

# Avaliação da aplicabilidade dos processos fotocatalítico e Fenton na degradação do herbicida bentazona

## Evaluation of the applicability of Fenton and photocatalytical processes in the degradation of the herbicide Basagran600®

Camila Larissa Hinterholz<sup>1(\*)</sup>

Mauricio Ferreira da Rosa<sup>2</sup>

Viviane da Silva Lobo<sup>3</sup>

Reinaldo Aparecido Bariccatti<sup>4</sup>

### Resumo

Este trabalho traz uma comparação entre os processos fotocatalítico e Fenton aplicados na degradação, em solução aquosa, do herbicida bentazona (BZ), princípio ativo do produto comercial Basagran®. Os experimentos pelo processo fotocatalítico foram realizados com três níveis de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e os experimentos pelo processo Fenton foram realizados de acordo com um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. Para o acompanhamento de todos os experimentos foi empregada espectrofotometria na região do UV-vis. Com o intuito de avaliar a toxicidade dos compostos gerados pela exposição do BZ aos tratamentos estudados, foram feitos ensaios de toxicidade utilizando o micro-crustáceo *Artemia salina*. O LC<sub>50</sub> encontrado para o BZ foi de 0,454 g L<sup>-1</sup>. Após a degradação, foi observada uma redução significativa na taxa de morte deste micro-crustáceo, sendo que o melhor resultado obtido foi com o processo Fenton, onde a porcentagem de mortes caiu de 42% comparado ao experimento controle.

**Palavras-chave:** Basagran600; *Artemia salina*; POA.

---

1 Engenheira Química; Mestranda em Engenharia Química na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE; Endereço: Rua da Faculdade, n. 645, Jardim Santa Maria, Caixa Postal: 520, CEP: 85903-000, Toledo, Paraná, Brasil; E-mail: camilalarissa9@hotmail.com (\*) Autora para correspondência.

2 Dr.; Químico; Professor Associado B do Centro de Engenharias e Ciências Exatas e dos Programas de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas e Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE; Endereço: Rua da Faculdade, n. 645, Jardim Santa Maria, Caixa Postal: 520, CEP: 85903-000, Toledo, Paraná, Brasil; E-mail: mauricio\_rosa@ymail.com

3 Dra.; Engenheira Química; Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Campus Toledo; Endereço: Rua Cristo Rei, n. 19, Vila Becker, CEP: 85902-040, Toledo Paraná, Brasil; E-mail: viviane.lobo@gmail.com

4 Dr.; Químico; Professor Associado do Centro de Engenharia e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE; Endereço: Rua da Faculdade, n. 645, Jardim Santa Maria, Caixa Postal: 520, CEP: 85903-000, Toledo, Paraná, Brasil; Toledo E-mail: bariccatti@yahoo.com.br

## Abstract

This paper presents a comparison of the photocatalytic and Fenton processes applied to the degradation of the herbicide bentazone (BZ) in aqueous solution. The experiments were performed by photocatalytic process with three levels of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition, and the Fenton process were performed according to a 2<sup>3</sup> factorial design. To the accompaniment of all experiments was used spectrophotometry in the UV-vis region. In order to evaluate the toxicity of the compounds generated by exposure of BZ treatments studied, toxicity of the compounds generated by exposure of BZ to the treatments studied, toxicity tests were made using the micro-crustacean *Artemia salina*. The LC<sub>50</sub> found for BZ was 0.454 g L<sup>-1</sup>. After degradation, it was observed a significant decrease in death rates of *Artemia salina*, and the best results was obtained with the Fenton process, which percentage of deaths lowered approximately 42% compared to the control experiment.

**Key words:** Basagran600; *Artemia salina*; AOP.

## Introdução

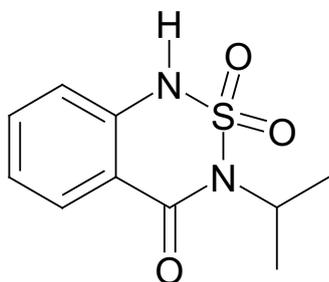
A poluição se tornou uma das questões mais discutidas pela sociedade em geral. Segundo Teixeira e Jardim (2004), este aumento da poluição se deve principalmente a fatores antropogênicos, tais como a intensificação das atividades agrícola e industrial, o aumento populacional, que gera grandes quantidades de resíduos e ao modelo econômico atual, que está baseado na exploração de recursos naturais.

Neste quadro econômico, o desenvolvimento da agricultura é um dos grandes contribuintes para o aumento da geração de resíduos tóxicos, pois, do ponto de vista econômico, é difícil competir com o crescente mercado internacional sem a utilização de defensivos agrícolas (TROVÓ; DALLA VILLA; NOGUEIRA, 2005). Isso explica a grande utilização deste tipo de substância no Brasil, visto que este é um grande produtor agrícola (ABRASCO, 2012).

A região do Oeste do Paraná se caracteriza por ser uma região agrícola, centrada principalmente no cultivo da soja e de milho. Assim a utilização de defensivos agrícolas, muitas vezes de forma indiscriminada e de procedência dúbia, é um motivo de grande preocupação. A bentazona (BZ), na forma de seu produto comercial Basagran®600, ainda não é um dos herbicidas mais utilizados na região, porém os recentes casos de resistência apresentados por algumas ervas daninhas ao herbicida mais utilizado, o Glifosato (Roundup®) (EMBRAPA, 2006; EMBRAPA, 2013), podem levar ao aumento do seu consumo puro ou em associações com outros defensivos (RIZZARDI; FLECK, 2004).

O Basagran é um defensivo pós-emergente da classe das bentazonas, que possui toxicidade moderada (ANVISA, 2010). Seu princípio ativo é o 3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido (CAS 25057-89-0 - Figura 1).

Figura 1 - Fórmula estrutural da BZ



Fonte: BASF (2014).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (2014), a exposição excessiva a BZ pode afetar o sangue, olhos, sistema reprodutivo, pele e o feto. Ainda de acordo com o mesmo órgão, a BZ pode ser prejudicial aos peixes. Nielsen e Dahllöf (2007) mostraram que a BZ em baixas concentrações afeta minimamente o fitoplâncton, mas, quando associado a outros herbicidas, como o glifosato, este efeito é fortemente aumentado, sugerindo um efeito sinérgico. Assim, é muito importante que sejam realizados estudos para garantir o tratamento adequado deste herbicida.

Muitos efluentes tóxicos, como os corantes, são tratados apenas por processos adsorptivos, que acarretam unicamente na sua mudança de fase, sem haver, contudo a destruição dos compostos orgânicos que apresentam ação deletéria. Neste caso ocorre somente uma transferência do problema de uma fase para outra e o desafio passa a ser a destinação apropriada do rejeito sólido.

Uma das alternativas destinadas à degradação de compostos orgânicos que está sendo bastante estudada é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se baseiam na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) em quantidade suficiente para promover a degradação dos compostos

a dióxido de carbono, sais inócuos e água, processo denominado mineralização.

Os radicais hidroxila são espécies altamente oxidantes. Estes radicais possuem baixa seletividade e promovem a degradação dos compostos orgânicos de diversas matrizes ambientais, reagindo de 106 a 1012 vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (PERALTA-ZAMORA et al., 1999). Isso torna os POAs uma das alternativas mais promissoras para a degradação oxidativa de vários compostos orgânicos.

No processo fotocatalítico os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) podem ser gerados apenas pela ação da luz UV sobre o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), como mostrado na Reação 1 abaixo.



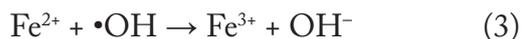
Em geral, nos processos em que há a adição de peróxido de hidrogênio ao sistema, os resultados são mais satisfatórios, pois isto faz com que aumente significativamente a concentração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) no meio, proporcionando assim uma maior degradação do substrato.

Outro processo de geração de radicais hidroxila bastante utilizado é o processo Fenton, que utiliza como catalisador, além do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

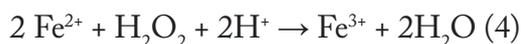
Nas reações Fenton os radicais hidroxila são gerados a partir da quebra do  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido. A Reação 2 representa a geração de radicais hidroxila pelo processo Fenton (MADHAVAN; GRIESER; ASHOKKUMAR, 2010).



Nas reações Fenton existem algumas reações paralelas favorecendo a decomposição do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Quando se diminui a concentração de substrato, o radical hidroxila oxida uma segunda molécula de íon ferroso, como apresentado na Reação 3.



Assim, para que haja predominância de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e não de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), devem ser adicionados prótons para que seja possível a formação de água com a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , como mostra a Reação 4 a seguir:



Alguns estudos têm demonstrado que os processos Fenton apresentam resultados satisfatórios na degradação de efluentes tóxicos, tais como os surfactantes aniônicos alquilbenzeno sulfonato (ABS) e alquilbenzenosulfonato linear (LAS) (LIN; LIN; LEU, 1999) ou o *p*-clorofenol (KWON et. al., 1999).

Uma das grandes vantagens destes processos é a utilização de reagentes de custos relativamente baixos, como sais de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ao final do processo, os íons de ferro presentes podem ser recuperados aumentando o pH do meio e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é consumido na reação (TROVÓ; DALLA VILLA; NOGUEIRA, 2005).

No entanto, não é suficiente apenas promover a degradação dos compostos. Os produtos advindos desta degradação devem ser avaliados quanto à toxicidade. Uma das alternativas para essa avaliação é utilizar larvas do micro-crustáceo *Artemia salina*, que devem ser expostas por determinados períodos de tempo aos compostos a serem analisados, e então se deve fazer uma

contagem de larvas sobreviventes para assim obter a Concentração Média Letal ( $\text{LC}_{50}$ ).

Este trabalho teve por objetivo apresentar uma alternativa no tratamento do herbicida pós-emergente Basagran<sup>®</sup>600, através dos métodos fotocatalítico e Fenton, mantendo-se fixo o pH e variando-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons  $\text{Fe}^{2+}$ , bem como avaliar a toxicidade dos compostos gerados por esta degradação.

## Materiais e Métodos

A BZ utilizado neste estudo foi adquirida no comércio local na forma do produto comercial Basagran600<sup>®</sup> produzido pela BASF, cuja concentração do princípio ativo é de  $600 \text{ g L}^{-1}$ . Preferiu-se utilizar o produto comercial ao invés do padrão analítico para obterem-se amostras mais próximas do real e também por razões de custo.

Para a preparação das amostras a serem submetidas aos tratamentos foram realizadas diluições sucessivas até se atingir uma concentração de BZ na ordem de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Foi preparada uma solução-mãe de  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% a partir da diluição de uma alíquota de 10 mL da solução comercial a 30% (Nuclear). Para o processo fotocatalítico foi utilizado  $\text{H}_2\text{O}_2$  na concentração de 10% na proporção de 1:20. A solução-mãe de  $\text{Fe}^{2+}$  foi preparada a partir da dissolução de 98g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (Neon) obtendo-se uma concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Para o processo Fenton os catalisadores utilizados, soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Fe}^{2+}$  foram adicionados ao meio em diferentes proporções de acordo com o planejamento experimental proposto.

Para as correções do pH foram utilizados HCl PA (Vetec) e solução aquosa

de NaOH (Alphatec) na concentração de 10% p/V.

Para a determinação do  $LC_{50}$  foram utilizadas soluções aquosas de BZ nas concentrações variando de  $5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , que foram diluídos em duas vezes com a adição da solução contendo os micro-crustáceos.

Para as análises da toxicidade dos compostos gerados após os tratamentos frente a *Artemia salina* foram utilizadas amostras com concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

As degradações foram realizadas por irradiação direta na parte superior empregando-se um copo béquer de 250 mL com abertura da boca de 10 cm de diâmetro. As irradiações foram realizadas em um foto-reator de fabricação própria (Figura 2) com uma distância entre a fonte de radiação e a superfície do líquido fixa em 17,5 cm. O dispositivo foi construído em pranchas de fibra de média densidade (MDF), pintado internamente na cor preta fosca para evitar a reflexão da luz e possuía um cooler para evitar que a temperatura no interior da caixa se elevasse muito.

A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada de mercúrio (Hg) de 125 W (GE), cujo bulbo externo foi retirado para evitar o efeito de filtro da radiação UV pelo vidro. Durante o processo a solução foi continuamente agitada para garantir a homogeneização da solução, bem como uma irradiação uniforme.

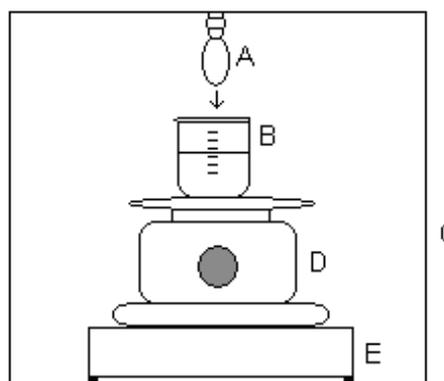
O processo de degradação foi acompanhado por espectrofotometria UV-Vis pela aquisição dos espectros de absorção em um espectrofotômetro T80+ UV/VIS (PG Instruments Ltd.) em intervalos de tempo de 10 minutos durante 30 minutos. Para cada experimento realizado o volume inicial era de 200 mL, e eram retiradas alíquotas de 5

mL da solução para o acompanhamento do experimento.

O “branco” era constituído das mesmas quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons  $\text{Fe}^{2+}$  presentes naquele experimento, e o volume era completado com água destilada até atingir os 200 mL.

Antes da adição da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  à solução a ser degradada, o pH era corrigido utilizando-se HCl na concentração de  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . As aferições do pH da solução foram feitas empregando-se um pHmetro (Digimed).

Figura 2 - Esquema do foto-reator utilizado para as irradiações



Fonte: Autores (2013).

Nota: A) Lâmpada de Mercúrio de 125W; B) Béquer com a solução; C) Parede interna do reator; D) Agitador magnético; E) Suporte do agitador.

## Planejamento experimental

### Processo fotocatalítico

Nas amostras tratadas pelo processo fotocatalítico, os volumes da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizados foram de: 0,25 mL (FC1), 0,50 mL (FC2) e 1,00 mL (FC3) para um volume final de 1 L de solução.

## Processo fenton

Nas amostras tratadas com o processo Fenton, as concentrações dos catalisadores utilizadas estão mostradas na tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas nos estudos

$\text{Fe}^{2+}$ ( $10^{-4}$ mol $\text{L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mL $\text{L}^{-1}$ )		
	0,25	0,50	1,00
1,25	F2	F1	F5
2,50	F9	F8	F7
6,25	F3	F4	F6

Fonte: Autores (2013).

## Avaliação da toxicidade

A citotoxicidade dos compostos gerados foi avaliada a partir de uma adaptação do método proposto por Meyer et. al. (1982).

Em tubos de ensaio foram colocadas 10 larvas vivas (Náuplios) de *Artemia salina* em 5 mL da mesma solução utilizada para a eclosão. A estes tubos de ensaio foram adicionados 5 mL de BZ nas diferentes concentrações citadas anteriormente. Este procedimento foi repetido cinco vezes para garantir a confiabilidade dos resultados.

Após a exposição de 24 h, as larvas sobreviventes foram contadas para então ser determinada a Concentração Letal Média ( $\text{LC}_{50}$ ).

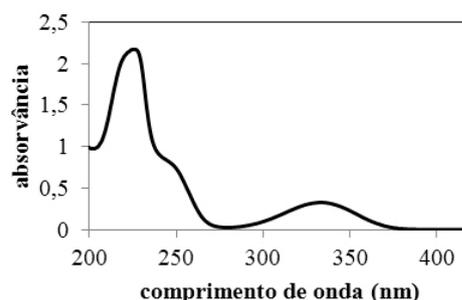
Para a determinação da citotoxicidade dos compostos gerados pela degradação, foi utilizada a concentração na qual houve o maior número de mortes utilizando-se o BZ sem degradação. Então foi realizada a degradação de uma solução contendo a concentração determinada através dos dois métodos, utilizando-se as melhores condições determinadas pela análise cinética.

O mesmo procedimento foi realizado com estas soluções, para determinar o número de mortes após a degradação.

## Resultados e Discussão

Utilizando-se a solução com concentração de BZ de  $10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , foi adquirido o espectro de absorção (Figura 4) para determinar o melhor comprimento de onda a ser utilizado para o monitoramento do processo de degradação. Foi escolhido o comprimento de onda de 334 nm dentro das especificações de exatidão do espectro. Assim, todas as análises da cinética foram feitas acompanhando-se a variação da absorvância neste comprimento de onda.

Figura 3 - Espectro de absorção da BZ a concentração de  $10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .



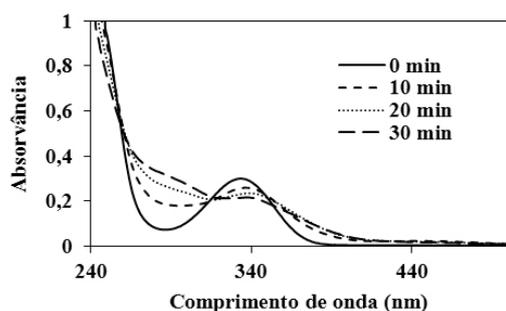
Fonte: Autores (2013).

## Processo fotocatalítico

Para a análise da cinética da reação a partir do processo fotocatalítico foi adicionado à amostra de BZ a solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas proporções descritas no planejamento. Na figura 5, apresentada abaixo, está mostrado o comportamento espectral da amostra em um dos experimentos (FC3). Pode-se observar a formação de um ponto isobéstico, indicando que está ocorrendo a formação de um subproduto da reação de degradação.

Este mesmo comportamento foi observado para os outros dois tratamentos realizados (FC1 e FC2).

Figura 4 - Espectros de absorção para a degradação do BZ utilizando o processo FC3

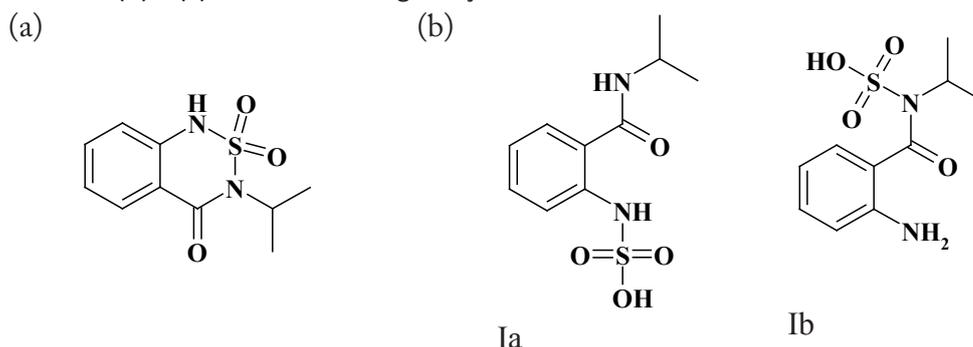


Fonte: Autores (2013).

Hustert e Mansour (1989) obtiveram a fotoisomerização da BZ em solução hexânica (Figura 5a), porém afirmam que este fotorearranjo não foi observado em soluções aquosas e metanólicas.

Peschka et al. (2007) detectaram a presença de dois produtos de fotodegradação da bentazona em solução aquosa. Analisando por HPLC/MS, após 2 h de irradiação os autores detectaram um pico com tempo de retenção ( $t_R$ ) de 3,1 min (padrão de BZ:  $t_R$  3,3 min) cujo pico base ocorre em  $m/z$  257,0584, que foi associado as estruturas Ia e Ib (Figuras 5b). Segundo os autores, em solução aquosa tanto a fotodegradação da BZ quanto a formação do fotoproduto seguem, ambas, uma cinética de primeira ordem.

Figura 5 - Fórmulas estruturais. (a) Fotoisômero da BZ (Fonte: Hustert e Mansour, 1989; (b) e (c) Produtos de degradação



Fonte: Hustert e Mansour (1989) e Peschka et al. (2007).

Ao contrário do reportado por Hustert e Mansour (1989), Peschka et al. (2007) não detectaram a presença do produto de fotodegradação em solução aquosa, o [(2-aminofenil) sulfonyl] (propan-2-ilamino) metanona (Figura 5).

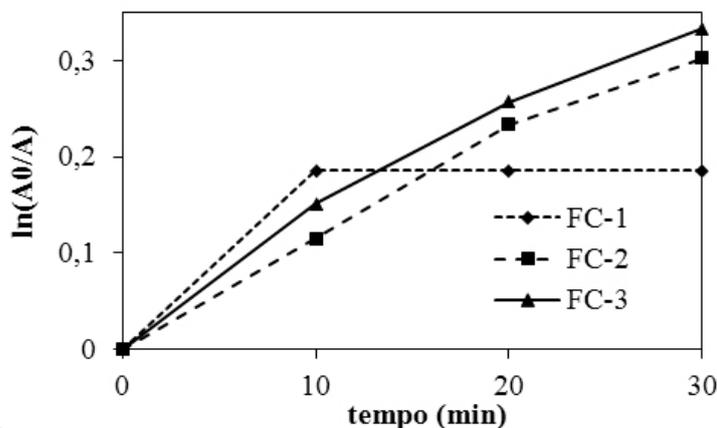
Para os espectros obtidos das soluções degradadas do BZ utilizando o processo fotocatalítico FC3, foi observada uma redução máxima na concentração do BZ de aproximadamente 28,33%, o que não representa um valor muito

significativo, considerando a toxicidade do composto.

Com o gráfico de  $\ln(A_0/A)$  versus  $t$  é possível, através de um ajuste linear dos pontos, encontrando-se o valor de  $k$  que, segundo Albuquerque e Gonçalves (1986), representam a constante de velocidade da reação, considerando-se uma reação de primeira ordem.

Utilizando os dados obtidos a partir dos espectros de absorção, foi construído o gráfico cinético 1, para todos os experimentos.

Gráfico 1 - Velocidade de reação para as amostras tratadas com o processo fotocatalítico



Fonte: Autores (2013).

Para a amostra tratada como o processo FC1 é observada uma variação apenas nos 10 minutos iniciais da reação. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de a quantidade de  $H_2O_2$  utilizada neste experimento ter sido menor, podendo assim ter havido total consumo deste reagente, interrompendo a geração de radicais hidroxila no meio, o que faria a reação de degradação parar.

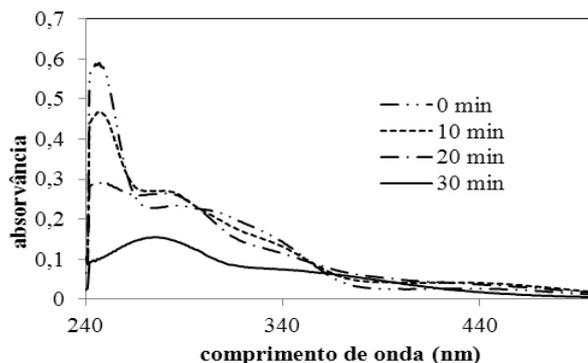
Assim, desconsiderando-se o experimento FC1, a reta que apresentou a maior inclinação correspondeu ao experimento FC3. Neste caso a constante de velocidade (k) encontrada, obtida pelo coeficiente angular, foi de  $0,011 \text{ min}^{-1}$ , com coeficiente de determinação de 0,977.

### Processo Fenton

Para o processo Fenton foram realizadas variações tanto na concentração de  $H_2O_2$ , quanto na concentração dos íons  $Fe^{2+}$ , sendo utilizadas três variações para cada um deles, de acordo com a tabela 2, perfazendo um total de nove experimentos.

Na figura 6 é mostrado o comportamento observado para o experimento que obteve os melhores resultados de acordo com o percentual de redução da absorvância da banda em 334 nm, que foi de 52,5%.

Figura 6 - Espectros de absorção para a degradação do BZ utilizando o processo F7

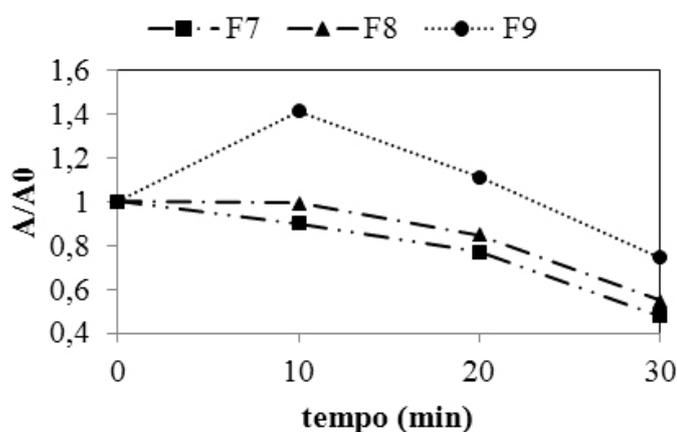


Fonte: Autores (2013).

Os experimentos que apresentaram os melhores resultados, de acordo com o gráfico de  $(A/A_0)$  versus tempo de irradiação (Figura 7) foram F7, F8 e F9. É possível verificar na figura 6 que o processo F7 foi o que apresentou sempre a menor relação entre as absorvâncias, entretanto

observa-se também que o experimento F9 é o que apresenta a maior inclinação, se considerarmos o experimento após os dez minutos iniciais. Isto nos faz supor que em um experimento mais prolongado F9 poderia apresentar melhores resultados do que aqueles apresentados por F7.

Figura 7 - Velocidade de reação para as amostras tratadas com o processo Fenton



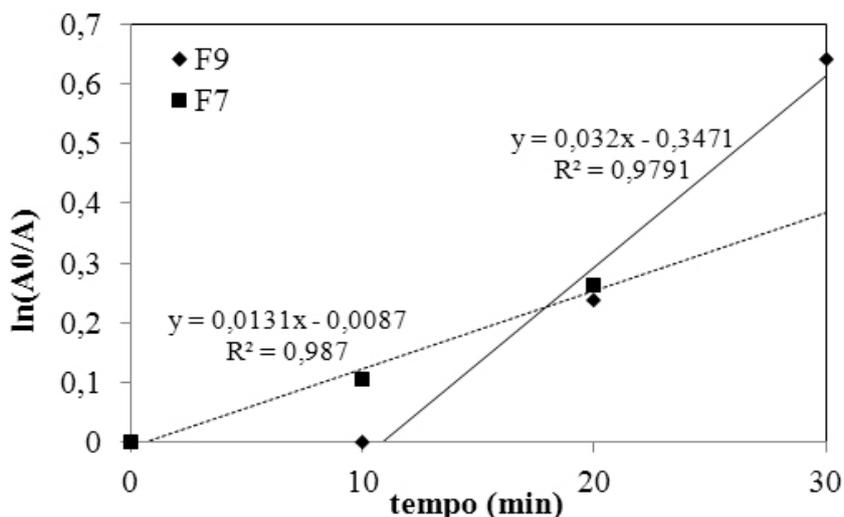
Fonte: Autores (2013).

Determinando-se a constante de velocidade ( $k$ ), segundo um processo de primeira ordem, o processo F9 apresentou um valor de  $k = 0,032 \text{ min}^{-1}$ , partindo-se de 10 minutos de irradiação ( $R^2 = 0,9761$ ) (Figura 8), enquanto que F7 apresentou um valor de  $k = 0,0131 \text{ min}^{-1}$  para os 20 minutos iniciais (faixa de maior linearidade –  $R^2 = 0,987$ ).

Ambos os experimentos utilizam a concentração intermediária de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ( $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), porém eles diferem na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O experimento F7

utiliza a concentração máxima ( $1,0 \text{ mL L}^{-1}$ ), enquanto o experimento F9 utiliza a menor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,25 \text{ mL L}^{-1}$ ). Isto aparenta uma contradição, pois espera-se que os experimentos com maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentem maior velocidade de degradação. Entretanto Abdessalem et al. (2010), trabalhando com uma mistura de três pesticidas (clorotoluron, carbofuran e bentazona) reportam que doses elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  causam uma desaceleração do processo de degradação devido ao aumento das reações competitivas.

Figura 8 - Gráfico de  $\ln(A_0/A)$  vs tempo para os experimentos F7 e F9



Fonte: Autores (2013).

A partir dos resultados encontrados acima, foi construída a tabela 2 que relaciona o processo de degradação utilizado e as respectivas constantes de velocidade ( $k$ ) e coeficientes de correlação encontrados, considerando apenas os melhores resultados de cada processo.

Tabela 2 - Constantes de velocidade encontradas para cada processo

Processo	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	% Redução na absorção
FC3	0,0110	0,977	28,33
F9	0,0320	0,997	47,30

Fonte: Autores (2013).

Dentre os valores mostrados na tabela 2 é possível verificar que para o processo Fenton a constante de velocidade de degradação foi aproximadamente o triplo daquela obtida pelo processo fotocatalítico. Tamini et al. (2008) trabalhando com o pesticida metomil encontraram os valores de  $k = 0,0245 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0500 \text{ min}^{-1}$  para

os processos fotocatalítico e Fenton, respectivamente. Nuñez, García-Hortal e Torrades (2007), estudando a degradação de corantes empregando os processos fotocatalítico e Fenton, encontraram uma cinética de primeira ordem para ambos, com constantes cinéticas ( $k$ ), respectivamente de  $0,0061 \text{ min}^{-1}$  e  $0,2713 \text{ min}^{-1}$ , estando assim nossos resultados compatíveis com os encontrados na literatura.

Os valores de  $k$  obtidos neste trabalho não apresentaram bom coeficiente de determinação ( $R^2$ ), indicando que a cinética de degradação de primeira ordem não se ajusta adequadamente ao experimento, principalmente em relação ao processo Fenton, porém para efeito de comparação entre ambos os processos, os mecanismos de degradação tem que ser tratados da mesma forma.

Para todos os experimentos realizados, foram feitas aferições de pH juntamente com a aquisição dos espectros. O pH variou apenas 0,05 unidades, para cima ou para baixo, aleatoriamente.

### Determinação da concentração letal média (LC<sub>50</sub>) para a BZ

A partir da exposição dos náuplios da *Artemia salina* às diversas concentrações de BZ, foi construída a tabela 3, que relaciona as concentrações com a porcentagem de mortes observada.

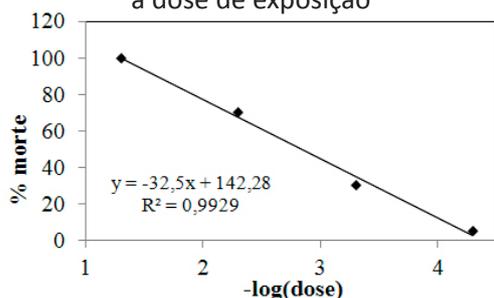
Tabela 3 - Porcentagem de mortes relacionada a determinadas concentrações de BZ

Concentração do BZ (mol L <sup>-1</sup> )	% mortes
5x10 <sup>-2</sup>	100
5x10 <sup>-3</sup>	70
5x10 <sup>-4</sup>	30
5x10 <sup>-5</sup>	5

Fonte: Autores (2013).

A partir dos dados relacionados na tabela 5, foi construído o gráfico do  $-\log(\text{dose})$  versus % mortes (Figura 9), linearizando desta forma a abscissa, para efetuar a determinação do LC<sub>50</sub>.

Figura 10 - Relação entre a taxa de mortes e a dose de exposição



Fonte: Autores (2013).

Pela equação da reta obtida pelo ajuste dos pontos foi possível se calcular a LC<sub>50</sub> de  $1,447 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> ou  $0,454$  g L<sup>-1</sup> para a BZ.

Uma solução de BZ com concentração de  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> foi tratada utilizando-se os dois diferentes métodos estudados. Para cada

solução obtida foram realizados testes frente a *Artemia salina*.

Os valores da taxa de morte para os compostos gerados a partir de cada tratamento e também para a solução controle de BZ ( $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) estão descritos na tabela 4. A partir destes resultados é possível verificar que todos os processos estudados provocaram uma redução na toxicidade da amostra, porém esta redução foi mais significativa nas amostras tratadas com o processo Fenton.

Tabela 4 - Relação entre o tratamento utilizado e a taxa de morte da *Artemia salina*

TRATAMENTO	% MORTE
Solução controle	72
Fotocatalítico	60
Fenton	30

Fonte: Autores (2013).

Estes valores são compatíveis com os resultados encontrados para a taxa de redução da absorção da amostra, assim, pode-se dizer que, com a diminuição da absorção no comprimento de onda estudado, houve também uma significativa redução na toxicidade dos compostos presentes.

### Conclusões

Através dos experimentos realizados foi possível provar a importância do tratamento do BZ com os POA.

Quanto aos tratamentos estudados, o melhor resultado foi observado para as amostras tratadas pelo processo Fenton, com os catalisadores nas concentrações de  $1,0$  ml L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e  $2,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, e obtendo uma redução de cerca de 45% da absorvância em 334 nm.

A partir dos ensaios de toxicidade do BZ comercial frente ao micro-crustáceo

*Artemia salina*, foi verificado que sua  $LC_{50}$  é de 0,454 g L<sup>-1</sup>. Após os tratamentos das amostras, os resultados encontrados mostram uma significativa redução na taxa de morte, principalmente para aquela tratada com o processo Fenton, cuja redução foi de 42%, comparada ao controle, que apresentou taxa de morte de 72%. O processo fotocatalítico

também apresentou resultados positivos quanto à taxa de morte, porém bem menos expressivos.

### **Apoio**

Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná (Fundação Araucária).

## **Referências**

ABDESSALEM, A. K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHARAOU, M.; OTURAN, N. A. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, p. 450-455, 2010.

ABRASCO. Associação Brasileira de Saúde Coletiva. **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Disponível em: <<http://www.abrasco.org.br/UserFiles/File/ABRASCODIVULGA/2012/DossieAGT.pdf>>. Acesso em: 17 jul. 2013.

AGENCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Toxicological review of bentazon**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0134tr.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2014.

ALBUQUERQUE, L.; GONÇALVES, R. **Cinética química**. Lisboa: Escolar Editora, 1986. p.13.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Índice monográfico B03**. Disponível em: Disponível em: <[http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/firm\\_dados\\_agrotoxico.asp?iVarAux=1&MarcaCod=720](http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/firm_dados_agrotoxico.asp?iVarAux=1&MarcaCod=720)>. Acesso em: 8 abr. 2010.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Resistência de plantas daninhas a herbicidas: conceitos, origem e evolução**. Documentos online nº 58. Disponível em: <[http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do58.pdf](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do58.pdf)>. Acesso em: 18 fev. 2014.

\_\_\_\_\_. **Evolução dos casos de resistência ao glifosato no Paraná**. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/download/Glifosato.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2014.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2110-2118, 1999.

LIN, S. H.; LIN, C. M.; LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

- MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 202-208, jan. 2010.
- MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAN J. E.; JACOBSEN L. B.; NICHOLS, D. E.; McLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Médica**, v.45, n.1, p.31-34, 1982.
- NATURALTEC. **Tratamento de água**. Disponível em: <<http://www.naturaltec.com.br/Desinfeccao-Ozonio.html>>. Acesso em: 5 maio 2010.
- NIELSEN, L. W.; DAHLLÖF, I. Direct and indirect effects of the herbicides glyphosate, bentazone and MCPA on eelgrass (*Zostera marina*). **Aquatic Toxicology**, v.82, n.1, p. 47-54, 2007.
- NUÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes & Pigments**, v. 75, p.647-652, 2007.
- PESCHKA, M.; PETROVIC, M.; KNEPPER, T. P.; BARCELÓ, D. Determination of two phototransformation products of bentazone using quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 388, p. 1227-1234, 2007.
- PERALTA-ZAMORA, P. G.; KUNZ A.; MORAES S. G.; PELEGRINI.; MOLEIRO P. C.; REYES J.; DURÁN N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v.38, p.835- 852, 1999.
- RIZZARDI, M. A.; FLECK, N. G. Dose econômica ótima de acifluorfen+bentazon para controle do picão-preto e guanxuma em soja. **Planta Daninha**, v.22, n.1, p.117-125, 2004.
- TAMINI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBLANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v.61, p.103-108, 2008.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos. **Caderno Temático**, Campinas, v.3, 2004. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental.
- TROVÓ, A. G.; DALLA VILLA, R.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v.28, n.5, p.847-851, Set/Out 2005.