correspondente a cada tempo de reação analisado. Na Figura 5.5 é possível observar os resultados da peroxidação de abamectina para tempos de reação de até 600 segundos.

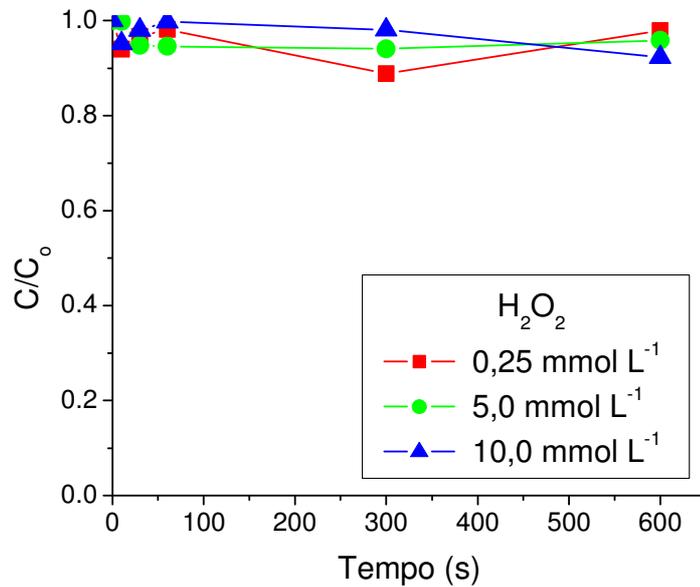


Figura 5.5: Degradação de abamectina empregando diferentes concentrações de H₂O₂. [Abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

A degradação de abamectina por peroxidação mostrou-se pouco eficiente, sendo inferior a 10% para todas as concentrações avaliadas.

A concentração de H₂O₂ residual foi monitorada durante todo o experimento e é apresentada na Figura 5.6.

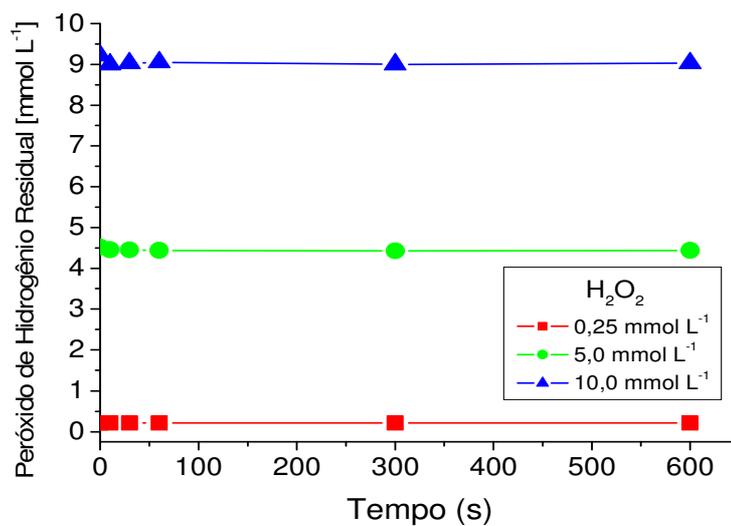


Figura 5.6: Monitoramento de H₂O₂ residual durante a degradação de abamectina. [Abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

Como pode ser observado na Figura 5.6, não houve consumo notável do H_2O_2 durante os 600 segundos de peroxidação. Esse fato pode ser atribuído à reduzida degradação de abamectina com as concentrações de H_2O_2 avaliadas.

5.3.3 Peroxidação Assistida por Luz UV

Na Figura 5.7 pode ser observada a degradação de abamectina por peroxidação assistida por luz UV (UV/H_2O_2) no decorrer de 600 segundos.

Durante a aplicação do processo UV/H_2O_2 , houve degradação rápida e com alta eficiência, com valores superiores a 90% a partir de 300 segundos em todas as concentrações de H_2O_2 avaliadas.

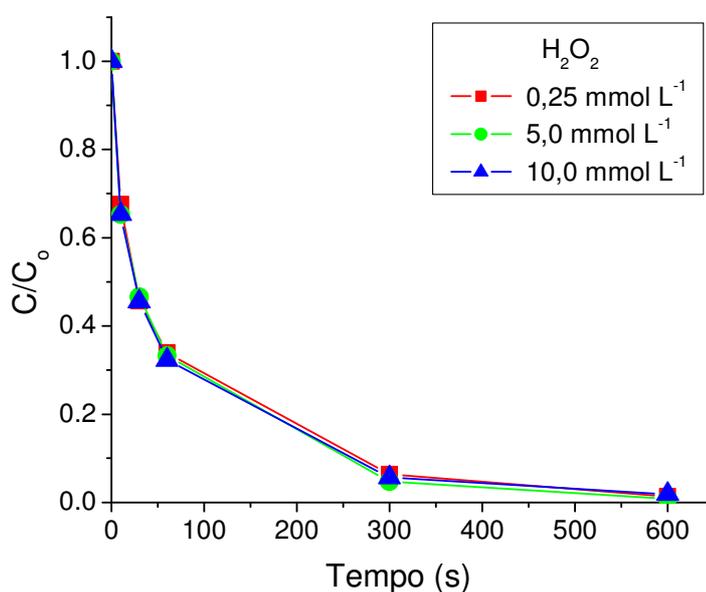


Figura 5.7: Degradação de abamectina por UV/H_2O_2 .
[Abamectina]_{inicial} = $500 \mu g L^{-1}$

As concentrações de H_2O_2 aplicadas (0,25; 5,0 e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$) foram também utilizadas em tratamentos por UV/H_2O_2 para fármacos, por autores como da Silva *et al.*

(2011), Yuang *et al.* (2009), Hu *et al.* (2008), Vogna *et al.* (2004) e Andreozzi *et al.* (2003), os quais obtiveram mais de 80% de remoção dos poluentes em matrizes aquosas.

Durante a avaliação do processo UV/H₂O₂, pode-se afirmar que as concentrações de H₂O₂ aplicadas não contribuíram para a degradação de abamectina. A rápida degradação verificada pode ser atribuída à facilidade que a abamectina tem em se fotolisar sob radiação UV, conforme verificado por Escalada *et al.* (2008).

No decorrer dos experimentos de UV/H₂O₂, a presença de peróxido de hidrogênio residual foi monitorada e pode ser observada na Figura 5.8.

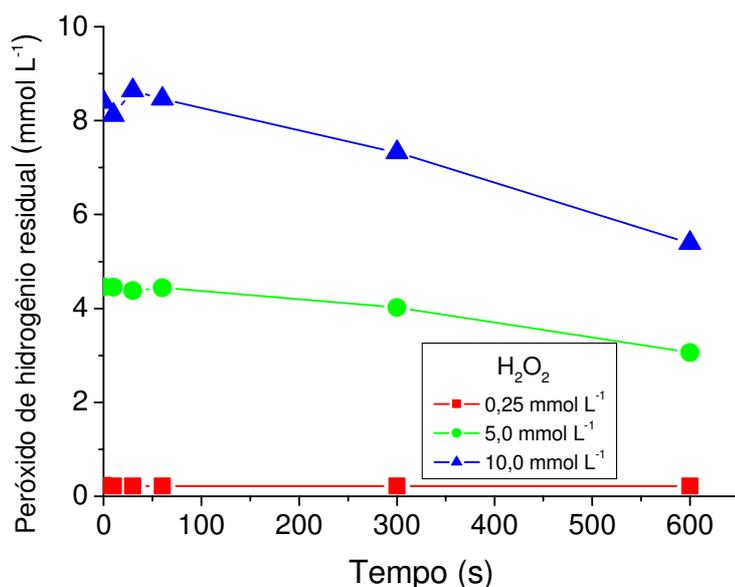
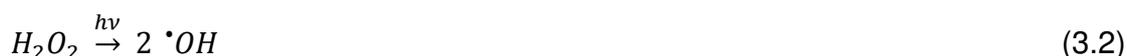


Figura 5.8: Monitoramento de H₂O₂ residual durante a degradação por UV/H₂O₂.
[Abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

É possível notar um pequeno decréscimo na concentração de H₂O₂ durante a aplicação do processo UV/H₂O₂ para as concentrações de 5,0 e 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂; entretanto; para 0,25 mmol L⁻¹, não houve redução na concentração de peróxido residual.

O pequeno decréscimo de peróxido de hidrogênio residual nas amostras após degradação por UV/H₂O₂ (Figura 5.8), pode ser explicado pela regeneração do H₂O₂, considerando o mecanismo proposto por Elkanzi e Kheng (2000), o qual trata da decomposição fotoquímica do H₂O₂ seguida da recombinação de radicais hidroperoxila, como mostrado nas Equações 3.2, 4.2, 4.3 e 4.4.



É válido ressaltar que a constante da velocidade para o consumo de radicais $\cdot OH$ por H₂O₂ e formação do radical hidroperoxila (Equação 4.2) é $k = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e para a formação de H₂O₂ por radicais hidroperoxila (Equação 4.4), $k = 5,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Dessa forma, acredita-se que a formação de H₂O₂ tenha maior probabilidade de ocorrer. Essa complexa formação e decomposição de H₂O₂ pode ser a responsável pela presença de H₂O₂ praticamente constante durante as reações de UV/H₂O₂ com a abamectina.

5.3.4 Reagente de Fenton

Para avaliar a eficiência do processo Fenton aplicado à degradação de abamectina em solução aquosa, manteve-se a relação molar Fe(II):H₂O₂ sempre menor que 1, pois, segundo Neyens e Baeyens (2003), essa é a relação com maior eficiência de oxidação.

As faixas de concentrações testadas para o catalisador (Fe(II)) variaram de 0,25 a 1,0 mmol L⁻¹, e para o oxidante (H₂O₂) de 1,0 a 10,0 mmol L⁻¹. Essas faixas de concentrações foram também utilizadas por Dal Bosco *et al.* (2011), Ay e Kargi (2010),

Trovó *et al.* (2008), Bandala *et al.* (2004), Neyens e Baeyens (2003) e Fallmann *et al.* (1999), obtendo-se bons resultados para degradação de compostos orgânicos aromáticos.

Na Figura 5.9 é possível observar todos os resultados da degradação de abamectina obtidos com aplicação do reagente de Fenton.

Ao observar a Figura 5.9 é possível notar que, após 60 segundos de aplicação do reagente de Fenton, houve estabilização da degradação de abamectina para as concentrações de catalisador e oxidante aplicadas, exceto para 0,25 e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente.

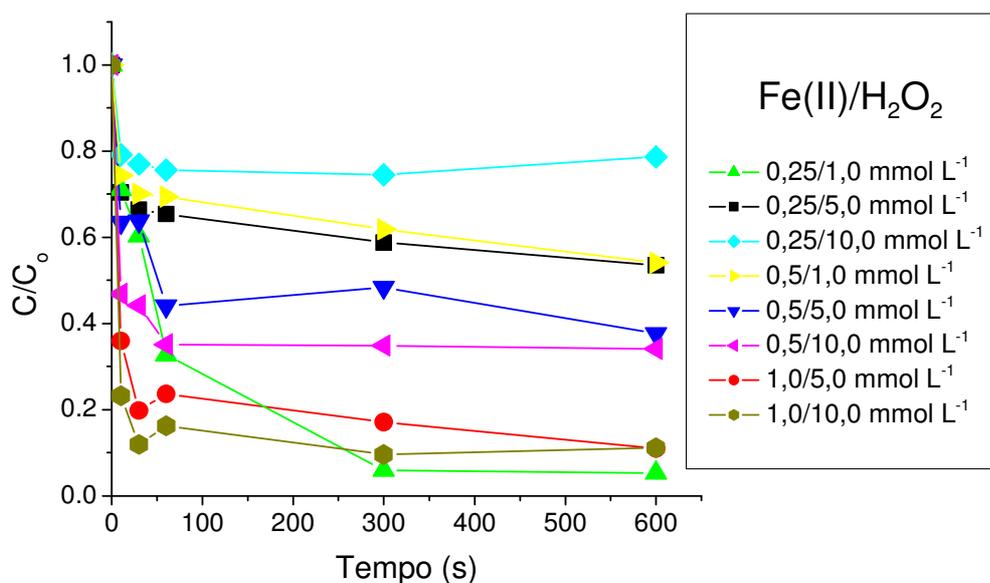


Figura 5.9: Degradação de abamectina por Fenton.
[Abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

As melhores eficiências de degradação de abamectina por Fenton foram obtidas para as concentrações de Fe(II) e H₂O₂ iguais a 0,25 e 1,0; 1,0 e 5,0 e 1,0 e 10,0 mmol L⁻¹, respectivamente, e variaram entre 80 e 100%. Dessa forma, é possível estabelecer que as relações entre Fe(II) e H₂O₂ que ofereceram as melhores eficiências de degradação foram: 1:4; 1:5 e 1:10. Nessas condições, o tempo

necessário para degradações superiores a 80% foi bastante curto, apenas 600 segundos, o que deve ser observado como uma grande vantagem do reagente de Fenton.

Os valores de degradação de abamectina entre 30 e 70% foram obtidos após aplicação das concentrações de Fe(II) e H₂O₂ de 0,5 e 10,0; 0,5 e 5,0; 0,25 e 5,0 e 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente, as quais apresentam as relações entre Fe(II) e H₂O₂ iguais a 1:20; 1:10; 1:20 e 1:2, respectivamente.

A menor degradação de abamectina foi obtida para a concentração de Fe(II) e H₂O₂ de 0,25 e 10,0 mmol L⁻¹, respectivamente, não ultrapassando 30%. Assim, a relação entre Fe(II) e H₂O₂ igual a 1:40 foi responsável por uma menor eficiência de degradação.

Na Figura 5.10 é apresentado o monitoramento da concentração do H₂O₂ residual nas degradações de abamectina por Fenton, para as várias condições avaliadas.

A precipitação dos hidróxidos de ferro não foi selecionada para interromper as reações de degradação por Fenton e foto-Fenton para que não ocorresse remoção de abamectina por arraste ou adsorção aos coágulos. Assim, a redução da concentração de abamectina nas amostras é atribuída, exclusivamente, aos processos de degradação empregados.

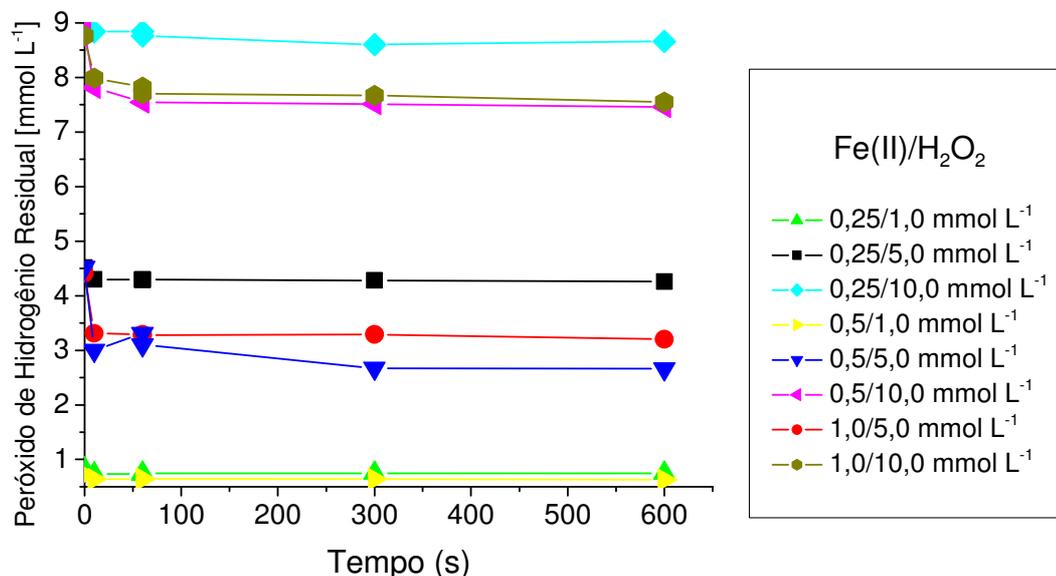


Figura 5.10: Monitoramento de H_2O_2 residual durante a degradação de abamectina por Fenton. $[\text{Abamectina}]_{\text{inicial}} = 500 \mu\text{g L}^{-1}$

Como pode ser observado na Figura 5.10, mesmo para altas eficiências de degradação, o consumo de H_2O_2 não foi significativo, sendo, por exemplo, inferior a $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$, ainda que a degradação tenha sido de 90% para 0,25 e 1,0 mmol L^{-1} de íon ferroso e peróxido de hidrogênio, respectivamente.

5.3.4.1 Influência da concentração de Fe(II) no processo Fenton

Na Figura 5.11 são mostrados os valores obtidos para degradação de abamectina por Fenton. A concentração de Fe(II) variou em 0,25; 0,5 e 1,0 mmol L^{-1} e a concentração de H_2O_2 foi mantida em 5,0 (Figura 5.11 A) e 10,0 mmol L^{-1} (Figura 5.11 B).

O aumento da concentração de Fe(II) de 0,25 até 1,0 mmol L^{-1} , com a concentração de oxidante mantida constante em 5,0 mmol L^{-1} (Figura 5.11 A) e em

10,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.11 B), resultou em aumento significativo na degradação de abamectina para ambos os casos.

Com a concentração de H₂O₂ mantida em 5,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.11 A), a degradação aumentou de 40 para, aproximadamente, 80%, enquanto que, para a concentração de H₂O₂ fixada em 10,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.11 B), a degradação elevou-se de 20 para 90%.

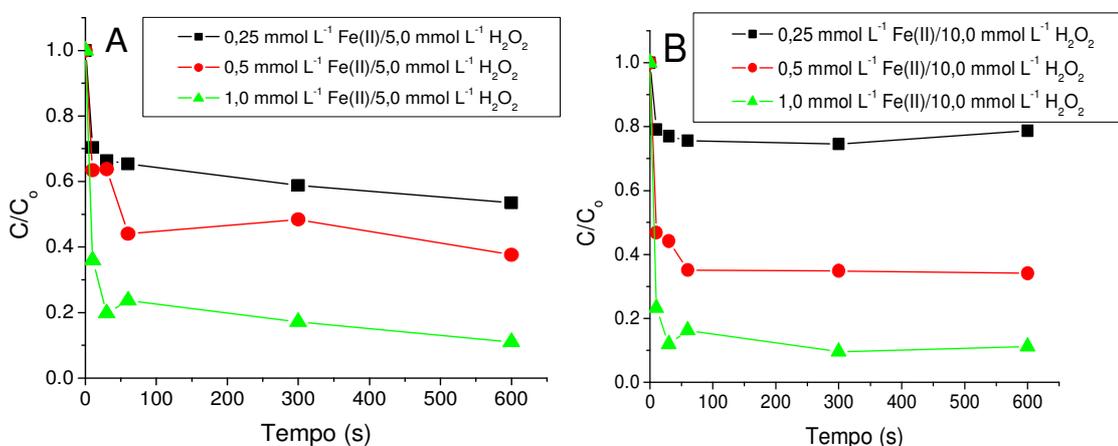


Figura 5.11: Influência de Fe(II) na degradação de abamectina por Fenton. [abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

Autores como Catalkaya e Kargi (2009) e Ay e Kargi (2010) também verificaram que o aumento da concentração de catalisador resultou em aumento na degradação de diversos compostos orgânicos e amoxicilina, respectivamente.

Em estudos realizados por Falmann *et al.* (1999), sobre a degradação de diversos pesticidas, inclusive abamectina, com aplicação de reagente de Fenton, a taxa de reação elevou-se com maiores concentrações de catalisador nos primeiros minutos, mas atingiu um limite em que não houve mais aumento na taxa de degradação.

5.3.4.2 Influência da concentração de H_2O_2 no processo Fenton

Na Figura 5.12 tem-se a degradação de abamectina por Fenton com a concentração de Fe(II) mantida em 0,25 (Figura 5.12 A), 0,5 (Figura 5.12 B) e 1,0 $mmol L^{-1}$ (Figura 5.12 C), a concentração de H_2O_2 variou em 1,0, 5,0 e 10,0 $mmol L^{-1}$.

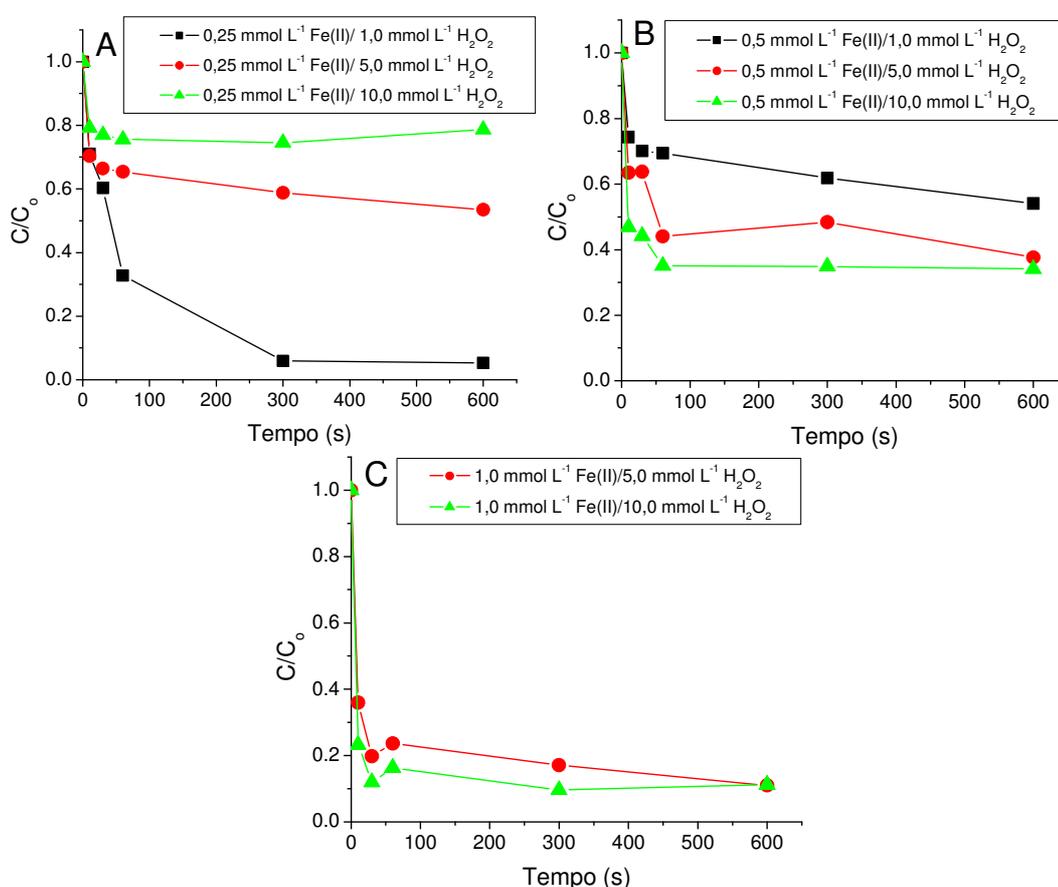


Figura 5.12: Influência de H_2O_2 na degradação de abamectina por Fenton. $[abamectina]_{inicial} = 500 \mu g L^{-1}$

Quando a concentração de Fe(II) foi mantida em 0,25 $mmol L^{-1}$ (Figura 5.12 A), com razões entre Fe(II) e H_2O_2 iguais a 1:4, 1:20 e 1:40, o aumento da concentração de H_2O_2 de 1,0 (razão de 1:4) para 10,0 $mmol L^{-1}$ (razão de 1:40) mostrou-se prejudicial ao processo: os valores de degradação foram reduzidos de 90 para 20%, respectivamente.

Ao empregar maiores concentrações de peróxido de hidrogênio, como nos casos em que a razão entre Fe(II) e H₂O₂ foi de 1:20 e 1:40, a redução na degradação da abamectina pode ser em decorrência do excesso de oxidante, o qual passa a atuar como capturador de radicais hidroxila (FAN *et al.*, 2011 e NOGUEIRA *et al.*, 2007). Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Dal Bosco *et al.* (2011), os quais verificaram um decréscimo na degradação de ivermectina ao utilizar razões de 1:20 entre Fe(II) e H₂O₂. Ay e Kargi (2010) relataram exatamente o inverso para a degradação do antibiótico amoxicilina, pois, ao aplicar Fe(II) e H₂O₂ em uma relação de 1:20, obtiveram degradação próxima de 100%.

Com a concentração de Fe(II) mantida em 0,5 mmol L⁻¹ (Figura 5.12 B), verificou-se aumento na degradação de abamectina de 40 para 70% com o aumento da concentração de oxidante de 1,0 para 10,0 mmol L⁻¹. Falmann *et al.* (1999) relataram que o aumento da concentração de oxidante resultou em aumento na degradação de diversos compostos orgânicos por Fenton, inclusive abamectina.

Para a concentração de Fe(II) fixada em 1,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.12 C), observa-se um pequeno aumento na taxa de degradação no decorrer dos primeiros 300 segundos de experimento com o aumento da concentração de H₂O₂ de 5,0 para 10,0 mmol L⁻¹.

Dessa forma, verifica-se que para 0,25 mmol L⁻¹ de Fe(II), o aumento da concentração de H₂O₂ mostrou-se prejudicial à degradação de abamectina (Figura 5.12 A). Por outro lado, quando foram utilizadas maiores concentrações de Fe(II), como 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹, o aumento da concentração de H₂O₂ resultou em incremento na degradação do fármaco (Figura 5.12 B e C).

A maior eficiência de degradação de abamectina foi verificada quando aplicados 1:4 de Fe(II) e H₂O₂, ou seja, 0,25 e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente, atingido valores de degradação superiores a 90%. As maiores taxas de degradação foram verificadas para as concentrações de 1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e

1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂, ou seja, quando empregadas as relações entre Fe(II) e H₂O₂ iguais a 1:5 e 1:10.

A estabilização da taxa de degradação verificada durante a degradação de abamectina por Fenton é um comportamento já observado por outros autores e pode também ser atribuída à reação de radicais hidroxila com hidróxidos ferrosos, quando em excesso, resultando em hidróxidos férricos, segundo a Equação 4.5 (DEZOTTI, 2008)



Em estudos realizados por Falmann *et al.* (1999), sobre a degradação de diversos pesticidas, inclusive abamectina, com aplicação de reagente de Fenton, a taxa de reação aumentou com o aumento da concentração de catalisador nos primeiros minutos, mas atingiu um limite em que não houve mais aumento da taxa de degradação.

Essa estabilização na taxa de degradação pode ter sido determinada pela constante de velocidade da reação entre Fe(II) e H₂O₂ ($k = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Equação 3.3) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



A formação de compostos intermediários resistentes ao tratamento também podem tornar a reação de degradação improdutiva (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001), pois os complexos formados, como ácidos carboxílicos, podem reagir com íons Fe(II) resultando em compostos orgânicos estáveis diminuindo a eficiência da reação (DEZOTTI, 2008). Em alguns casos, como em relatos de Gasparini (2011), a estabilização da degradação de compostos orgânicos presentes em efluente de refinaria de petróleo por Fenton pode ser em decorrência de insuficiência de peróxido de hidrogênio.

5.3.5 Foto-Fenton

Para a degradação por foto-Fenton, as faixas de concentrações testadas para o catalisador (Fe(II)) e para o oxidante (H₂O₂) foram as mesmas utilizadas para o processo Fenton, ou seja, variaram de 0,25 a 1,0 mmol L⁻¹ e de 1,0 a 10,0 mmol L⁻¹, respectivamente.

Os resultados obtidos para degradação de abamectina por foto-Fenton podem ser verificados na Figura 5.13.

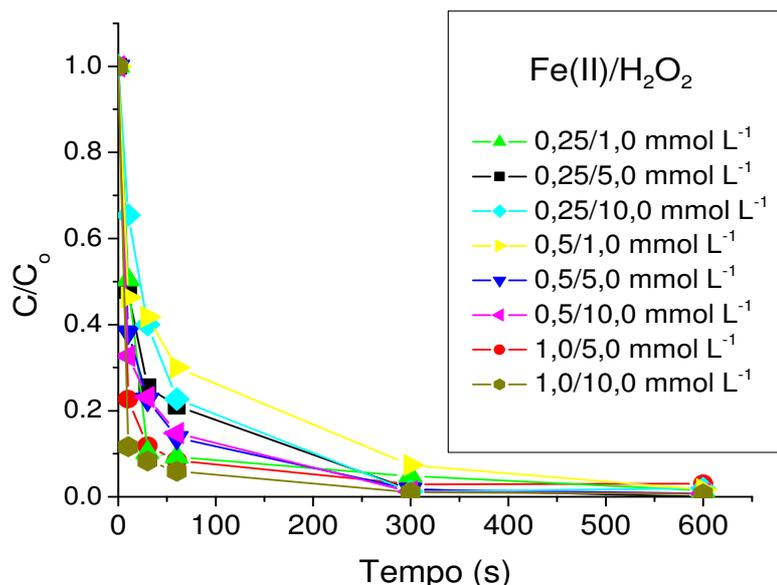


Figura 5.13: Degradação de abamectina por foto-Fenton.
[Abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

Observando-se a Figura 5.13, é possível notar que nos primeiros 60 segundos de experimento, as proporções de catalisador e oxidante que promoveram maior taxa de degradação foram as mesmas para o processo Fenton e foto-Fenton, ou seja, 0,25 e 1,0; 1,0 e 5,0 e 1,0 e 10,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e H₂O₂, respectivamente.

Tanto nos ensaios conduzidos para Fenton quanto para foto-Fenton, observou-se que, quando a concentração de catalisador foi bem menor que a concentração de oxidante, 0,25 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂, ou seja, relação de 1:40 entre Fe(II) e H₂O₂, houve redução na taxa das degradações.

Esse efeito prejudicial à degradação pode ter ocorrido devido à formação de radicais hidropoxila, os quais são produzidos nas reações com excesso de oxidante (Equação 4.2). Os radicais hidropoxila são menos reativos e têm menor potencial de oxidação que os radicais hidroxila (LEGRINI *et al.*, 1993).

Na Figura 5.14 pode ser observado o monitoramento do H₂O₂ durante o processo de degradação de abamectina por foto-Fenton.

Houve rápido consumo de H₂O₂. Em todas as concentrações de catalisador e oxidante avaliadas, após 600 segundos de experimento, as concentrações molares de H₂O₂ foram próximas do limite de detecção do método, o qual foi de 0,02 mmol L⁻¹.

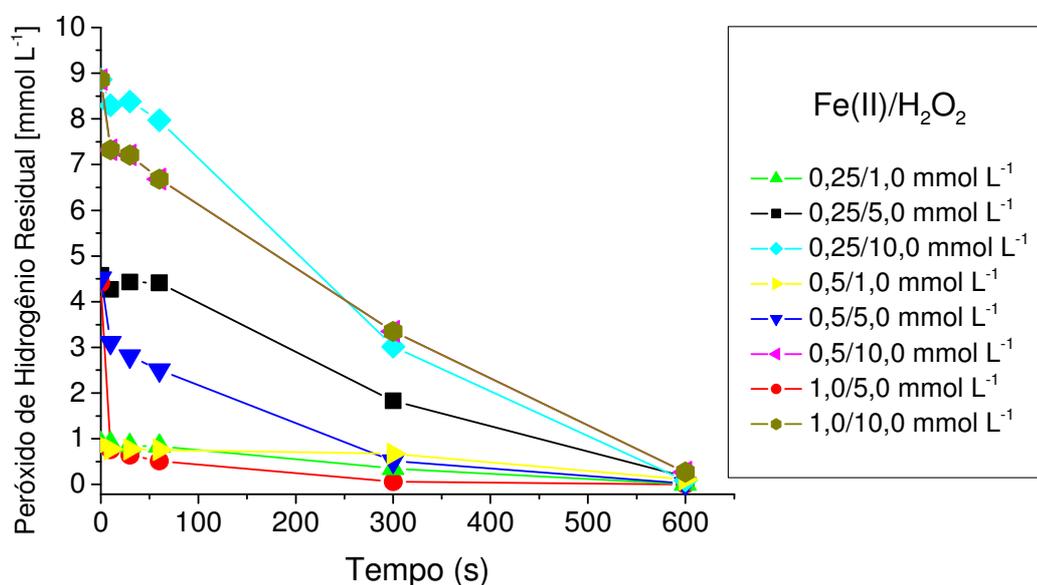


Figura 5.14: Monitoramento de H₂O₂ residual durante a degradação por foto-Fenton. [Abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

Com o intuito de identificar a melhor dosagem de catalisador e oxidante requerida para a reação de foto-Fenton, realizou-se o estudo da interferência das concentrações de catalisador e oxidante na degradação de abamectina.

5.3.5.1 Influência da concentração de Fe(II) no processo foto-Fenton

Na Figura 5.15 são mostrados os valores obtidos para degradação de abamectina por foto-Fenton, variando-se a concentração de Fe(II) em 0,25; 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹ e mantendo-se a concentração de H₂O₂ constante em 5,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.15 A) e 10,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.15 B).

O aumento da concentração de Fe(II) de 0,25 até 1,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.15 A e B) implicou em aumento da taxa de degradação logo nos primeiros 10 segundos de exposição. As degradações aumentaram de 50 para, aproximadamente, 80% quando empregado 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 5.15 A) e de 30 para, aproximadamente, 90% quando utilizado 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 5.15 B). Esses resultados corroboram com os obtidos por Lu *et al.* (2011) e Elmolla e Chaudhuri (2009), referentes à degradação de nematicida e diversos antimicrobianos por foto-Fenton.

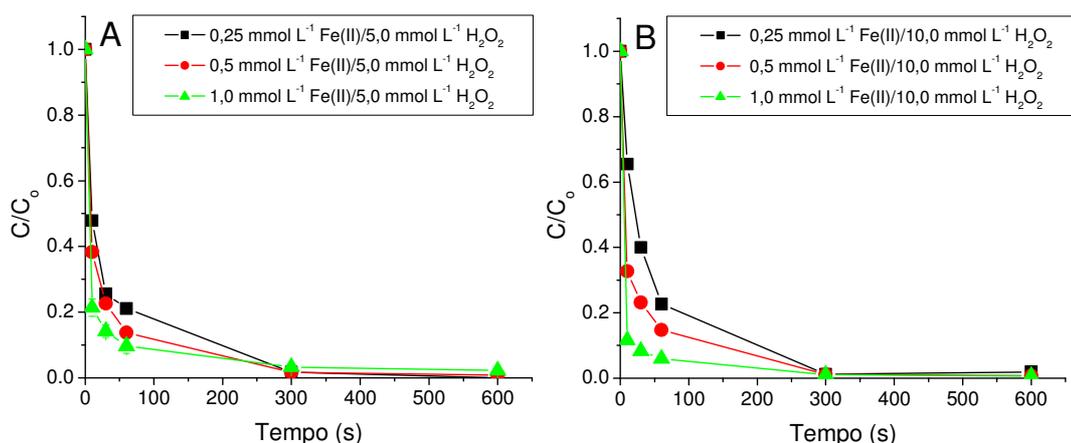


Figura 5.15: Influência de Fe(II) na degradação de abamectina por foto-Fenton. [abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

Entretanto, após os primeiros 60 segundos de irradiação, notou-se que a taxa de degradação de abamectina tendeu a permanecer constante, indicando que a maior influência do aumento da concentração de Fe(II) no meio ocorre no início da reação. O mesmo comportamento foi relatado por Dal Bosco *et al.* (2011).

5.3.5.2 Influência da concentração de H₂O₂ no processo foto-Fenton

Na Figura 5.16 tem-se a degradação de abamectina por foto-Fenton. Manteve-se a concentração de Fe(II) em 0,25; 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹ e variou-se a concentração de H₂O₂ em 1,0; 5,0 e 10,0 mmol L⁻¹ (Figura 16 A, B e C, respectivamente).

Para a degradação por foto-Fenton (1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂) foram realizados experimentos em triplicata e o desvio padrão variou de 0,005 a 0,02 (Figura 5.16 C).

O aumento da concentração de H₂O₂ de 1,0 até 10,0 mmol L⁻¹, com a concentração de Fe(II) em 0,25 mmol L⁻¹ (Figura 5.15 A), resultou em redução na taxa de degradação nos primeiros 60 segundos.

Em relatos de Lu *et al.* (2011), verificou-se que o excesso de oxidante resultou em redução na taxa de degradação de carbofurano por foto-Fenton devido ao efeito capturador de radicais hidroxila do peróxido de hidrogênio quando em baixas concentrações de Fe(II).

Quando a concentração de Fe(II) foi de 0,5 mmol L⁻¹ (Figura 5.16 B), o aumento da concentração de H₂O₂ de 1,0 para 5,0 mmol L⁻¹ resultou em aumento na taxa de degradação nos primeiros 60 segundos de experimento. No entanto, subsequentes aumentos na concentração de peróxido de hidrogênio não resultaram em incremento na degradação, ou seja, quando empregado 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂, a taxa de degradação manteve-se a mesma de quando se utilizou 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂.

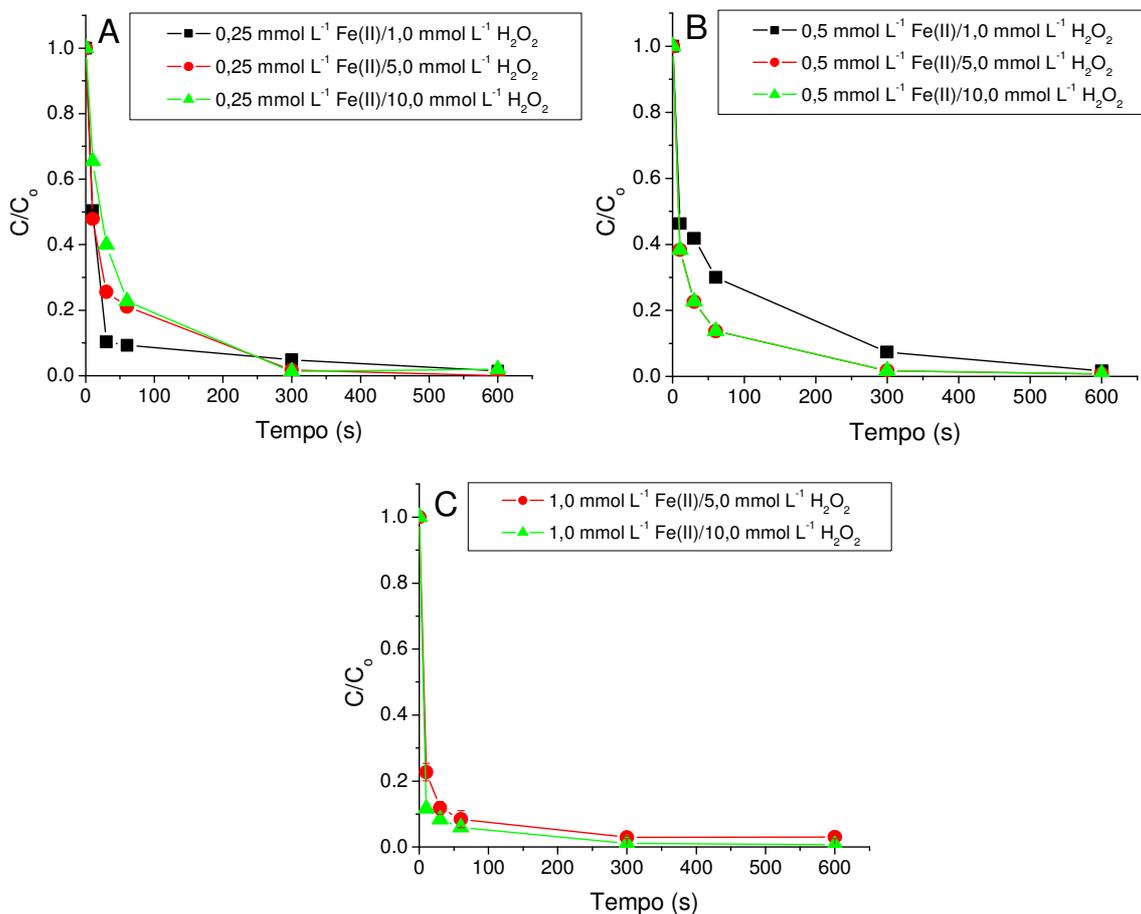


Figura 5.16: Influência de H₂O₂ na degradação de abamectina por foto-Fenton. [abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹

Mantendo-se a concentração de Fe(II) em 1,0 mmol L⁻¹, pode-se afirmar que não houve incremento na taxa de degradação quando a concentração de H₂O₂ aumentou de 5,0 para 10,0 mmol L⁻¹ (Figura 5.16 C).

Os resultados apresentados na Figura 5.16 A e B estão em acordo com os relatos de Klamerth *et al.* (2010), que verificaram aumento significativo na degradação de diversos compostos orgânicos, como cafeína e carbamazepina, empregando altas concentrações de peróxido de hidrogênio no processo foto-Fenton.

Tanto nos ensaios conduzidos para Fenton quanto para foto-Fenton, observou-se que, ao utilizar catalisador e oxidante em relações de 1:40, houve redução nas taxas

de degradações. Isso pode ter ocorrido devido à formação de radicais hidroperoxila, os quais são produzidos nas reações com excesso de oxidante, são menos reativos e têm menor potencial de oxidação que os radicais hidroxila (LEGRINI *et al.*, 1993).

6.4 Monitoramento da redução de toxicidade durante os processos de degradação utilizando *Daphnia similis*

Considerando o presente trabalho, ainda que os POA sejam muito eficientes na degradação de compostos orgânicos, os resultados da degradação de abamectina não oferecem informações sobre a toxicidade dos produtos formados. Sendo assim, os ensaios com *Daphnia similis* foram realizados com o intuito de avaliar a redução de toxicidade da solução de abamectina e a possível formação de produtos de degradação tóxicos durante os processos de oxidação aplicados. O microcrustáceo *Daphnia similis* foi selecionado por demonstrar grande sensibilidade às avermectinas (NOVELLI *et al.*, 2012).

Os organismos *Daphnia similis* utilizados nos ensaios de toxicidade atenderam aos critérios de aceitabilidade definidos na NBR 12.713/2009, pois, as amostras controle e branco não causaram imobilidade dos organismos expostos e a CE50 média, para o cloreto de sódio, foi de 2,68 g L⁻¹ (n = 11) variando de 2,18 a 3,18 g L⁻¹, valor compreendido entre ± 2DP, conforme preconiza a norma seguida.

A concentração efetiva (CE50-48h) da abamectina, em solução aquosa, para *Daphnia similis* foi de 0,16 µg L⁻¹ (n = 4, com intervalo de confiança entre 0,15 e 0,20 µg L⁻¹). Novelli *et al.* (2012) também verificaram a toxicidade de abamectina para *Daphnia similis* e encontraram valores de CE50-48h de 5,1 ng L⁻¹ para a abamectina, utilizando cetona como solvente da solução estoque. Autores como Tisler e Erzen (2006), em ensaios com *Daphnia magna*, encontraram CE50-48 de abamectina de 0,25 µg L⁻¹.

A ivermectina, um derivado sintético da abamectina (LANKAS e GORDON, 1989), mostrou-se mais tóxica que a abamectina para *Daphnia* spp: CE50-48 de 70 ng L⁻¹ para *D. similis* (DAL BOSCO *et al.*, 2011) e 5,7 ng L⁻¹ para *D. magna* (GARRIC *et al.*, 2007).

A sensibilidade de *D. magna* e *D. similis* podem ser consideradas similares do ponto de vista ecotoxicológico, com variabilidade aceitável. Buratini *et al.* (2004) realizaram estudos de toxicidade com *D. magna* e *D. similis* e concluíram que ambas as espécies exibiram sensibilidade comparável.

É válido ressaltar que diferenças verificadas entre resultados de CE50 são comuns, pois um grande número de variáveis está atrelado aos ensaios, como padrões primários de lotes diferentes, uso de solventes diferentes e o próprio manuseio dos operadores, os quais podem interferir na uniformidade dos resultados obtidos.

Para todos os ensaios de toxicidade foram realizados testes controle, sendo que todos os organismos desse teste apresentaram mobilidade. Os ensaios foram realizados em triplicata e o desvio padrão foi calculado, sendo aceitáveis para ensaios biológicos, desvios de até 20% (BEN *et al.*, 2009).

Verificou-se que a concentração de abamectina e a toxicidade decresceram ao longo do tempo de reação para todos os processos avaliados.

Nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 são apresentados os resultados da redução de toxicidade das soluções de abamectina degradadas no decorrer da aplicação dos processos. A redução de toxicidade foi calculada por diferença entre a diluição correspondente à CE50 das soluções em tempo inicial e a diluição correspondente à CE50 dos tempos de reação predefinidos. Comparou-se a eficiência de degradação obtida e a redução de toxicidade sob as mesmas condições, para os processos de UV e UV/H₂O₂ (Tabela 5.2), Fenton (Tabela 5.3) e foto-Fenton (Tabela 5.4).

Ao observar a Tabela 5.2, constata-se que a adição de 0,25 ou 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ à fotólise não causou incremento na redução de toxicidade para *Daphnia similis*.

Tabela 5.2: Comparação da redução de toxicidade para *Daphnia similis* durante a degradação por UV e UV/H₂O₂ ([abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹)

Processo	Tempo (s)	Degradação (%)	Redução da Toxicidade (%)	Desvio Padrão
UV	0	0	0	0
	10	33,6	38	± 9
	60	68,1	67	± 19
	600	97,5	NT	NT
UV/H₂O₂ [0,25 mmol L⁻¹]	0	0,0	0	0
	10	32,5	59	± 8
	60	66,1	74	± 5
	600	98,6	89	± 3
UV/H₂O₂ [5,0 mmol L⁻¹]	0	0,0	0	0
	10	34,7	44	± 5
	60	66,8	70	± 5
	600	99,1	NT	NT

NT – não tóxico

Em 600 segundos de experimento, não houve toxicidade suficiente nas amostras para que o número mínimo de organismos imóveis fosse atingido nas triplicatas dos testes de UV e UV/H₂O₂ [5,0 mmol L⁻¹], para as diluições empregadas, impossibilitando o cálculo da redução de toxicidade para as condições adotadas, dessa forma NT indica não tóxico.

Na Tabela 5.3 estão os resultados de redução da toxicidade durante a degradação de abamectina por Fenton para algumas concentrações de Fe(II) e H₂O₂.

Quando se utilizou 1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (Tabela 5.3) a redução de toxicidade acompanhou a eficiência de degradação, mas em 600 segundos de reação, quando a degradação atingiu eficiência de 89%, não foi possível calcular a redução de toxicidade, pois não houve o número mínimo de organismos imóveis.

Ao utilizar baixas concentrações de Fe(II) e H₂O₂, 0,25 e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente, observou-se que a redução de toxicidade não acompanhou a eficiência de degradação, pois, em 600 segundos de reação, houve 75% de redução de toxicidade ainda que tenha sido alcançado 94% de degradação. Esse fato pode ter ocorrido devido às reduzidas concentrações de reagentes envolvidos.

Tabela 5.3: Comparação da redução de toxicidade para *Daphnia similis* durante a degradação por Fenton ([abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹)

Processo	Tempo (s)	Degradação (%)	Redução da Toxicidade (%)	Desvio Padrão
Fenton [1,0 mmol L ⁻¹ Fe(II)/ 5,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂]	0	0,0	0	0
	10	64,1	65	± 20
	60	76,3	71	± 9
	600	89,0	NT	NT
Fenton [0,25 mmol L ⁻¹ Fe(II)/ 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂]	0	0,0	0	0
	10	29,0	36	± 12
	60	67,2	55	± 17
	600	94,7	75	± 10
Fenton [0,25 mmol L ⁻¹ Fe(II)/ 5,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂]	0	0,0	0	0
	10	29,6	8	± 7
	60	34,6	27	± 8
	600	46,5	29	± 10

NT – não tóxico

O uso de H₂O₂ em excesso, formando uma relação de 1:20 entre Fe(II) e H₂O₂, resultou em degradação de 46% e redução de toxicidade ainda menor, na ordem de 29%. Como discutido anteriormente, o excesso de H₂O₂ mostrou-se prejudicial à degradação e não proporcionou incremento à redução de toxicidade.

Utilizando 1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂, em 600 segundos de degradação por Fenton, a redução de toxicidade foi tão alta que não foi possível calculá-la. Dal Bosco *et al.* (2011), em estudos sobre a degradação de ivermectina por Fenton, verificaram 78% de redução de toxicidade em ensaios com *Daphnia similis* e 81,3% de degradação após 60 segundos de exposição, ao utilizar 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹ de

Fe(II) e H₂O₂, respectivamente. Ben *et al.* (2009), ao estudarem a degradação de fármacos veterinários por reagente de Fenton, observaram redução na toxicidade após degradação, utilizando-se *Daphnia magna* como organismo-teste.

Na Tabela 5.4 têm-se os resultados de redução da toxicidade para *Daphnia similis* das amostras tratadas por foto-Fenton.

Com a aplicação do processo foto-Fenton (1,0 e 5,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e H₂O₂, respectivamente), verificou-se degradação de 77,3% de abamectina e a redução de toxicidade não pôde ser mensurada devido ao número mínimo de organismos imóveis não ter sido atingido logo nos primeiros 10 segundos de exposição, em decorrência da elevada degradação do fármaco.

Tabela 5.4: Comparação da redução de toxicidade para *Daphnia similis* durante a degradação por foto-Fenton ([abamectina]_{inicial} = 500 µg L⁻¹)

Processo	Tempo (s)	Degradação (%)	Redução da Toxicidade (%)	Desvio Padrão
Foto-Fenton [1,0 mmol L ⁻¹ Fe(II)/ 5,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂]	0	0,0	0	0
	10	77,3	NT	NT
	60	91,5	NT	NT
	600	96,9	NT	NT
Foto-Fenton [0,25 mmol L ⁻¹ Fe(II)/ 1,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂]	0	0,0	0	0
	10	49,6	41	± 13
	60	90,7	71	± 14
	600	98,6	NT	NT
Foto-Fenton [0,25 mmol L ⁻¹ Fe(II)/ 5,0 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂]	0	0,0	0	0
	10	52,1	47	± 15
	60	78,9	NT	NT
	600	99,9	NT	NT

NT – não tóxico

Os valores apresentados na Tabela 5.4 indicaram que, para foto-Fenton, o aumento da concentração de catalisador e oxidante utilizados proporcionou maior redução de toxicidade. Ao utilizar a razão entre Fe(II) e H₂O₂ de 1:20, obteve-se a

menor redução de toxicidade. A razão de 1:4 resultou em redução de toxicidade menor que a verificada quando a razão de 1:5 foi aplicada. A razão entre Fe(II) e H₂O₂ que ofereceu melhores resultados para a redução de toxicidade para *Daphnia similis* foi de 1:5.

Na Figura 5.17 tem-se um gráfico comparativo para a redução de toxicidade de abamectina no decorrer da degradação por UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton. Para a confecção do gráfico, adotou-se redução de toxicidade não tóxico como igual a 99% apenas para melhor ilustração.

Ao comparar a toxicidade das soluções de abamectina degradadas por UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton no decorrer de 600 segundos de experimento, verificou-se que, praticamente, não houve diferença na redução da toxicidade pelos processos de fotólise, UV/H₂O₂ e Fenton, embora não tenha havido adição de reagentes para o tratamento por UV.

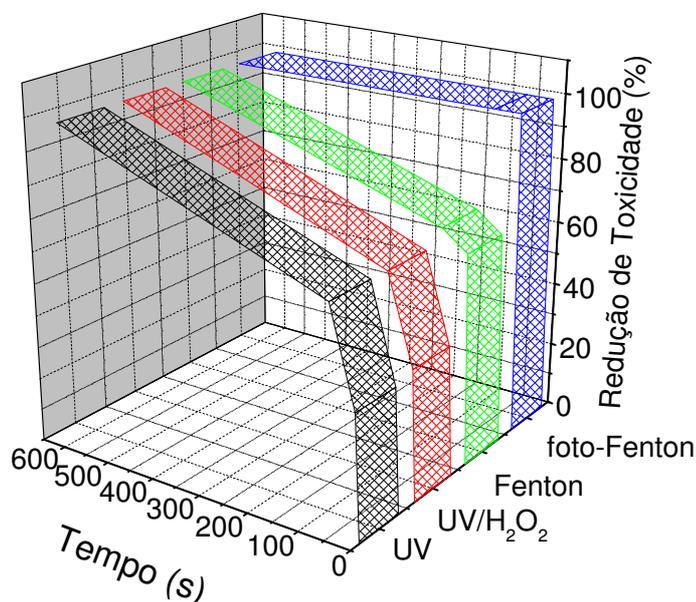


Figura 5.17: Redução de toxicidade para *Daphnia similis* durante diversos processos de degradação: UV ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$), UV/H₂O₂ ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$, [H₂O₂] = 5,0 mmol L⁻¹), Fenton (1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂)

A elevada taxa de degradação de abamectina é seguida por rápida redução de toxicidade para foto-Fenton (Figura 5.17). A adição da radiação UV ao processo de Fenton resultou em maior redução da toxicidade do fármaco logo nos primeiros 10 segundos de reação.

Pelos resultados obtidos nos ensaios de toxicidade é possível sugerir que as soluções formadas pelos prováveis produtos intermediários formados durante a aplicação dos processos de degradação estudados não apresentaram toxicidade maior que a solução original de abamectina, para o microcrustáceo *Daphnia similis*.

6 CONCLUSÕES

A metodologia adotada empregando-se cromatografia a líquido de alta eficiência com detector UV, mostrou-se adequada para determinação de abamectina em amostras aquosas.

Os experimentos de peroxidação conduzidos com diversas concentrações de H_2O_2 não se mostraram eficientes na degradação de abamectina.

Não houve diferenças de degradação entre os processos empregando UV e UV/ H_2O_2 , mesmo variando a concentração de H_2O_2 .

O reagente de Fenton mostrou-se bastante efetivo para degradação de abamectina. Foram obtidos valores de degradação superiores a 90% em 600 segundos de experimento para as concentrações de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de catalisador e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de oxidante. O excesso de H_2O_2 , em relação à quantidade de catalisador, retarda a velocidade das reações de degradação devido à produção de radicais hidroperoxila, os quais competem na reação com os radicais hidroxila.

O processo foto-Fenton mostrou-se bastante eficiente na degradação de abamectina, apresentando 90% de degradação em 10 segundos de experimento, para as concentrações de catalisador e oxidante de $1,0$ e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. O excesso de oxidante e de catalisador reduziu a taxa de degradação nos primeiros 60 segundos de reação. Após os 600 segundos de experimento, todas as concentrações

de Fe(II) e H₂O₂ avaliadas resultaram em, aproximadamente, 99% de degradação de abamectina.

Os ensaios de toxicidade para o microcrustáceo *Daphnia similis* mostraram que houve redução de toxicidade com aplicação dos processos de degradação de abamectina por UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton.

A adição de H₂O₂ à degradação por fotólise não proporcionou diferenças na redução de toxicidade para *Daphnia similis*.

O aumento de oxidante na degradação por Fenton mostrou-se prejudicial também à redução de toxicidade.

O aumento de catalisador e oxidante nas reações de foto-Fenton resultou em maior redução de toxicidade.

O processo de degradação que proporcionou maior velocidade de redução de toxicidade e maior taxa de degradação de abamectina foi foto-Fenton com 1,0 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELLÁN, M.N.; BAYARRI, B.; GIMENEZ, J.; COSTA, J. Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Aqueous Suspension of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 74, p. 233–241, 2007.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.713 - Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera)**: Rio de Janeiro, 2009.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research** v. 37, p. 993–1004, 2003.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003**.
- AY, F. & KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. **Journal of Hazardous Materials** v. xxx, p. xxx–xxx, 2010.
- BADAWY, M.; WAHAAB, R.A.; EL-KALLINY, A.S. Fenton – biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v. 167, p. 567–574, 2009.
- BANDALA, E.R.; MARTINEZ, D.; DIONYSIOU, D.D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. **Toxicon** v. 43, p. 829-832, 2004.

- BEN, W.; QIANG, Z.; PAN, X.; CHEN, M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. **Water Research** v. 43, p. 4392–4402, 2009.
- BOONSTRA, H.; REICHMAN, E.P.; BRINK, P.J. Effects of the veterinary pharmaceutical ivermectin in indoor aquatic microcosms. **Arch Environ Contam Toxicol** v. 60, p. 77–89, 2011.
- BORGES, F.A.; SILVA, H.C.; BUZZULINI, C.; SOARES, V.E.; SANTOS, E.; OLIVEIRA, G.P.; COSTA, A.J. Endectocide activity of a new long-action formulation containing 2.25% ivermectin + 1.25% abamectin in cattle. **Veterinary Parasitology** v. 155, p. 299-307, 2008.
- BREWER, B.N.; ARMBRUST, K.L.; MEAD, K.T.; HOLMES, W.E. Determination of abamectina in soil samples using high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry** v. 18, p. 1693–1696, 2004.
- BURATINI, S.V.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P.A. Evaluation of *Daphnia similis* as a test species in ecotoxicological assays. **Bull. Environmental Contamination and Toxicology** v. 73, p. 878–882, 2004.
- CATALKAYA, E.C. & KARGI, F. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials** v. 168. P. 688–694, 2009.
- CHAN, K.H. & CHU W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere** v. 51, p. 305–311, 2003.
- CHUNG, K.; YANG, C.C.; WU, M.L. Agricultural avermectins: An uncommon but potentially fatal cause of pesticide poisoning. **Annals of Emergency Medicine** v. 34, p. 51–57, 1999.
- DA SILVA, C.R., MANIERO, M.G., RATH, S. GUIMARÃES, J.R. Antibacterial Activity Inhibition after the Degradation of Flumequine by UV/H₂O₂. **Journal of Advanced Oxidation Technologies** v. 14, p. 106-114, 2011.

DAL BOSCO, S.M.; BARBOSA, I.M.; CANDELLO, F.P.; MANIERO, M.G.; RATH, S.; GUIMARÃES, J.R. Degradation of Ivermectin by Fenton and photo-Fenton and Toxicity Test using *Daphnia similis*. **Journal of Advanced Oxidation Technologies** v. 14, no. 2, p. 292-301, 2011.

DANAHER, M.; HOWELLS, L.C.; CROOKS, S.R.H.; CERKVENIK-FLAJS, V.; O'KEEFFE, M. Review of methodology for the determination of macrocyclic lactone residues in biological matrices. **Journal of Chromatography B** v. 844, p. 175–203, 2006.

DAUGHTON, C.G. & TERNES, T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change. **Environmental Health Perspectives** v. 107, p. 907–938, 1999.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos** - E-papers, Rio de Janeiro, 2008. 360 p.

DÍAZ-CRUZ, M.S.; LÓPEZ DE ALDA, M.J.; BARCELÓ, D. Environmental Behavior and Analysis of Veterinary and Human Drugs in Soils, Sediments and Sludge. **Trends in Analytical Chemistry** v. 22, n. 6, p. 340-351, 2003.

DOMÈNECH, X.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. Processos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, CYTED, 2001 (em espanhol).

ELKANZI, E.M. & KHENG, G.B. H₂O₂/UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials** v. B73, p. 55–62, 2000.

ELMOLLA, E.S. & CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials** v. 172, p. 1476–1481, 2009.

EPA – United States Environmental Protection Agency – **Alternative Disinfectants and Oxidants: Guidance Manual**. EPA, 1999.

ERZEN, N.K.; KOLAR, L.; FLAJS, V.C.; KUZNER, J.; MARC, I.; POGACNIK, M.
Degradation of abamectin and doramectin on sheep grazed pasture. **Ecotoxicity**
v. 14, p. 627–635, 2005.

ESCALADA, J.P.; GIANOTTI, J.; PAJARES, A.; MASSAD, W.A.; AMAT-GUERRI, F.;
GARCIA, N.A. Photodegradation of the Acaricide Abamectin: A Kinet Study.
Journal of Agricultural and Food Chemistry v. 56, p. 7355–7359, 2008.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of
the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis**
Today v. 54, p. 309–319, 1999.

FAN, C.; TSUI, L.; LIAO, M.C. Parathion degradation and its intermediate formation by
Fenton process in neutral environment. **Chemosphere** v. 82, p. 229–236, 2011.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **University Chemical**
Laboratory, Cambridge, p. 899-910, 1894.

GASPARINI, M.C. **Águas de processo da REPLAN: qualidade e aplicação de**
processos oxidativos avançados. 2011. 170 f. Dissertação (Mestrado –
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo), UNICAMP, Campinas,
SP.

GARRIC, J.; VOLLAT, B.; DUIS, K.; PÉRY, A.; JUNKER, T.; RAMIL, M.; FINK, G.;
TERNES, T. A. Effects of the parasiticide ivermectin on the cladoceran *Daphnia*
magna and the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Chemosphere** v. 69,
p. 903–910, 2007.

GHALY, M.Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of
p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study.
Waste Management v. 21, p. 41-47, 2001.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LIITZHOF, L.
H.C. H.; JORGENSEN, S E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical
substances in the environment – A Review. **Chemosphere** v. 36, p. 357–393,
1998.

HAMILTON, M.A.; RUSSO R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman - Karber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environ. Sci. Technol**, v. 12, p. 417, 1978.

HAPESHI, E.; ACHILLEOS, A.; VASQUEZ, M.I.; MICHAEL, C.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P. Drugs degrading photocatalytically: kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titaniz suspensions. **Water Research** v. 44, p. 1737–1746, 2010.

HERNANDO, M.D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta** v. 69, p. 334-342, 2006.

HOLMSTRUP, M.; BINDESBOL, A.M.; OOSTING, G.J.; DUSCHL, A.; SCHEIL, V.; KOHLER, H.R.; LOUREIRO, S.; SOARES, A.M.V.M.; FERREIRA, A.L.G.; KIENLE, C.; GERHARDT, A.; LASKOWSKI, R.; KRAMARZ, P.E.; BAYLEY, M.; SVENDSEN, C.; SPURGEON, D.J. Interactions between effects of environmental chemicals and natural stressors: A review. **Science of the Total Environment** v. 408, p. 3746–3762, 2010.

HU, Q.; ZHANG, C.; WANG, Z.; CHEN, Y.; MAO, K.; ZHANG, X.; XIONG, Y.; ZHU, M. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials** v. 154, p. 795–803, 2008.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage** v. 13, p. 361-377, 1993.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=499&id_pagina=1>, acesso em 06/04/2011.

IKEDA, H. & OMURA, S. Avermectin biosynthesis. **Chemical Review** v. 97, p. 2591-2609, 1997.

JENCIC, V.; CERNE, M.; ERZEN, N.K.; KOBAL, S.; FLAJS, V.C. Abamectin effects in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Ecotoxicology** v. 15, p. 249–257, 2006.

- JONES, O.A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J.N. Potential Ecological and Human Health Risks Associated with the Presence of Pharmaceutically Active Compounds in the Aquatic Environment. **Critical Reviews in Toxicology** v. 34, n. 4, p. 335-350, 2004.
- KAVITHA, V. & PALANIVELU, K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. **Water Research** v. 39, p. 3062–3072, 2005.
- KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, R.S.; MALDONADO, M.I.; AGUERA, A.; FÉRNANDEZ-ALBA, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research** v. 44, p. 545–554, 2010.
- KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. **Journal of Hazardous Materials** v. 166, p. 1134-1140, 2009.
- KIM, Y.; JUNG, J.; KIM, M.; PARK, J.; BOXALL, A.B.A.; CHOI, K. Prioritizing veterinary pharmaceuticals for aquatic environment in Korea. **Environmental Toxicology and Pharmacology** v. 26, p. 167-176, 2008.
- KOLAR, L.; ERZEN, N.K; HOGERWERF, L.; GESTEL, C.A.M. Toxicity of abamectina and doramectin to soil invertebrates. **Environmental Pollution** v. 151, p. 182-189, 2008.
- KOLPIN, D.W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.R.; BUXTON, H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S streams, A national reconnaissance. **Environmental Science and Technology** v. 36, p. 1202–1211, 2002.
- KROGH, K.A.; BJÖRKLUND, E.; LOEFFLER, D.; FINK, G.; HALLING-SØRENSEN, B.; TERNES, T.A. Development of an analytical method to determine avermectins in water, sediments and soils using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A** v. 1211, p. 60-69, 2008.

LANKAS, G.R. & GORDON, L.R. Ivermectin and Abamectin. **Toxicology**, p. 102-107, 1989.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. **Chemosphere** v. 93, p. 698-671, 1993.

LU, L. A.; MA, Y.S.; KUMAR, M.; LIN, J.G. Photochemical degradation of carbafuran and elucidation of removal mechanism. **Chemical Engineering Journal** v. 166, p. 150–156, 2011.

MALATO, S.; FÉRNANDEZ-IBAÑÉS, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today** v. 147, p. 1–59, 2009.

MANIERO, M.G.; BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of the Total Environment** v. 407, p. 105-115, 2008.

MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de Hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova** v. 26, n^o. 3, p. 373–380, 2003.

MILHOME, M.A.L.; SOUZA, D.O.B.; LIMA, F.A.F.; NASCIMENTO, R.F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n^o 3, p. 363–372, 2009.

NEYENS, E. & BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials** v. B98, p. 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in photo-Fenton Reactions using Metavanadate. **Talanta** v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA M.R.A.; VILLA R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova** v. 30, n^o 2, p. 400–408, 2007.

- NOVELLI, A.; VIEIRA, B. H.; CORDEIRO, D.; CAPPELINI, L.T.D.; VIEIRA, E.M.; Espíndola, E.L.G. Lethal affects of abamectin on the aquatic organisms *Daphnia similis*, *Chironomus xanthus* and *Danio rerio*. **Chemosphere** v. 86, p. 36-40, 2012.
- NOVELLI, A.; VIEIRA, B.H.; VASCONCELOS, A.M.; PERET, A.C.; ESPÍNDOLA, E.L.C. Field and laboratory studies to assess the effects of Vertimec® 18EC on *Daphnia similis*. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 75, p. 87-93, 2012.
- PASCHOAL, J.A.R. **Resíduos de antimicrobianos em peixe: depleção residual e desenvolvimento de métodos analíticos**. 2007. 175 f. Tese (Doutorado - Instituto de Química) Unicamp – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 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.
- PITTERNA, T.; Cassayre, J.; Huter, O.F.; Jung, P.M.J.; Maienfish, P.; Kessabi, F.M.; Quaranta, L.; Tobler, H. New ventures in the chemistry of avermectins. **Bioorganic & Medicinal Chemistry** v. 17, p. 4085–4095, 2009.
- PRAT, M.D.; BENITO, J.; COMPAÑÓ, R.; HERNÁNDEZ-ARTESEROS, J.A.; GRANADOS, M. Determination of Quinolones in Water Samples by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorimetric Detection. **Journal of Chromatography A** v. 1041, p. 27–33, 2004.
- RANGEL, V.B. **Resistência de *Haemonchus placei* (PLACE, 1893), *Cooperia punctata* (von LINSTOW, 1907) e *Oesophagostomum radiatum* (RUDOLPHI, 1803) às avermectinas em bovinos, em propriedade rural de Minas Gerais**. 2008. 76 f. Tese (Doutorado - Escola de Medicina Veterinária). UFMG, Belo Horizonte, MG.
- REIS FILHO, R.W.; BARREIRO, J.C.; VIEIRA, E.M.; CASS, Q.B. Fármacos, ETes e Corpos Hídricos, **Revista Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science** v. 2, n.3, p. 54-61, 2007.

- REMEDIOS, F.; ANTONIA, G.F.; LUIS, M.V.J.; ROBERTO, R.G.; ELENA, H.T.M. One-year Routine Application of a New and Rapid Method Based on Ultra Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry to the Analysis of Selected Pesticides in Citrus Fruits. **Analytical Sciences** v. 25, p. 535-540, 2009.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova** v. 27, p. 771–780, 2004.
- RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of P-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research** v. 35, nº 2, p. 387–396, 2001.
- SAMMARTINO, M.P.; BELLANTI, F.; CASTRUCCI, M.; RUIU, D.; VISCO, G.; ZOCCARATO, T. Ecopharmacology: Deliberated or Casual Dispersion of Pharmaceutical Principles, Phytosanitary, Personal Health Care and Veterinary Products in Environment Needs a Multivariate Analysis or Expert Systems for the Control, the Measure and the Remediation. **Microchemical Journal** v. 88, p. 201–209, 2008.
- SANDERSON, H.; LAIRD, B.; POPE, L.; BRAIN, R.; WILSON, C.; JOHNSON, D.; BRYNING, G.; PEREGRINE, A.S.; BOXALL, A.; SOLOMON, K. Assessment of the environmental fate and effects of ivermectin in aquatic mesocosms. **Aquatic Toxicology** v. 58, p. 229-240, 2007.
- SANTOS, E.; BORGES, F.A.; CHO, H.S. Farmacocinética de uma nova formulação de longa ação contendo ivermectina 2,25 % + abamectina 1,25 % em bovinos. **A Hora Veterinária**, nº. 5 edição extra, p. 6–11, 2003.
- SARI, P.; RAZZAK, M.; TUCKER, I.G. Rapid, simultaneous determination of Levamisole and Abamectin in liquid formulations using HPLC. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies** v. 27, p. 351-364, 2004.
- SCHWEITZER, N.; FINK, G.; TERNES, T.A.; DUIS, K. Effects of ivermectin-spiked cattle dung on a water-sediment system with the aquatic invertebrates *Daphnia magna* and *Chironomus riparius*. **Aquatic Toxicology** v. 97, p. 304–313, 2010.

- SEAMAN, J.T.; EAGLESON, J.S.; CARRIGAN, M.J.; WEBB, R.F. Avermectin B1 toxicity in a herd of Murray Grey cattle. **Australian Veterinary Journal** v. 64, n^o. 9, p. 284-285, 1987.
- SEELANAN, P.; SRISA-ART, M.; PETSOM, A.; NHUJAK, T. Determination of avermectins in commercial formulations using microemulsion electrokinetic chromatography. **Analytica Chimica Acta** v. 570, p. 8-14, 2006.
- SEIXAS, J.N.; PEIXOTO, P.V.; ARMIÉN, A.G.; JABOUR, F.F.; BRITO, M.F. Aspectos clínicos e patogênicos da intoxicação por abamectina em bezerros. **Pesquisa Veterinária Brasileira** v. 26, n^o. 3, p. 161-166, 2006.
- SHEMER, H. & LINDEN, K. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. **Journal of Hazardous Materials** v. B136, p. 553–559, 2006.
- SHOOP, W. & SOLL, M. Chemistry, pharmacology and safety of the macrocyclic lactones: Ivermectin, Abamectin and Eprinomectin. VERCRUYSSSE, J.; REW, R.S. (Ed.) *Macrocyclic lactones in antiparasitic therapy*. **Wallingford**, p. 14–16, 2002.
- SHOOP, W.L.; MROZIK, H.; FISHER, M.H. Structure and activity of avermectins and milbemycins in animal health. **Veterinary Parasitology** v. 59, p. 139–159, 1995.
- SINDAN – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Saúde Animal, disponível em <<http://www.sindan.org.br>> acesso em 05/04/2011.
- SOUZA, S.V.C.; SILVA, G.; DINIZ, M.H.G.M.; SANTOS, E.V.; LIMA, J.A.; TEODORO, J.C. Determinação de resíduos de avermectinas em fígado bovino por cromatografia líquida de alta eficiência. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** v. 23, n. 1, p. 54-58, 2003.
- SOYUNCU, S.; OKTA, Y.C.; BERK, Y.; EKEN, C. Abamectin intoxication with coma and hypotension. **Clinical Toxicology** v. 45, p. 299-300, 2007.
- SUGAWARA, T.; KAWASHIMA, N.; MURAKAMI, T.N. Kinetic study of Nafion degradation by Fenton reaction. **Journal of Power Sources** v. 196, p. 2615–2620, 2011.

- STEEL, J.W. Pharmacokinetics and Metabolism of Avermectins in Livestock, **Veterinary Parasitology** v. 48, p. 45-57, 1993.
- TEIXEIRA C.P.A.B. & JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. 83 p., 2004.
- TERNES, T.A. Analytical Methods for Determination of Pharmaceuticals in Aqueous Environmental Samples. **Trends in Analytical Chemistry** v. 20, n. 8, p. 419-434, 2001.
- TERNES, T.A.; STÜBER, J.; HERMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: a Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater. **Water Research** v. 37, p. 1976-1982, 2003.
- TEKIN, H.; BILKAY, O.; ATABERK, S.S.; BALTA, T.H.; CERIBASI, I.H.; SANIN, F.D.; DILEK, F.B.; YETIS, U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v. B136, p. 258–265, 2006.
- TISLER, T. & ERZEN, N. K. Abamectin in the Aquatic Environment. **Ecotoxicology** v. 15, p. 495–502, 2006.
- TROVÓ, A.G.; MELO, S.A.S.; NOGUEIRA, R.F.P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicilin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process – Application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 198, p. 215–220, 2008.
- TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova** v. 28, nº. 5, p. 847–851, 2005.
- VALENZUELA, A.I.; POPA, D.S.; REDONDO, M.J.; MAÑES, J. Comparison of various liquid chromatographic methods for the analysis of avermectins residues in citrus fruits. **Journal of Chromatography A** v. 918, p. 59–65, 2001.

- VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; ISCHIA, M. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere** v. 54, p. 497–505, 2004.
- XU, X.R.; LI, X.Y.; LI, X.Z.; LI, H.B. Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe⁺²/H₂O₂ and UV/Fe⁺²/H₂O₂ processes. **Separation and Purification Technology** v. 68, p. 261–266, 2009.
- XU, X.R.; LI, H.B.; WANG, W.H.; GU, J.D. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton processes. **Chemosphere** v. 57, p. 595–600, 2004.
- WISLOCKI, P.G.; HALLEY, B.A.; VANDENHEUVEL, W.J.A. Environmental effects of the usage of avermectins in livestock. **Veterinary Parasitology** v. 48, p. 109–125, 1993.
- YOSHII, K.; KAIHARA, A.; TSUMURA, Y.; ISHIMITSU, S.; TONOGAI, Y. Liquid chromatographic determination of emamectin, milbemectin, ivermectin and abamectin in crops and confirmation by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A** v. 896, p. 75-85, 2000.
- YUANG, F.; HU, C.; HU, X.; QU, J.; YANG, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/ H₂O₂. **Water Research** v. 43, p. 1766–1774, 2009.
- ZAGATTO, A. & BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática - princípios e aplicações**. RIMA, 2^a edição, São Carlos/SP, 486 p. 2008.