

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Química

TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES

Fixação de pesticidas organoclorados através de resíduos vegetais

Isabel Paula Lopes Brás

Licenciada em Engenharia Química
pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto

Dissertação submetida para satisfação parcial dos
requisitos do grau de mestre em
Engenharia do Ambiente
(Gestão e Tratamento de Resíduos Industriais)

Dissertação realizada sob a supervisão de
Professora Doutora Maria Arminda Costa Alves
do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Dezembro de 1996

04311
628(043)38A1/TRA
BIBLIOTECA DE ENGENHARIA DO PORTO
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
N.º 1700
GGU
Outro

RESUMO

A motivação que proporcionou a investigação descrita neste texto surgiu com a consciencialização da presença de compostos minoritários em águas, cujas características de elevada toxicidade e persistência continuam a ser, em Portugal, um dos maiores problemas ambientais. Neste contexto, foi estudado um processo de depuração de águas contaminadas com os pesticidas organoclorados Lindano, Heptacloro, Aldrina, Dieldrina, Endrina, Endossulfão, DDD, DDE e DDT, que possa constituir uma alternativa viável ao sistema tradicional de adsorção em carvão activado. Este processo foi posteriormente aplicado a situações reais, com águas provenientes das actividades agrícola e industrial do nosso país. Foi testada a capacidade de adsorção da casca de pinheiro moída, proveniente da espécie *Pinus Pinaster*. Este sub-produto natural, bastante abundante e vulgarmente desperdiçado no nosso país, apresenta características físicas e/ou químicas que permitem a sua utilização e conseqüente valorização.

O estudo dos compostos vestigiários, em geral, e de pesticidas organoclorados, em particular, exige métodos analíticos bastante complexos para a sua quantificação. A sua determinação envolve uma primeira fase de preparação e pré-concentração, por extracção em fase sólida, e posterior análise por cromatografia gasosa capilar com detecção por captura de electrões. Foi dada especial atenção ao desenvolvimento da técnica, que foi convenientemente estudada e validada. Foram obtidos os seguintes parâmetros médios de validação do método: quantidade mínima detectável de 0.07 ng, reprodutibilidade da ordem dos 14% (expresso em coeficiente de variação) e rendimento médio da extracção em fase sólida de 72.5%.

Os ensaios realizados para testar a capacidade de remoção dos pesticidas através de casca de pinheiro começaram por uma etapa inicial de planeamento experimental, que permitiu obter as melhores condições operatórias; 500 mg de casca de pinheiro com granulometria de 125 a 300 μm , com velocidade linear de amostra de 8 cm/min, utilizando mini-colunas. Nestas condições foram atingidos resultados próximos de 100% para a remoção de quase a totalidade dos pesticidas estudados, com excepção do Lindano. Estudos de saturação, relativamente à quantidade de amostra a tratar para uma dada concentração, permitiram concluir que a casca de pinheiro é muito resistente à saturação. A comparação da eficiência de adsorção deste material com carvão activado, nas mesmas condições, permitiu verificar que a casca de pinheiro comporta-se, de facto, como boa alternativa para o tratamento destes compostos, carecendo de investigação adicional para implementar estes sistemas em processos reais.

ABSTRACT

The motivation which proportioned the research described in this text came from being conscientious being aware of the presence of minority compounds in waters, whose characteristics of high toxicity and persistency continue to be, in Portugal, one of the greatest environmental problems. In this context, a process of depuration of contaminated waters with organochloride pesticides including Lindan, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Endosulfan, DDD, DDE and DDT, was studied in order to constitute a viable alternative to the traditional system of adsorption in activated carbon. This process was applied later to real situations using waste waters from agriculture and industrial activities in our country. The adsorption ability of the milled pine bark of the species *Pinus pinaster* was tested. This natural by-product, rather abundant and usually wasted in our country, presents physical and/or chemical characteristics which allow its utilization and consequent valorization.

The study of the minority compounds, in general, and of organochloride pesticides, particularly, demands rather complex analytical methods for their quantification. Their determination involves a first stage of preparation and pre-concentration by phase solid extraction, and then analysis using gas-liquid chromatography with electron capture detection. Special attention was given to the analytical method, which was conveniently studied and validated. The following average parameters for the validation of the method were obtained: minimum detectable amount of 0.07 ng, reproducibility around 14% (expressed by the variation coefficient) and the yield for solid phase extraction of 72.5%.

The assays made for testing the removal ability of pesticides through pine bark began by an initial stage of experimental planning, which allowed to obtain the better working conditions: 500 mg of with granulometry of 125 to 300 μm , linear velocity of the sample of 8 cm/min, using mini-columns. In this conditions, the results attained were close to 100% for the removal of almost the totality of studied pesticides, with the exception of Lindan. Studies of saturation, relatively to the amount of sample to treat for a given concentration, allowed to conclude that the pinus is very resistant to saturation. Comparing the adsorption efficiency of this material with activated charcoal, in the same conditions, allowed to verify that the pine bark behaves, in fact, as a good alternative for the treatment of these compounds, needing additional research to implement these systems in real processes.

Prefácio

A contaminação do meio aquático por micropoluentes orgânicos, motivada pela utilização massiva de alguns destes compostos no passado e pelas suas características de elevada toxicidade e de persistência no meio ambiente, é um dos maiores problemas ambientais no mundo moderno. Os pesticidas pertencem a um grupo muito diversificado de químicos que são lançados no meio ambiente, normalmente associados à agricultura. Dentro deste grupo encontram-se os compostos orgânicos policlorados, que se encontram em concentrações muito baixas em rios, águas superficiais e até subterrâneas. Estes compostos são químicos sintéticos, também designados xenobióticos, são lipofílicos, não voláteis e de degradabilidade muito lenta, e são responsáveis pela poluição do ambiente de características mais nefastas, devido às suas características toxicológicas e ecotoxicológicas.

A necessidade de detectar e quantificar estes compostos empurrou a química analítica para o desenvolvimento de métodos progressivamente mais sofisticados, com capacidades cada vez mais elevadas ao nível dos limites de detecção. São exemplos a evolução da cromatografia gasosa para a alta resolução com as colunas capilares, sistemas de injeção com divisão de fluxo, e sistemas de detecção específicos, como é o caso de utilização neste trabalho, o detector de captura electrónica, selectivo para halogéneos.

Mas não só os equipamentos evoluem. Também as técnicas de preparação da amostra para determinação de compostos vestigiários, que vulgarmente estão presentes em matrizes complexas, estão em constante aperfeiçoamento, sempre na perspectiva de enriquecer a qualidade dos resultados, garantindo maior economia e segurança aos analistas. Neste trabalho, foi validada uma metodologia que utiliza uma técnica de extracção em fase sólida, que utiliza um volume reduzido de solventes orgânicos e quantidades ínfimas de padrões de organoclorados, de modo a torná-la viável.

Estas mudanças ao nível das metodologias têm sido acompanhadas de medidas de sensibilização dos laboratórios para o desenvolvimento de métodos precisos e reprodutíveis, suficientemente validados, na perspectiva de normalizar e credibilizar o resultado.

Infelizmente, o nosso conhecimento sobre a toxicidade dos poluentes surge na sequência de anomalias e dos seus efeitos negativos no ecossistema. E, mesmo com técnicas analíticas muito desenvolvidas, nem sempre é possível identificar a extensão da sua acção nefasta, nem tão pouco identificar a enorme variedade e a quantidade destes micropoluentes, pela sua diversidade e pelos produtos de degradação que geram. A utilização abrasiva de produtos organoclorados noutros países, como o DDT e similares, é uma situação controlada, bem como os seus efeitos nefastos no ecossistema. Contudo, em Portugal, são conhecidas as contaminações de águas superficiais e também de aquíferos por pesticidas organoclorados, estando por isso justificada a razão de ser deste trabalho.

Na depuração de águas com contaminantes vestigiários, os tratamentos primário e secundário não eliminam estes compostos. Normalmente, utilizam-se posteriormente, métodos biológicos, altamente

específicos, ou processos de adsorção em colunas de carvão activado, ou de permuta iónica com resinas sintéticas. Estes materiais, têm-se revelado eficientes, na maioria das aplicações, mas tornam os tratamentos extremamente dispendiosos. Por esse motivo, tem sido estudada a possibilidade de utilizar produtos alternativos, que sejam abundantes a um preço reduzido e minimamente eficientes. São exemplo alguns subprodutos agrícolas (casca de ervilha, bagaço, maçaroca de milho) e os florestais (serradura e casca das árvores).

A casca do pinheiro, da espécie *Pinus pinaster*, é um material excedentário das serrações e da indústria da madeira em geral, à qual tem sido dado um reduzido aproveitamento (em casos pontuais, unicamente como fonte energética). No passado, foi estudada a sua aplicação na remoção de crómio de efluentes de indústrias de transformação de curtumes, embora tivesse sido utilizado o tratamento químico da casca para tornar o processo mais eficiente em condições batch. Neste trabalho julgou-se prioritário investigar a viabilidade de um processo de eliminação de organoclorados que não necessitasse de solventes orgânicos ou modificadores químicos de fase, causadores posteriormente de preocupações ambientais.

Agradecimentos

Neste momento é prioritário referir a importância do Professor Doutor Rodrigo Guedes de Carvalho, como mentor do tema deste projecto e da Professora Doutora Maria Arminda Costa Alves, a responsável pela sua execução. Como orientanda, tenho de expressar a minha gratidão à Professora Arminda pela incansável atenção que me prestou, em termos científicos e pessoais, nomeadamente no acolhimento que senti aquando dos meus primeiros passos neste projecto, e constante encorajamento. A investigação teve a preciosa colaboração do CITEVE e das Caves dos Vinhos Borges S.A., na disponibilização de amostras para executar algumas áreas do trabalho. A todas as pessoas do grupo de trabalho, pertencentes ao Centro de Tecnologia Química, Alimentar e Ambiental, (CTQAA), do Departamento de Engenharia Química, gostaria de deixar uma palavra de apreço, com referência especial para Professora Doutora Lúcia Santos, pela disponibilidade demonstrada sempre que solicitada, e às minhas colegas Eng^a Isabel Mafra e Eng^a Manuela Correia, de quem recebi o apoio necessário para prosseguir as minhas tarefas. Gostava de assinalar as pessoas que vieram enriquecer o meu núcleo de amizades e que directa ou indirectamente intervieram no meu desempenho, entre elas a Eng^a Celeste Sol, Eng^a Helena Azevedo, D. Nina Maio, Eng^a Filipe Ribeiro e Dr^a Mara Dias. Gostava de referir o apoio que me foi concedido pelo PRAXIS XXI ao atribuir-me a Bolsa de Mestrado BM/2463/94.

Muito especialmente, gostaria de agradecer aos meus pais e marido, todo o apoio e encorajamento, sem os quais teria sido impossível concretizar este trabalho.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

Isabel Brás

ÍNDICE GERAL

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
PREFÁCIO	iii
ÍNDICE GERAL	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix

PARTE 1. ESTADO ACTUAL DOS CONHECIMENTOS

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Política Ambiental em Portugal	2
1.2 A saúde da Europa	3
1.3 O consumo de pesticidas na Europa	4
1.4 A contaminação com pesticidas em Portugal	6
2. OS PESTICIDAS COMO MICROPOLUENTES	8
2.1 Efeitos Globais dos Pesticidas	8
2.2 Características dos pesticidas organoclorados em estudo	9
3. ELIMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	15
3.1 Degradação nos solos e biorremediação	15
3.2 Tratamentos químicos	17
3.3 Tratamentos Biológicos	18
3.4 Adsorção em Carvão Activado	19
3.5 Outros métodos de eliminação	21
4. VALORIZAÇÃO DE SUB-PRODUTOS	23
4.1 Aplicações gerais	23
4.2 Utilização de subprodutos no tratamento de efluentes contaminados	24
4.3 Caracterização da casca de pinheiro	27
5. SORÇÃO DE PESTICIDAS	32
5.1 Mecanismo geral de sorção	32
5.2 Adsorção de pesticidas	33
5.3 Adsorção Batch. Isotérmicas de adsorção	35
5.4 Adsorção em Coluna. Curvas de Saturação	40
6. METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	43

6.1. Síntese dos procedimentos analíticos mais utilizados _____	43
6.2. O detector de captura de electrões - ECD _____	50
PARTE 2. TRABALHO EXPERIMENTAL	
7. METODOLOGIA UTILIZADA _____	55
8. VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DOS ORGANOCORADOS EM ÁGUAS POR GC-ECD _____	57
8.1 Material e Métodos _____	57
8.2 Identificação dos pesticidas organoclorados. Tempos de Retenção _____	61
8.3 Curvas de calibração e Limites de Detecção _____	63
8.3 Reprodutibilidade e Repetibilidade do Método _____	67
8.4 Rendimento e reprodutibilidade da extracção em fase sólida _____	68
8.5 Quantificação de pesticidas organoclorados em amostras _____	69
8.6 Incerteza global do método _____	70
9. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DOS PESTICIDAS POR CASCA DE PINHEIRO _____	72
9.1 Material e Métodos _____	72
9.2 Planeamento experimental _____	74
10. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	87
10.1 Estudo comparativo da capacidade de adsorção pela casca de pinheiro e pelo carvão activado _____	87
10.2 Efeito do pH nas extracções de soluções com a casca de pinheiro _____	89
10.3 Estudo da capacidade de adsorção _____	91
10.6 Ensaio com águas reais _____	96
10.7 <i>Scale-up</i> da coluna _____	99
11. CONCLUSÕES _____	104
12. BIBLIOGRAFIA _____	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 A saúde do continente europeu _____	3
Tabela 1.2 Consumo de pesticidas em países industrializados _____	5
Tabela 2.1 Composição e estrutura química dos pesticidas organoclorados estudados ____	9
Tabela 2.2 Resistência de insecticidas e herbicidas nos solos _____	11
Tabela 2.3. Características dos pesticidas organoclorados estudados _____	13
Tabela 4.1. Elementos metálicos da casca de pinheiro da espécie <i>Pinus Pinaster</i> proveniente da região do Gerês _____	30
Tabela 4.2. Características físicas da casca de pinheiro _____	31
Tabela 6.1. Distribuição de pesticidas organoclorados por 3 fracções - recolhidas de uma coluna Florisil - 1ª fracção: 6% éter etílico em hexano; 2ª fracção: 15% éter etílico em hexano e 3ª fracção : 50% éter etílico em hexano _____	48
Tabela 6.2. Características dos detectores mais usados na análise de pesticidas _____	50
Tabela 8.1. Tempo de retenção dos pesticidas organoclorados estudados _____	63
Tabela 8.3. Reprodutibilidade do método cromatográfico _____	70
Tabela 8.4 Ensaio de reprodutibilidade do método de extracção em fase sólida _____	71
Tabela 9.1. Dimensões das colunas de adsorção _____	75
Tabela 9.2. Definição dos parâmetros da experimentação factorial _____	78
Tabela 9.3. Descrição dos ensaios realizados em termos dos níveis máximos e mínimos _____	79
Tabela 9.4. Condições experimentais de cada ensaios do planeamento factorial _____	79
Tabela 9.5 Concentração e massa inicial de pesticidas nas amostras tratadas _____	83
Tabela 9.6. Percentagem de adsorção da casca de pinheiro nos ensaios descritos para a experimentação factorial _____	84
Tabela 9.7. Valores de F calculados para os factores e interacções entre factores estudados _____	85
Tabela 9.8 Resultado do estudo da reprodutibilidade do ensaio de adsorção dos pesticidas em casca de (m=500 mg; G=125-300 µm; v=8 cm/min) _____	87

Tabela 10.1. Resultados do estudo da capacidade de adsorção dos pesticidas organoclorados nos ensaios realizados com o carvão activado (% de remoção)	88
Tabela 10.2. Valores de pH (iniciais e finais) das amostras tratadas com casca de pinheiro	90
Tabela 10.3. Percentagens de extracção de organoclorados em amostras com diferente carácter químico	91
Tabela 10.4. Concentração dos compostos organoclorados na solução utilizada para os ensaios de saturação.	93
Tabela 10.5 Variação das percentagens de adsorção com aumento de volume tratado de efluente contaminado	94
Tabela 10.6 Descrição das concentrações iniciais estudadas (expressas em $\mu\text{g/L}$)	95
Tabela 10.7 Resultados, em percentagem, das determinações da capacidade de adsorção da casca de pinheiro para amostras com diferentes concentrações iniciais	96
Tabela 10.8. Resultados relativos ao tratamento da água com origem em actividades agrícolas	98
Tabela 10.9 Valores para os parâmetros determinados na amostra tratada na coluna de maiores dimensões	101
Tabela 10.10 Percentagem de remoção dos pesticidas nas amostras compostas, quando a solução passa pela coluna de maiores dimensões	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema de um grão de carvão activado (1) antes e (2) após a activação.	19
Figura 4.1. Estrura de alguns compostos de famílias características da casca de pinheiro (1- diterpenos; 2- Ácido Comúnico, resina ácida diterpénica)	27
Figura 5.1 Gráfico representativo da isotérmica de Langmuir	36
Figura 5.2. Gráfico representativo da isotérmica de	37
Figura 5.3 Gráfico representativo da isotérmica de Gibbs	38
Figura 5.4 Gráfico representativo da isotérmica de Freundlich (1) para $1/n > 1$; (2) para $1/n < 1$	38
Figura 5.5 Gráfico representativo da isotérmica	39
Figura 5.6. Curvas de saturação típicas em sistemas de adsorção.	41
Figura 5.7. Esquema da zona de transferência de massa ao longo da coluna (A-Zona de equilíbrio; B-Zona de transferência de massa; C-Fundo da coluna não saturada.; 1-A partir desta altura de coluna atinge-se o ponto de saturação porque a altura correspondente à zona de transferência de massa é superior à altura disponível.	42
Figura 6.1 Esquema da retenção dos analitos no enchimento da coluna	46
Figura 6.2. Estrutura química de um enchimento C18 para colunas de extracção e sua interacção com uma molécula não polar	48
Figura. 6.3 Processos que ocorrem num ECD (M-molécula do gás de arraste; EC-captor de electrões do soluto)	51
Figura 6.4 Representação esquemática de um detector ECD $-63N$	52
Figura 8.1 Sistema de vácuo (1-estrutura de vidro; 2-tampa de polipropileno; 3-manómetro de vaou; 4- válvulas descartáveis; 5-prateleira móvel; 6-válvula de controlo)	59
Figura 8.2 Cartucho RP-18 com enchimento de octadessilica	60
Figura 8.3 Cromatograma de uma solução padrão de pesticidas organoclorados (concentração e tempos de retenção dos pesticidas referidos na tabela 8.1)	62
Figura 8.4 Curva de calibração do DDE.	63
Figura 8.5 Curva de calibração do Lindano.	63
Figura 8.6 Curva de calibração do Heptacloro.	64
Figura 8.7 Curva de calibração da Dieldrina.	64

<i>Figura 8.7 Curva de calibração da Dieldrina.</i>	64
<i>Figura 8.8 Curva de calibração da Endrina.</i>	64
<i>Figura 8.9 Curva de calibração do DDD.</i>	65
<i>Figura 8.10 Curva de calibração do DDT.</i>	65
<i>Figura 8.9. Curva de calibração do Endossulfão.</i>	65
<i>Figura 8.10. Curva de calibração da Aldrina</i>	66
<i>Figura 9.1 Esquema de montagem dos ensaios com casca de pinheiro</i>	73
<i>Figura 10.1. Estudo comparativo da eficiência de adsorção do carvão activado e da casca de pinheiro.</i>	89
<i>Figura 10.2 Curva de saturação do Heptacloro</i>	93
<i>Figura 10.3 Curva de saturação da Aldrina</i>	93
<i>Figura 10.6 Curva de saturação do DDE</i>	94
<i>Figura 10.5 Curva de saturação da Dieldrina</i>	94
<i>Figura 10.7 Curva de saturação do Endrina</i>	94
<i>Figura 10.8 Curva de saturação da DDD</i>	94
<i>Figura 10.9 Curva de saturação do DDT</i>	94
<i>Figura 10.10 Curva de saturação da Endossulfão</i>	94
<i>Figura 10.11. Esquema de montagem para os ensaios em conluna de maiores dimensões.</i>	100
<i>Figura 10.13. Variação de SS nas amostras recolhidas após a passagem da solução de pesticidas na coluna de maiores dimensões de casca de pinheiro.</i>	101
<i>Figura 10.14. Variação de SS nas amostras recolhidas após a passagem da solução de pesticidas na coluna de maiores dimensões de casca de pinheiro.</i>	102
<i>Figura 10.15 Variação de CQO nas amostras referidas após a passagem da solução de pesticidas na coluna de maiores dimensões de casca de pinheiro.</i>	102

PARTE I

ESTADO ACTUAL DOS CONHECIMENTOS

1. INTRODUÇÃO

1.1 Política Ambiental em Portugal

O controlo da qualidade do meio aquático é, de acordo com a Lei da Água vigente (Lei de Bases do Ambiente), uma tarefa que cabe desenvolver às entidades públicas e privadas e aos cidadãos, de modo que a água possua propriedades mínimas para o fim a que se destina. Nem sempre o trinómio referido funciona segundo o previsto, sendo ainda frequentes os casos de poluição gratuita dos nossos recursos naturais. A falta de consciencialização, formação e informação dos intervenientes são apontadas como as causas dos vários problemas na área do ambiente.

A preocupação com o Ambiente em Portugal não vem de longe, passando pouco mais de duas décadas desde que se deu o primeiro passo, que constituiu a criação de uma Comissão Nacional de Ambiente, a qual deu origem ao aparecimento do primeiro parque protegido - Parque Nacional da Penêda-Gerês, em 1971. Daí até aproximadamente meados da década de oitenta pouco se fez, apenas se tentou resolver a problemática ambiental com decisões burocráticas como a criação de instituições que nunca se repercutiram no quotidiano: a formação do Ministério do Equipamento Social e Ambiente (1974), Secretaria de Estado de Ordenamento Físico e Ambiente (SEOA-1978), Ministério da Qualidade de Vida (MQV-1981). Em 1985 foram criadas as condições para o desenvolvimento da política de ambiente com o aparecimento do Ministério do Plano e Administração do Território, a Secretaria de Estado do Ambiente e Recursos Naturais, estando também criado o enquadramento político forte para encabeçar a defesa do Ambiente. Criada esta conjuntura, foi possível a aprovação da Lei de Bases do Ambiente (1987), a Lei da Água (1990) e legislação sobre todos os outros focos de poluição, tendo como base as directivas comunitárias.

A evolução da política de ambiente surge por fases, **defensiva, curativa e preventiva**, que não são distintas, mas coexistem, acabando por se complementar. Na primeira fase, a preocupação centrou-se na protecção dos recursos naturais, com o seu expoente máximo no Decreto-Lei nº187/71 que promulga a formação do Parque Nacional da Penêda-Gerês.

A fase posterior, a fase curativa, tem como objectivo controlar a poluição, visando a redução de emissões e a necessidade de eliminar as externalidades. Por último, a fase preventiva, também conhecida pela política dos *Três R's* (Redução, Reciclagem e Reutilização), envolve o conceito de desenvolvimento sustentável, e é acompanhada pelo reconhecimento das limitações dos recursos naturais, privilegiando a acção preventiva da poluição ambiental. É importante referir que o desenvolvimento da política ambiental é uma variável dependente das condições sócio-económicas da sociedade envolvente. As fases referidas ocorrerão em períodos mais ou menos curtos dependendo da hierarquia de necessidades num determinado país.

1.2 A saúde da Europa

Recentes relatórios relativos ao estado do meio ambiente no continente (Burke, 1996), comprovam a existência de fontes de contaminação específicas e preocupantes, entre as quais se destacam os produtos químicos altamente tóxicos. A situação actual do Continente Europeu pode ser resumida através dos seguintes tópicos referidos na Tabela 1.1

Tabela 1.1 A saúde do continente europeu (extraído de Burke, 1996)

AR

- A qualidade do ar urbano é um problema contínuo. As concentrações de SO₂, partículas e chumbo estão a diminuir, mas as de óxidos de azoto e do ozono troposférico não.
- Os níveis de emissão de óxidos de azoto e enxofre precisam de ser reduzidos em cerca de 90% e de amónia em 50%, de modo a prevenir a deposição ácida excessiva em regiões industrializadas.

ÁGUAS SUPERFICIAIS

- **Estima-se que o limite de 0.5 µg/l em pesticidas totais esteja a ser excedido em 60-75% em terrenos agrícolas.**
- A eutrofização de rios e lagos causada por excesso de fósforo e de azoto provenientes de efluentes domésticos, agrícolas e industriais, é um dos maiores problemas.

MARES

- Todos os mares sofrem eutrofização, à excepção dos mares do Norte.
- **A contaminação por micropoluentes orgânicos afectam a fauna em todos os mares; sendo as concentrações de DDT e PCB's 3 vezes superiores no Báltico que no Atlântico Norte.**

SOLO

- A erosão está a aumentar, afectando cerca de 115 milhões de hectares de solos europeus, diminuindo a fertilidade e aumentando a poluição aquática.
 - Os valores críticos para a acidificação estão a ser excedidos em 75 milhões de hectares de solos florestais.
-

Tabela 1.1 (*continuação*)

ZONAS VERDES

- As zonas verdes estão a desaparecer devido à intensificação da agricultura, ao abandono, à expansão urbana e ao aumento de infraestruturas e transportes.
- Só cerca de 6% dos terrenos europeus estão sob protecção legal.

VIDA NATURAL E SELVAGEM

- As florestas, que outrora cobriam cerca de 80-90% da superfície europeia, agora ocupam cerca de 33%.
- Encontram-se extintos cerca de 53% de peixes, 45% de répteis, 42% de mamíferos e 30% de anfíbios.

AMBIENTE URBANO

- Os transportes privados aumentaram em todas as cidades europeias, enquanto a procura de transportes públicos decaiu em média 20%.

SAÚDE HUMANA

- A poluição do ar afecta uma proporção significativa da população europeia. As partículas suspensas são as grandes responsáveis pela asma e doenças respiratórias obstrutivas.
 - O chumbo continua uma ameaça à saúde, sendo responsável por alterações mentais de cerca de 400 000 crianças da Europa de Leste.
-

1.3 O consumo de pesticidas na Europa

They came in swarms and settled over the whole country. They covered the ground until it was black with them; they ate everything including all the fruits on the trees. Not a green thing was left on any tree or plant in all the land of Egypt; Exodus 10: 14-15

Já o Antigo Testamento descrevia a preocupação em torno das pragas, que afectavam as culturas. Data dessa época o uso de químicos para combater as pestes. Por exemplo, o enxofre foi aplicado para combater os insectos desde o ano 1000 A.C. e o arsénico desde 79 D.C. Contudo, a era dos químicos orgânicos sintéticos, denominados **os pesticidas**, começou em 1930. Actualmente, os pesticidas constituem um grupo muito variado de químicos, usados na agricultura, para protecção das culturas e controle dos infestantes, como protecção animal e humana de diversos insectos e outros, e para protecção de revestimentos em edifícios e outras estruturas.

A cultura dos povos é um factor determinante na propagação dos efeitos adversos destes compostos. Os E.U.A. apenas consomem cerca de 1/3 de pesticidas dos consumidos em

A cultura dos povos é um factor determinante na propagação dos efeitos adversos destes compostos. Os E.U.A. apenas consomem cerca de 1/3 de pesticidas dos consumidos em Portugal. A diferença surge na forma como a comercialização e aplicação são efectuadas, havendo, por exemplo, programas de monitorização e acompanhamento aos agricultores norte americanos.

Actualmente, por exemplo, o uso comum de herbicidas, para controlo de crescimento de plantas indesejáveis nas zonas de cultivo é um tratamento comum, mas a aplicação de 80 milhões de litros anualmente, a nível mundial, tem implicações ambientais muito fortes. Portugal consome 7.9 Kg de pesticidas por hectare de solo arável, e por este motivo é alçado para o 5º lugar da lista dos maiores consumidores entre os países industrializados (Forum Ambiente, 1996).

Tabela 1.2 Consumo de pesticidas em países industrializados (adaptado de Forum Ambiente, 1996)

	<i>Consumo</i> <i>(Kg/hectare)</i>
Portugal	7.9
Espanha	3.0
E.U.A.	3.0
Alemanha	7.7
Holanda	21.0
Japão	16.2
Bélgica	8.6
Bulgária	8.4

A utilização excedentária destes produtos é o veículo para a dispersão no ambiente destes poluentes prioritários, essencialmente nos aquíferos. Só cerca de 0.1% do pesticida aplicado atinge realmente o seu destino, e conseqüentemente, a restante quantidade que não é usada é introduzida no ambiente, contaminando solos e águas (Younos e Weigmann, 1988).

aplicação de *sprays* que se espalham, pela sua lavagem atmosférica, erosão de solos agrícolas, descargas de efluentes domésticos e industriais, derrames acidentais ou volatilização (Younos e Weigmann, 1988).

A Europa, com apenas 7% da superfície terrestre, é responsável pela emissão global de 25% de dióxido de enxofre e azoto, 35 a 45% de clorofluorocarbonos demolidores do ozono, 25% de dióxido de carbono e 16% de metano. São os países mais desenvolvidos que recorrem a 15% dos seus recursos aquíferos, sobrexplorando as reservas subterrâneas de água ameaçadoramente contaminadas. A grande ameaça surge com o avanço das águas salgadas e com as elevadas concentrações de pesticidas e nitratos (Burke, 1996).

A águas dos aquíferos é o recurso mais abundante, correspondendo a 96% do total. Estas águas apresentam algumas vantagens relativamente às restantes fontes, nomeadamente relativamente à sua disponibilidade, quantidade e qualidade. Por outro lado, como já foi mencionado, tem problemas de contaminações, e uma vez poluídas são de difícil tratamento (Wentz, 1995).

1.4 A contaminação com pesticidas em Portugal

Portugal é um país com história em indústrias familiares, surgindo daí a evolução de alguns grupos da sociedade, no sector têxtil, do calçado ou da cortiça. A proliferação destas indústrias tem como ponto comum a utilização de águas subterrâneas sujeitas a contaminações provenientes da lixiviação dos produtos aplicados aos solos agrícolas ou contaminações por fossas sépticas com deficientes isolamentos.

Especificamente nas indústrias têxteis, as águas utilizadas nos processos de fabrico por vezes estão contaminadas, conferindo ao efluente final cargas poluentes significativas de compostos vestigiários que não se justificam pelo processo produtivo. Por outro lado, a preparação das matérias primas para transformação, lavagem de algodões ou linhos ou outras de crescimento protegido, é o ponto de contaminação, dado que são culturas sujeitas a tratamentos com pesticidas para controlo do seu desenvolvimento.

Deste modo, se factores culturais conduzem a deficientes utilizações dos pesticidas na agricultura, tal como aplicações excessivas e em fases de maturação das plantas que não são as mais apropriadas, também o conseqüente reaproveitamento de águas em zonas

Deste modo, se factores culturais conduzem a deficientes utilizações dos pesticidas na agricultura, tal como aplicações excessivas e em fases de maturação das plantas que não são as mais apropriadas, também o conseqüente reaproveitamento de águas em zonas agrícolas, que não são controladas, conduzem à entrada no processo de fabrico e depois no efluente final, de contaminantes externos ao próprio processo.

2. OS PESTICIDAS COMO MICROPOLUENTES

2.1 Efeitos Globais dos Pesticidas

Os efeitos do aparecimento dos compostos sintéticos no ambiente são feitos sentir após longos anos de acção negativa. Pelo contrário, a forma de agir deveria orientar-se no sentido de averiguar as características físicas, químicas e biológicas antes de qualquer composto orgânico ou inorgânico ser produzido e utilizado generalizadamente (Siegest, 1996). É este o papel que tem sido desenvolvido, de algum tempo a esta parte, pela disciplina de Química Ambiental, tendo igualmente como objectivo averiguar detalhadamente o percurso destes compostos no ecossistema (Giger, 1996; Fent, 1996).

A toxicidade depende inteiramente da fracção de substância que está disponível biologicamente, para ser degradada por microrganismos, assim como da sua concentração crítica nos organismos e tempo de exposição ou contacto (Younos e Weigmann, 1988; Fent, 1996). A degradação está relacionada com a quantidade de carbono que possuem e com a forma como as moléculas se apresentam, dissolvidas, ligadas covalentemente ou sob a forma iónica, etc. (Fent, 1996). São frequentemente citados exemplos de substâncias que em meios de diferentes pH's têm características opostas, ocorrendo daí comportamentos díspares.

Os pesticidas, metais pesados, alquifenóis, entre uma gama muito extensa de compostos, actuam essencialmente nas estruturas vitais das moléculas, provocando mutações, cancros e inibição enzimática. Este compostos vestigiários são também responsáveis por uma acção no sistema hormonal e reprodutivo com os seus efeitos a prolongarem-se por gerações, como refere Fent (1996).

O início da utilização dos pesticidas organoclorados, como o DDT, no início dos anos 40, provocou grande preocupação no aparecimento de falhas no processo reprodutivo e mortes da vida animal, bem como o aumento do risco de cancro nos humanos.

Segundo o artigo de Patlak (1996), estas hipóteses foram estudadas e demonstraram que apesar das estruturas químicas dos pesticidas organoclorados e das hormonas esteróides não serem semelhantes, os pesticidas tinham efeitos próximos, nomeadamente, ao estrogénio. Assim como esta hormona feminina, o DDT e o Metoxicloro actuam no

sistema reprodutivo feminino, tendo um efeito cumulativo no organismo, determinando o aparecimento do cancro da mama nas mulheres. De facto, estudos realizados em mulheres com cancro da mama, revelaram maiores concentrações de DDT ou seus metabolitos no tecido adiposo da mama e no sangue.

2.2 Características dos pesticidas organoclorados em estudo

O conhecimento da estrutura química dos pesticidas organoclorados é essencial para a compreensão das suas propriedades físico-químicas e, neste caso particular, para a optimização do procedimento analítico para a sua determinação em águas. Dentro da família de pesticidas organoclorados houve a necessidade de optar por alguns que, pela sua utilização mais frequente, são focados como pontos de interesse. Dentro desta perspectiva, estão indicados na tabela 3 esses compostos, assim como a sua estrutura molecular e abreviaturas usadas ao longo deste trabalho.

Tabela 2.1 Composição e estrutura química dos pesticidas organoclorados estudados

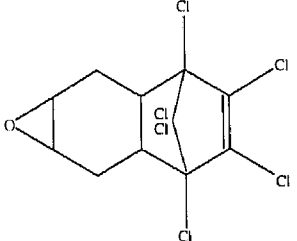
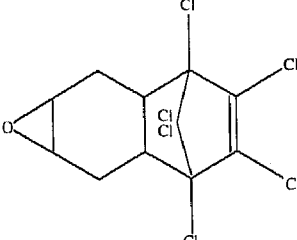
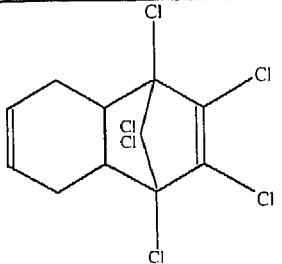
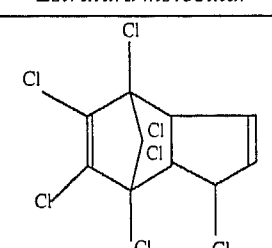
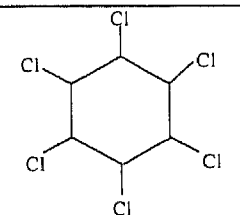
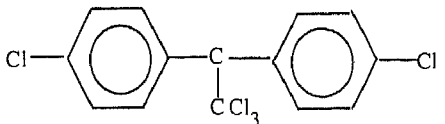
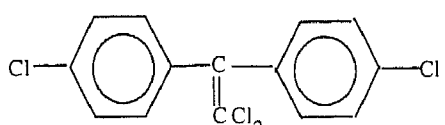
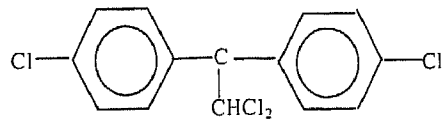
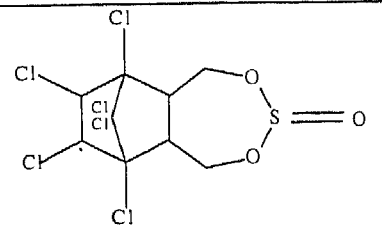
<i>Nome comercial</i>	<i>Nome trivial</i>	<i>Estrutura molecular</i>
Dieldrina (DIE)	1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi- 1,4,4a,5,6,7,8,8a-octaidro- <i>endo-exo</i> - 1,4,5,8-dimetano-naftaleno	
Endrina (END)	1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi- 1,4,4a,5,6,7,8,8a-octaidro- <i>endo-endo</i> - 1,4,5,8-dimetano-naftaleno	
Aldrina (ALD)	1,2,3,4,10,10-hexacloro- 1,4,4a,5,8,8,9-hexaidro- <i>endo-exo</i> - 5,8-dimetano-naftaleno	

Tabela 2.1 (cont.) Composição e estrutura química dos pesticidas organoclorados estudados.

Nome comercial	Nome trivial	Estrutura molecular
Heptacloro (HEP)	4,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetraidro-4,7-endo-metanodieno	
Lindano (LIN)	δ -1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano	
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenol)-etano	
DDD	1,1-cicloro-2,2-bis(p-clorofenol)-etano	
DDE	1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenol)-etileno	
Endossulfão (ENS)	6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexaidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepim-3-óxido	

Algumas características físico-químicas são importantes e dão indicação da bioacumulação e transporte dos pesticidas nos organismos aquáticos e solos a partir de aquíferos contaminados; entre elas destacam-se a solubilidade em água ou em solventes orgânicos, a sorção em solos e sedimentos, tempo de semi-vida, a massa molecular relativa, o tipo de ligações estabelecidas entre os átomos e moléculas presentes, constante de dissociação, pressão de vapor e o ponto de fusão. Mas a característica mais indicativa da bioacumulação e biotransporte é o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) que relaciona a distribuição das moléculas entre as fases aquosa e lipídica (Tewari *et al.*, 1982; Miller *et al.*, 1984; Marple *et al.*, 1986; Younos e Weigmann, 1988; Barceló, 1991).

Em geral, os compostos organoclorados são mais hidrofóbicos, ocorrendo a sua bioacumulação em maior extensão que com outros pesticidas (Younos e Weigmann, 1988). Por este motivo, encontram-se em organismos, vivos ou mortos, ou em solos de elevado teor em matéria orgânica, com elevados períodos de degradação, como está representado na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Resistência de inseticidas e herbicidas nos solos (*in* Brocke).

<i>Substâncias</i>	<i>Tempo de desaparecimento de 75 a 100%</i>
Inseticidas clorados	
DDT	4 anos
Aldrina	3 anos
Clordano	5 anos
Heptacloro	2 anos
Lindano	3 anos
Insec. organofosforados	
Diazinão	12 semanas
Melatião	1 semana
Paratião	1 semana
Herbicidas	
2,4-D	4 semanas
2,4,5-T	20 semanas
Dalapim	8 semanas
Atrazina	40 semanas
Simazina	48 semanas
Propazina	1,5 anos

A degradação microbiana não é a única responsável pelo desaparecimento dos pesticidas dos solos. A diminuição da concentração destes xenobióticos ocorre por volatilização, lixiviação ou por quebra química espontânea (Brock, 1991).

Estudos efectuados para alguns pesticidas indicam que a relação estabelecida entre a bioacumulação e o K_{ow} é linear para valores elevados de $\log K_{ow}$, superiores a 5 (Barceló, 1991). A constante de partição octanol-água é também um indicador da hidrofobicidade dos compostos orgânicos (Tewari *et al.*, 1982; Miller *et al.*, 1984). Especificamente para os pesticidas em questão os valores para K_{ow} não foram encontrados em bibliografia, pelo que seria interessante em estudos posteriores proceder à sua determinação.

A solubilidade de um composto em água depende do trabalho requerido para separar as moléculas umas das outras, e a sua afinidade para as moléculas do solvente (tabela 2.3). A ligação entre as moléculas de pesticidas e as moléculas de água podem ser por pontes de hidrogénio ou dipolo-dipolo. Compostos de baixa solubilidade, que não formam pontes de hidrogénio com as moléculas de água, existem em buracos na estrutura de água. Este tipo de compostos tendem a escapar das soluções aquosas e aderir a substâncias lipofílicas (Weber, 1971; Younos e Weigmann, 1988).

A solubilidade em água é assim uma propriedade dos compostos que afecta o destino e transporte de compostos orgânicos no ambiente, pois condiciona a sua adsorção e dessorção nos solos, possíveis transformações destes compostos por hidrólise, fotólise, oxidação, redução ou biodegradação no meio aquático. A lavagem de pesticidas na atmosfera pelas águas pluviais é outra variável dependente das suas solubilidades em água (Tewari *et al.*, 1982).

A baixa solubilidade do DDT indica que este composto é praticamente imóvel em solos, mas que o Lindano, pela sua maior solubilidade, é facilmente lixiviado dos solos (Weber, 1971).

Tabela 2.3. Características dos pesticidas organoclorados estudados

	<i>M.M.</i>	<i>P_v</i> (20°C) (mmHg)	<i>S benzeno</i> (g/100mL)	<i>S água</i> (g/100mL)	<i>P.F.</i> (°C)	<i>Observações</i>
LIN	290.85	9.4E-6	28.9	10.0E-3	112.5	efeitos mutagénicos
HEP	373.35	3.0E-4	106.0		95.0-96.0	alterações no sist. nervoso central
ALD	364.93	7.5E-5	elevada	ins	104.0	fraqueza; convulsões
DDE	318.03				88.0 176.0-177.0	carcinogénico
DIE	380.93	3.1E-6	ligeira	ins		fraqueza; tonturas
END	380.93	2.0E-7	13.8	< 5.0E-6	245.0	carcinogénico
DDD	350.46				109.0	carcinogénico
DDT	354.50	1.5E-7	78.0	ins	108.5-109	não degradável; carcinogénico
ENS	406.95	1.0E-5	elevada	ins	106.0	fatal quando ingerido

ins-insolúvel;

Várias centenas de pesticidas, herbicidas e fungicidas, são usados abundantemente nos países da Europa ou nos EUA. Os pesticidas organoclorados, como o DDT ou o Lindano, durante várias décadas foram vulgarmente utilizados como insecticidas já que ofereciam grande versatilidade contra as pestes implicando baixo investimento, sendo aplicados nas zonas agrícolas para protecção das culturas, bem como nos grandes centros populacionais prestando acção preventiva na saúde pública na eliminação dos vectores transportadores de doenças infecto-contagiosas (Kannan *et al.*, 1992). Estudos efectuados nos anos 60 demonstraram que este tipo de pesticidas, devido às suas características lipofílicas tinham elevada tendência de se acumular nos tecidos adiposos dos animais sendo transferidos ao longo de toda a cadeia alimentar (Picó *et al.*, 1995; Kannan *et al.* 1992; Walesxewski *et al.*, 1996).

Após esta data, surgiram pressões no sentido de eliminá-los das listas de comercialização devido às suas características tóxicas, de persistência e de bioacumulação (Barceló, 1991). Mas mesmo após vários anos de condenação continuam a ser detectados nos solos (Castro

et al., Crisanto *et al.*, 1995; Kimbrough *et al.*, 1996; Poissant *et al.*, 1996), em águas (Barceló, 1991; Benoiel *et al.*; Duran *et al.*, 1993; Kolpin *et al.*, 1996; Maas *et al.*, 1995; Miliadis, 1993; Rosen *et al.*, 1959; Rostad *et al.*, 1984), em alimentos (Kawano *et al.*, 1986; Cabras *et al.*, 1995; Kannan *et al.*, 1992; Losada *et al.*, 1996; Picó *et al.*, 1995), humanos (Waliszewski *et al.*, 1966) e na atmosfera (Chevreuil *et al.*, 1996; desconhecido, 1974).

A exposição humana a este tipo de químicos através dos alimentos como o leite, a manteiga e a carne é uma das causas de maior preocupação ambiental. O impacto deste tipo de contaminação é influenciado por vários factores, entre os quais as condições sócio-económicas, condições geográficas do país e o número de habitantes (Kannan *et al.*, 1992), como exemplo pode citar-se o México e outros países tropicais (Waleszewski *et al.*, 1996). A contaminação atmosférica é devida a aplicações de insecticidas sob a forma de "sprays" vulgarmente aplicados para eliminação de pragas e processos de tratamentos de madeiras para eliminação de térmitas (Rostad *et al.*, 1984). Ainda na década de 70 o DDT era frequentemente aplicado para este fim.

3. ELIMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS

3.1 Degradação nos solos e biorremediação

Processos de eliminação de pesticidas, enunciados por alguns autores, referem a sua degradação em solos, especialmente em condições anaeróbicas, e em certas condições do solo, em presença de matéria orgânica (Mitra e Raghu, 1986; Weber, 1971). Outros trabalhos demonstraram que a adsorção do DDT estava relacionada com a humidade da matéria orgânica dos solos, e que este é mais solúvel em solos húmicos com sódio do que em água destilada (Weber, 1971).

A matéria orgânica nos solos e em águas ocorre na forma dissolvida e engloba a generalidade das substâncias húmicas (humus), tendo como origem a degradação de organismos, sedimentos ou plantas. Este material é constituído por 2 grupos (Weber, 1971):

- 1º grupo: compostos orgânicos nitrogenados e não nitrogenados (enzimas, proteínas, hidratos de carbono, ácidos orgânicos, açúcares, gorduras, resinas, lenhinas, pigmentos, vitaminas, antibióticos e hormonas).
- 2º grupo: não sendo bem conhecido, julga-se ser constituído por vários ácidos húmicos e pequenas quantidades de radicais livres. Os ácidos húmicos variam na sua solubilidade em água e nos tipos de grupos funcionais presentes, sendo geralmente polímeros de compostos aromáticos.

A estrutura macromolecular complexa da matéria húmica proporciona interações com os xenobióticos, que afectam a bio-utilização e propriedades físico-químicas dos poluentes.

Os microrganismos desempenham um papel fundamental na degradação de compostos tóxicos. A sua capacidade de aniquilação resulta do efeito redutor imposto ao meio, provocando a oxidação dos compostos tóxicos (Brock, 1991).

Um conjunto destes compostos são os designados xenobióticos, cujas características tóxicas provêm da sua origem sintética, onde se incluem os pesticidas. Outro grupo de compostos tóxicos são os metais pesados (mercúrio, chumbo, arsénio, cádmio e selénio, etc.) em relação aos quais os microrganismos conseguem desenvolver resistências devido à presença de plasmídeos específicos que codificam enzimas capazes de os destoxificar.

Biorremediação é o conjunto de processos desenvolvidos pelos microrganismos que levam a cabo a degradação de compostos tóxicos. No caso dos compostos orgânicos clorados, a acção metabólica decorre da utilização dos compostos ou como única fonte energética ou em co-metabolismo. A glucose é a fonte de carbono para produção de energia e síntese de compostos orgânicos, e paralelamente existem enzimas que reconhecem os xenobióticos e os degradam, por reacções de oxidação-redução.

Os microrganismos envolvidos nestes processos são fungos ou bactérias, podendo ocorrer a degradação por uma só estirpe ou por uma população de microrganismos. Neste último caso é um processo gradativo em que estirpes específicas produzem compostos que posteriormente são utilizados por outras.

Um problema grave associado à degradação microbiana de xenobióticos é a formação de compostos intermediários com características tóxicas mais acentuadas do que os compostos de partida. Nestas situações, o equilíbrio entre a relação sobrevivência/morte dos microrganismos nem sempre é encontrado, reduzindo as possibilidades de biorremediação.

A degradação de Clordano em solos, por exemplo, é referida por Beeman e Matsumura (1981), é efectuada através de um actinomicete (*Nocardiosis* sp.). Este microrganismo metaboliza o referido insecticida, formando compostos solúveis, incluindo o Oxiclordano metabolicamente inerte, que se acumula nas micelas celulares como resíduo terminal.

Mitra e Raghu (1986) estudaram o efeito da adição de casca de arroz a solos no sentido de verificarem a correcção e persistência do DDT, assim como de outros pesticidas. Verificaram que a casca de arroz diminuía a persistência do DDT e formava-se DDD, em períodos de contacto de apenas 50 dias. A mesma conclusão foi retirada para o Lindano, sugerindo que a decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbicas fornece

energia suficiente para promover a desclorificação redutora mais rápida dos pesticidas. Verificaram que a diminuição de DDT nos solos não é directamente proporcional à sua concentração, mas que, para concentrações de 5 a 10 ppm, os níveis de degradação eram muito elevados ocorrendo em períodos curtos de contacto.

O mecanismo de degradação dos pesticidas está associado à presença de microrganismos suportados pela casca do arroz. Contudo, há uma formação adicional de resíduos que podem ser mineralizados por outros microrganismos, apesar de não terem significado toxicológico.

Embora a biorremediação seja um capítulo deveras importante, não se realizou um estudo aprofundado do tema, na medida em que a proposta inicial do trabalho apontava noutro sentido. A abordagem dada pretendeu chamar à atenção dos leitores para a capacidade demonstrada por alguns sistemas naturais na degradação de poluentes.

3.2 Tratamentos químicos

A utilização de energia radiante tem sido um meio a que se recorre vulgarmente para inactivar os microrganismos patogénicos e degradar matéria orgânica dissolvida em água. Em particular, bastante atenção tem sido dada aos efeitos da radiação na região de ultravioleta (10-400 nm), pelo forte potencial que tem demonstrado na desinfectação e eliminação poluentes orgânicos.

A fotólise directa dos xenobióticos, reacção química provocada pela absorção de radiação, é outra forma da sua eliminação (Yue, 1992). Kulovaara *et al.* (1995) referem no seu artigo que a radiação policromática UV, gerada por uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, produz a mineralização parcial do DDT e DDD em CO₂. Os mesmos autores referem o efeito da luz solar na redução da actividade DDT e DDE, explicando que a persistência destes compostos hidrofóbicos no ambiente é devida à afinidade para se ligarem a sedimentos de locais mais reconditos, onde a luz solar não penetra.

As experiências conduzidas por Kulovaara *et al.* (1995) indicam a degradação eficaz do DDT, com radiações ultravioletas (254 nm) e com radiações solares, mostrando-se o

processo mais rápido com a utilização das radiações UV. Contudo, a presença de substâncias húmicas altera os resultados, observando-se que, em águas com matéria orgânica natural dissolvida, a fotólise era retardada com radiações UV e acelerada com radiações solares.

Outro método de desinfecção de águas de consumo foi testado quanto à sua eficácia na eliminação de pesticidas por Koga *et al.* (1992). Os autores verificaram a ineficácia dos tratamentos comuns na eliminação de pesticidas, dado que a análise a águas de abastecimento indicava a presença destes compostos. A oxidação aplicando ozono, combinado com peróxido de hidrogénio, mostrou-se eficaz na decomposição dos pesticidas estudados. Alguns mais resistentes, como a simazina ou a atrazina, são eliminados com doses mais elevadas do tratamento ozono-peróxido de hidrogénio.

A aplicação de peróxido de hidrogénio, com a adição de sais de ferro (III) como catalizador, foi igualmente testada no tratamento de pesticidas. Este tratamento químico com peróxido de hidrogénio gera o radical OH^\cdot , que pelo seu forte carácter oxidante é bastante eficaz no processo de degradação dos pesticidas (Sun e Pignatillo, 1992).

A hidrogenação dos compostos organoclorados, como o hexaclorobenzeno, no tratamento de resíduos contaminados tem sido conseguida com sucesso, obtendo-se ainda como produtos da reacção o benzeno e cloreto de hidrogénio, compostos de elevado valor. A reacção de redução é conseguida por meios electrolíticos ou catalíticos, em que, neste último caso, a reacção dá-se a elevadas temperaturas e pressão. Este processo revelou algumas dificuldades a nível prático, assim como, custos elevados associados às necessidades de elevadas pressões e temperaturas. Ambos os processos são ambientalmente aceitáveis dado que não produzem dioxinas (Davies e Prince, 1991).

3.3 Tratamentos Biológicos

Wu e Kosaric (1991), argumentando os baixos custos associados aos tratamentos biológicos, relativamente aos tratamentos físico-químicos, apresentam um fotobiorreactor com algas floculadas para remoção de compostos organoclorados de águas contaminadas.

A aplicação de algas está generalizada, e, por exemplo, a *Chlorella* é uma alga produzida com fins comerciais como aditivo alimentar, alimentação animal e bio-fertilizador.

As algas são organismos importantes em diferentes perspectivas da poluição da água. O aumento de nutrientes como azoto e fósforo na sequência de uma má gestão e aplicação de aditivos agrícolas estimula o desenvolvimento de alguns tipos de algas provocando o fenómeno de eutrofização, reduzindo a qualidade da água. Outras algas, por sua vez, são "auto-despoluidoras" contribuindo para a eliminação de parâmetros que contribuem para a poluição dos aquíferos.

Como as algas são fotossintéticas, podem ser utilizados fotobiorreactores para tratamento e purificação de águas poluídas. Wu e Kosaric (1991), tentando desenvolver um método biológico eficiente de desintoxicação de águas, atingiram resultados muito interessantes, conseguindo a remoção completa dos compostos organoclorados estudados, num prazo de 4 a 8 dias, com um fotobiorreactor de operação em contracorrente de algas floculadas. O sistema que apresentaram era de fácil arranque, podendo operar durante mais de 3 meses com um baixo custo.

3.4 Adsorção em Carvão Activado

As colunas de carvão activado granular têm sido os sistemas mais vulgarmente utilizados para descontaminação de compostos vestigiários de águas. O carvão activado é constituído por carbono grafitico, sílica e alumina. A sua estrutura primária é em forma de plaquetas, aspecto garantido pela distribuição do carbono. A elevada porosidade característica deste material tem origem na sua estrutura secundária, devido à escassez de pontes de ligação entre os seus constituintes provocada pela oxidação gasosa, a elevada temperatura, durante a activação. Na figura 3.1 está esquematizado o aspecto do carvão antes e após a activação.

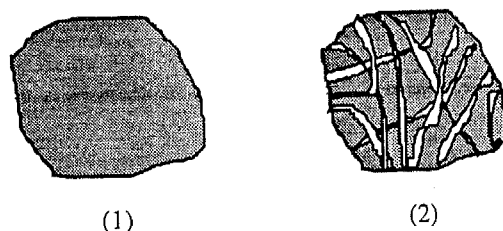


Figura 3.1. Esquema de um grão de carvão activado (1) antes e (2) após a activação.

As dimensões da sua estrutura porosa é variável, permitindo a fixação de moléculas de diferentes tamanhos. Os poros maiores têm dimensões superiores a 100 Å (macroporos), os menores possuem larguras inferiores a 15 Å (microporos). Abaixo destes ainda existem poros caracterizados por reduzidas dimensões, inferiores a 4 Å, identificados como submicroporos. Estas características garantem ao carvão activado uma área superficial bastante elevada, de 600 a 1200 m²/g.

A presença de grupos funcionais à superfície do carvão activado, com oxigénio e hidrogénio, é determinante para o processo de adsorção. Edeline (1992) refere que o carvão activado é um aglomerado desordenado de ligações de hidrocarbonetos benzóicos polinucleares.

Investigação desenvolvida no campo do tratamento de águas contaminadas com pesticidas utilizando carvão activado, deu a conhecer a eficiência destes sistemas, com capacidade real de funcionamento de 200 dias (Hopman *et al.*, 1994). Refere-se a capacidade real porque, em águas reais, existe um grupo diversificado de moléculas, nomeadamente matéria orgânica natural, que funcionam como grupos competidores.

Saleh *et al.* (1982) estudaram o comportamento e eficiência de remoção de alguns pesticidas organoclorados ao longo de uma planta convencional de tratamentos de águas residuais. O tratamento referido consiste num tanque de coagulação com alumina-cal ou cal-cloreto de ferro, dois filtros com areia e antracite, dois tanques de arejamento com respectivos clarificadores e duas colunas de carvão activado. A eliminação destes resíduos orgânicos foi atingida apenas nas colunas de carvão activado, com excelentes resultados, tendo-se verificado um ligeiro decréscimo dos pesticidas na unidade de coagulação.

A ineficácia dos filtros no processo de remoção dos pesticidas orgnoclorados permitiu concluir que estes encontravam-se, sobretudo, na forma dissolvida ou coloidal. Esta ideia já tinha sido mencionada anteriormente por Saleh *et al.* (1980), num estudo da influência dos tratamentos de lamas activadas nestes mesmos compostos. Então, os autores tinham chegado à conclusão que o processo biológico, sob condições nitrificantes, não era determinante na eliminação dos pesticidas, ocorrendo apenas a transformação da Aldrina para a Dieldrina, e de DDT para DDE e DDD. A conclusão da ineficácia dos tratamentos

biológicos é sacerdotada por vários investigadores (Hill *et al.*, 1986; Nyholm *et al.*, 1992), contudo, os pesticidas com características mais hidrofílicas, como o Lindano, demonstram certa biodegradabilidade e são removidos em alguma extensão nestas estações de tratamento (Monteith *et al.*, 1995)

Nas plantas de tratamento de águas a coagulação, a filtração ou os tratamentos biológicos, *per si*, não desempenham nenhum papel significativo na eliminação de pesticidas, mas são essenciais para a retenção de matéria orgânica e outros compostos que diminuem o tempo de vida do carvão activado granular em coluna.

3.5 Outros métodos de eliminação

A reconhecida capacidade de adsorção do carvão activado, juntamente com as limitações que lhe são amputadas, nomeadamente no que diz respeito à adsorção competitiva de moléculas de maiores dimensões, agudizou o interesse de pesquisa de materiais com melhores desempenhos.

Algumas publicações recentes apresentam as fibras de carvão activado com algumas vantagens relativamente ao carvão activado granular. Estas fibras superam a desvantagem de o carvão activado granular relativamente à eliminação dos macroporos (Hopman *et al.*, 1996). De facto, estes poros de maiores dimensões são responsáveis pela baixa cinética de adsorção dos pesticidas no carvão granular, porque os obrigam a um percurso acrescido até atingirem os microporos onde são adsorvidos, para além de excluírem a tendência de bloqueamento por matéria orgânica natural. Nas fibras, os macroporos estão situados na zona exterior, o que resulta num aumento da cinética de adsorção. Estes adsorventes possuem áreas superficiais bastante grandes (1400-2000 m²/g). Estudos desenvolvidos com estas fibras no tratamento de pesticidas, indicam um aumento significativo do tempo de vida do sistema (Hopman *et al.*, 1996).

Alguma bibliografia refere a utilização de outros materiais neste campo, mas a especificidade do tema reflecte-se em pouco material publicado. É feita uma referência à utilização de resinas alcalinas de permuta iónica, cujos resultados indicaram a adsorção, em pequenas quantidades, de DDT, contrariamente as resinas ácidas, que não têm qualquer acção sobre este insecticida. A degradação catalítica da Aldrina, Dieldrina,

qualquer acção sobre este insecticida. A degradação catalítica da Aldrina, Dieldrina, Lindano, Toxafene, Clordano, e Heptacloro pela adição de argilas ácidas foi igualmente referida por Weber (1971) com indicações de bons resultados.

4. VALORIZAÇÃO DE SUB-PRODUTOS

4.1 Aplicações gerais

Os produtos vegetais têm dada a prova da sua importância no nosso quotidiano ao longo dos tempos. Por vezes, e devido à sua preparação, uma elevada percentagem de produto é rejeitada. A este produto rejeitado chama-se subproduto, o qual apresenta características semelhantes ao produto original, e poderá ter um elevado potencial noutro processo, de uma forma modificada ou não.

A importância dos produtos vegetais, até agora pouco valorizados, tem sido evidenciada pela necessidade de procurar processos alternativos aos que tradicionalmente são prática, nas áreas produtivas ou nas unidades de tratamento de efluentes. Esta tendência surge porque os processos se tornaram demasiado dispendiosos e poluentes ou porque os recursos vão escasseando. A utilização destes subprodutos elimina a sua deposição pouco controlada e valoriza-os, bem como aos seus constituintes.

Em Portugal, a pesquisa dedicada ao aproveitamento de sub-produtos vegetais encontra-se numa fase inicial de expansão. Um exemplo é o trabalho desenvolvido na Universidade de Aveiro, Departamento de Química. Este grupo procura alternativas à utilização do eucalipto ou do pinheiro na produção de pasta de papel com plantas de crescimento plurianual e produtoras de fibra celulósicas, como é o caso da cana (*Arundo donax*) ou do kenaf (*Hibiscus cannabinus*). Este projecto permite reduzir a poluição oriunda destas unidades fabris, porque a biomassa utilizada é um produto fibroso de fácil obtenção sem necessidade de recorrer a cozimentos em banhos alcalinos.

A casca de plantas de crescimento longo (*Acacia mearnsii*-África do Sul, Rodésia e Brasil, e Quebracho-América do Sul) tem sido objecto de vários estudos devido às características que apresenta, nomeadamente nos seus teores em taninos. Os taninos representam cerca de 40% da casca das árvores, e devido ao seu elevado peso molecular são considerados polímeros flavonoides condensados biogeneticamente (Vasquez *et al.*, 1987). As aplicações industriais com taninos reduzem a utilização de fenóis sintéticos,

derivados do petróleo. Um exemplo é a produção de adesivos por reacção com formaldeído (Vasquez *et al.*, 1987; Yamaguchi *et al.*, 1992).

Os taninos têm encontrado aplicação num grupo variado de áreas. Uma dessas áreas é o tratamento de efluentes, em que os taninos actuam como floculantes de suspensões de argila por co-precipitação. A sua aplicação na remediação de lamas de bentonite extraídas de poços de petróleo e na indústria extractiva para separação de calcite na flotação de minério têm sido outras formas de valorização da casca. Depois de modificados com diisocianatos podem também ser utilizados para revestimento de superfícies do tipo poliuretano com boa resistência à água (Roux *et al.*, 1975). Finalmente, a utilização menos nobre da casca de pinheiro é a sua aplicação como fonte energética (Vasquez *et al.*, 1987).

Outra aplicação de taninos resultantes da extracção de plantas como a Mimosa (*Acacia sp.*) e Quebracho tem sido no tingimento na indústria de curtumes (Yamaguchi *et al.*, 1992). Em Inglaterra, a casca de pinheiro encontra utilização pelos produtores agrícolas na limpeza de ervas das áreas produtivas devido às características biocidas dos taninos.

4.2 Utilização de subprodutos no tratamento de efluentes contaminados

A protecção do ambiente é vital para o desenvolvimento sustentado do meio. Os métodos aplicados para realizar esta tarefa devem ser eficientes mas simples e económicos. Ao longo dos tempos tem sido dedicada muita atenção à necessidade de encontrar meios de atingir este objectivo utilizando materiais naturais, abundantes e consequentemente mais baratos. Outra perspectiva que tem sido tida em conta é a utilização de resíduos procedentes de unidades produtivas que pela sua existência implicam a sua deposição sem valorização, entre os quais se pode citar as cinzas volantes resultantes da queima de carvão.

Os sistemas de adsorção mais comuns e comercializados são as colunas de carvão activado, apesar de apresentarem alguns inconvenientes. O carvão activado é um material caro, e quanto maior a sua qualidade maior o custo associado. Por outro lado, a sua regeneração implica a utilização de soluções que geram um efluente adicional, ou a

aplicação de técnicas refractárias que provocam perdas de carvão da ordem dos 10 a 15% (Poots *et al.*, 1976; Yeh *et al.*, 1993).

As cinzas volantes caracterizam-se pela sua estrutura inorgânica à base de sílica e alumina de morfologia vítrea, com elevado teor de carbono e cor acizentada indicando queima incompleta. Devido à sua morfologia, as cinzas resultantes da queima do carvão a altas temperaturas não origina uma porosidade aberta elevada (Almeida *et al.*, 1995).

No entanto, este material tem sido motivo de estudo na área do ambiente, e têm sido tiradas conclusões no sentido de ser considerado um sorbente eficaz, capaz de remover contaminantes orgânicos ou côm de efluentes, devido à sua elevada área superficial por unidade de volume e ao seu elevado teor em carbono residual (Vandenbusch *et al.*, 1992; Sell *et al.*, 1994). Pesquisas efectuadas com este sorbente indicam que a sua aplicação no tratamento de efluentes provenientes do processo de branqueamento na indústria papelreira é muito eficaz na remoção de côm e CQO (Sell *et al.*, 1994). Contudo, a maior eficiência é atingida quando as cinzas volantes são acidificadas, porque elevadas quantidades de sílica, alumina e óxidos de ferro são dissolvidos e removem partículas coloidais do efluente via reacções de coagulação (Vandenbusch *et al.*, 1992). O processo de acidificação torna o sistema de tratamento menos atractivo quer pelo aumento do investimento e implicações económicas associadas quer pelas características poluentes do efluente gerado.

A presença destes parâmetros, côm e CQO, é também característica em efluentes da indústria têxtil, com especial incidência nos processos de tinturaria. A aplicação de resíduos vegetais na purificação destes efluentes tem sido estudada, com aplicação de turfa, madeira, casca de eucalipto e pinheiro, musgos, argilas e bauxite (mineral-óxido de alumínio hidratado). A turfa e a madeira são materiais com excelentes capacidades de remoção de corantes, com tempos de contacto da ordem das 2 horas, mas em que os mecanismos de sorção são complicados devido à complexidade na constituição química destes materiais (Poots *et al.*, 1976). Allen *et al.* (1994), consideram que o mecanismo de adsorção dos corantes na turfa consiste em três fases: (a) difusão ao longo da camada superficial da partícula; (b) difusão dentro dos poros da partícula; e (c) adsorção no centro activo, em que as duas primeiras são as controladoras e a terceira ocorre rapidamente.

Nestes mecanismos de sorção, as áreas específicas dos diferentes materiais estudados são, de uma forma geral, inferiores à do carvão activado. Contudo, o custo destes materiais naturais é, comparativamente, muito baixo, apresentando a vantagem da eliminação do processo de activação do carvão (Poots *et al.*, 1976).

Outro foco de poluição grave nas descargas das áreas produtivas são as elevadas concentrações de metais pesados, que são extremamente perigosos devido aos efeitos tóxicos detectados a longo prazo. Os tratamentos clássicos desenvolvidos em efluentes oriundos de indústrias metalúrgicas, electrónicas, de tratamentos e acabamentos metálicos são físico-químicos, em que os metais reagem com um aditivo químico e precipitam. Quando existem em menores concentrações, estes poluentes são removidos por permuta iónica, em resinas sintéticas. Como alternativa, a turfa é um permutador iónico natural, já que na sua constituição possui elementos metálicos permutáveis, como sódio e cobre. As capacidades de permuta aumentam com o grau de composição da turfa ou com a sua activação ácida, especialmente com ácido sulfúrico (Smith e Mark, 1978; D'Ávila *et al.* 1992).

A aplicação da turfa modificada para remoção de metais pesados de águas contaminadas apresenta vantagens sobre as resinas sintéticas, tornando-a uma alternativa viável e economicamente interessante. Por um lado, pode ser facilmente regenerada por lavagem com um ácido forte se se pretende recuperar os metais e proceder à sua reutilização como permutador iónico, por outro, se a regeneração não for um processo atractivo, a turfa pode ser incinerada controladamente e depositada em menor volume sem problemas adicionais (Smith e Mark, 1978). Coupal e Lalancette (1976), referem ainda a possibilidade de aplicar a turfa saturada como remediadora de solos e referem outras vantagens da utilização da turfa, entre as quais a capacidade de remoção de uma gama variada de poluentes, grande resistência à abrasão e resposta a variações bruscas de concentração de contaminantes.

Dentro desta ideia de aplicação de permutadores iónicos naturais em alternativa às resinas sintéticas é focada a importância da casca de pinheiro pela sua composição natural adequada a esta situação. Vasconcelos (1989) desenvolveu a sua Tese de Doutoramento dedicada à pesquisa da capacidade da casca de pinheiro da espécie *Pinus Pinaster*, eliminar metais pesados de efluentes poluídos. Os ensaios descontínuos com casca sem

Dentro desta ideia de aplicação de permutadores iónicos naturais em alternativa às resinas sintéticas é focada a importância da casca de pinheiro pela sua composição natural adequada a esta situação. Vasconcelos (1989) desenvolveu a sua Tese de Doutoramento dedicada à pesquisa da capacidade da casca de pinheiro da espécie *Pinus Pinaster*, eliminar metais pesados de efluentes poluídos. Os ensaios descontínuos com casca sem nenhum tipo de modificação não revelou aspectos interessantes neste campo, mas a sua activação com amoníaco alterou os seus grupos reactivos, proporcionando bons resultados na permuta iónica de chumbo, cádmio e crómio de soluções aquosas. Tendo em consideração que os ensaios em contínuo, através de uma coluna de contacto entre a solução e a casca de pinheiro, proporcionam melhores condições termodinâmicas para a permuta, foi testado um sistema análogo atingindo-se valores de remoção de metais pesados bastante elevados.

4.3 Caracterização da casca de pinheiro

A localização, idade e condições de crescimentos das árvores, bem como o método de amostragem seguido são factores condicionantes da composição química da casca de pinheiro (Vázquez *et al.*, 1987a; Vázquez *et al.*, 1987b).

A casca de pinheiro é constituída por três camadas, a exterior, *rhytidom*, a interior, *phloem*, e uma camada intermédia, *periderm*. O amido, gorduras e taninos, bem como a resina da casca encontram-se nas paredes das células da camada interior. Para além destes compostos a casca ainda possui hidratos de carbono (celulose, hemicelulose, holocelulose), pectinas, lenhinas, ceras, suberina, terpenos (flavonóides, salicinas, taninos, estilbenos, etc.), poliflavonóides e outros (Vasconcelos, 1989).

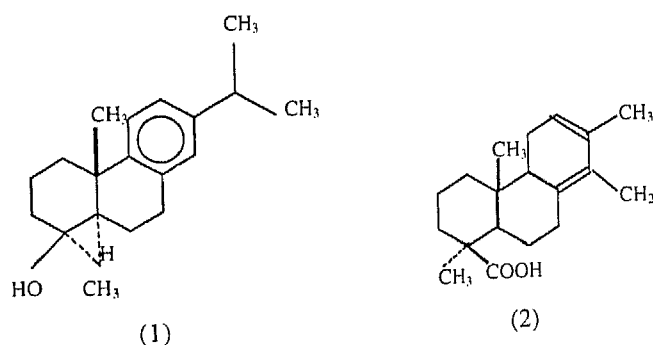


Figura 4.1. Estrutura de alguns compostos de famílias características da casca de pinheiro (1- diterpenos; 2- Ácido Comúnico, resina ácida diterpénica)

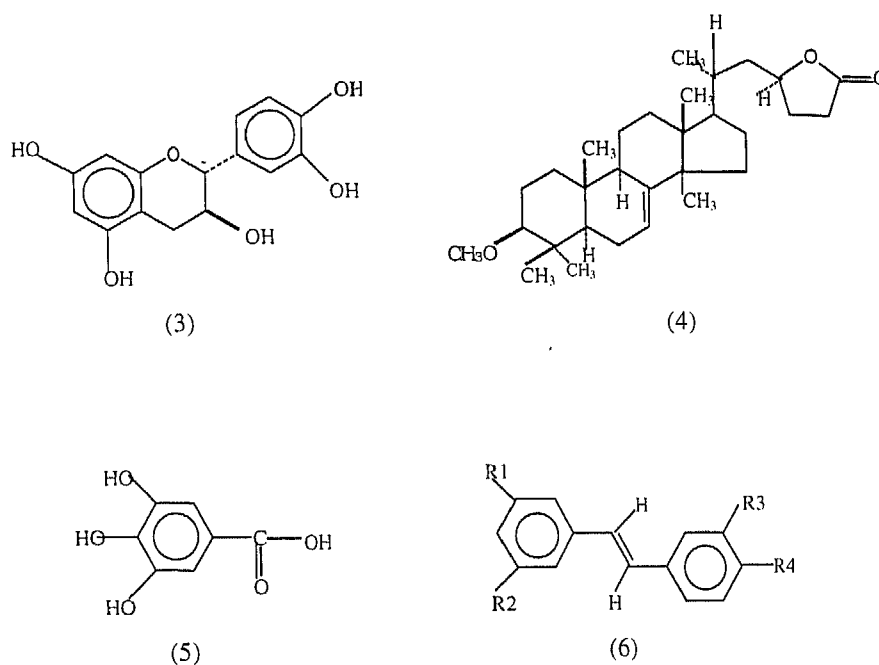


Figura 4.1 (cont.).(3- Catechin, flavonóide; 4- Abieslactona, triterpenos; 5- Ácido gálico, taninos hidrolisáveis; 6- Agliconas, estilbenos)

Para além da utilização dos taninos como aditivos para a produção de adesivos, a rentabilização de um processo que inclua a casca de pinheiro pode ser atingida com a utilização dos carboidratos que se encontram na casca (Vázquez *et al.*, 1987a). Uma das vantagens que a casca de pinheiro tem relativamente a outros materiais lenhinocelulósicos é que cerca de 60% da casca tem potencialidades de utilização, valor este muito superior às demais; outras diferenças podem ser citadas nomeadamente quanto ao tipo e quantidade de produtos aromáticos e à proporção de polissacarídeos.

A fracção aromática pode ser dividida em dois tipos de compostos: os compostos fenólicos solúveis em solução alcalina (tradicionalmente são denominados de ácidos fenólicos que pertencem à família flavonóide) e os compostos fenólicos não solúveis em solução alcalina que têm uma estrutura muito complexa semelhante à da lenhina da madeira (Vázquez *et al.*, 1987a).

A fracção de polissacarídeos na casca depende do tipo de pinheiro considerado. Um valor médio encontrado na bibliografia para o valor de polissacarídeos é de 35%, inferior aos 75% encontrados na madeira (Vázquez *et al.*, 1987b). A localização, idade e condições de

crescimento das árvores, assim como o método de amostragem efectuado na recolha da casca de pinheiro são factores condicionantes da sua composição química (Vázquez *et al.*, 1987a; Vázquez *et al.*, 1987b).

A espécie de pinheiro mais abundante em Portugal é o *Pinus Pinaster*. As fracções de casca do *Pinus Pinaster* solúveis em hexano e benzeno são marcadamente hidrofóbicas, materiais do tipo das ceras, com cor amarela, com estrutura muito complexa. É possível identificá-las como sendo tipicamente estilbenos (Vázquez *et al.*, 1987a). Por outro lado, uma lixiviação alcalina mostra que 39,3 % em peso é extraído. Com este tratamento, as porções extraídas, cerca de 80%, correspondem aos compostos que condensam com formaldeído, o que industrialmente é bastante interessante. Os 20% restantes são suberina e produtos resultantes da degradação da cera das cascas.

Os grupos hidroxifenólicos dos taninos condensáveis estão ligados entre si por ligações iónicas, ligações entre quinonas e/ou ligações de hidrogénio entre a proteína e o alcalóide. Por estes motivos, estes taninos têm a capacidade de adsorver certo tipo de metais pesados em solução, pela formação de um complexo ião-tanino insolúvel (Yamaguchi *et al.*, 1992). Para aplicação desta capacidade os taninos extraídos são interligados com formaldeído, formando um material esférico preparado com agitação e aquecimento. O material obtido a partir da adição de 37,5% de taninos com o formaldeído é poroso com uma estrutura interna em rede, cuja área superficial específica é $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$, determinada pelo método BET (Yamaguchi *et al.*, 1992). Apesar do tipo de ligação formada entre os taninos e os iões, Yamaguchi *et al.* (1992) concluíram que o tipo de adsorção ocorrida seria física já que os calores de adsorção apresentaram valores muito baixos. A confirmação é obtida pela observação ao microscópio electrónico do material após experiências de adsorção de Cu^{2+} , que indicam que a adsorção foi feita por camadas.

Além dos taninos da casca de pinheiro, também outros grupos funcionais como iões carboxílicos ou ainda a existência de elementos metálicos indicam que a casca de pinheiro é um material com alguma capacidade de operar como permutador iónico (Vasconcelos, 1989), conveniente para a adsorção de metais.

Tendo efectuado trabalho com casca de pinheiro proveniente da mesma origem da que foi utilizado por Vasconcelos (1989), parece-nos conveniente referir alguns elementos da composição física e química encontrada para este material. Foi apresentada a composição em elementos metálicos da casca de pinheiro, a partir de um tratamento ácido que permitiu a sua extracção. Os valores são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Elementos metálicos da casca de pinheiro da espécie *Pinus Pinaster* proveniente da região do Gerês (*in* Vasconcelos, 1989).

<i>Elemento</i>	<i>Concentração (mg/g casca)</i>
Sódio	0.216
Potássio	0.460
Magnésio	0.353
Cálcio	0.759
Cobre	0.008
Zinco	0.015
Cádmio	0
Chumbo	0
Crómio	0.036
Ferro	0.103

Relativamente a características físicas, a autora apresenta um estudo detalhado da casca de pinheiro, que será a principal referência para os valores que serão mencionados. Na tabela 4.2. são apresentados alguns resultados de características físicas para as granulometrias estudadas.

Tabela 4.2. Características físicas da casca de pinheiro (*in* Vasconcelos, 1989)

<i>Granulometria (μm)</i>	<i>S_e (m²/g)</i>	<i>P_r (g/cm³)</i>	<i>P_{ap} (g/cm³)</i>	<i>V_p (cm³/g)</i>
297-595	0.445	1.634	0.970	0.419
841-1680	0.317	1.194	0.825	0.375

A pesquisa por microscopia electrónica da superfície deste material evidencia estruturas diferentes para as granulometrias estudadas. As partículas de maiores granulometrias têm forma de placas onde se podem distinguir dois aspectos: a estrutura das faces completamente fechadas e a estrutura dos bordos bastante aberta, com numerosos canais. Identifica-se que algumas partículas possuem poros de tamanhos médio e grande, denunciando zonas abertas. Os canais apresentam uma orientação preferencial, pelo que a autora concluiu que grande número destes canais não está acessível para adsorção, a não ser que as partículas tenham menores granulometrias, o que vem confirmar alguns dados apresentados na tabela anterior. A observação micoscópica das partículas com menores granulometrias permite verificar que estas têm formas cilíndricas e fusiformes, com estrutura aberta, e com numerosos macroporos, provavelmente resultantes do processo de moagem da casca.

5. SORÇÃO DE PESTICIDAS

5.1 Mecanismo geral de sorção

Genéricamente, a sorção é o transporte de um composto da fase aquosa para uma fase sólida (Siegrist, 1996), onde há um processo interactivo entre o suporte sólido e os solutos de uma solução, processo esse provocado por forças atractivas não compensadas na superfície do sólido (Figueiredo, 1989).

Distinguem-se três categorias de adsorção: electromagnética, física, e química.

A adsorção electromagnética resulta da existência numa solução, de grupos iónicos, provocando alterações electrostáticas ou de Colomb. Em soluções com pesticidas este mecanismo não tem um papel relevante dado que estes compostos são maioritariamente compostos apolares.

A adsorção física resulta da acção de forças de Van der Waals. As forças de Van der Waals são o somatório das forças de London, dipolo-dipolo e dipolo induzido. De modo geral estas forças são as únicas forças de atracção entre os componentes não polares e fases estacionárias não polares.

Neste tipo de sorção, não há qualquer alteração química dos intervenientes, sendo por isso processos reversíveis. O processo de adsorção física é comparável ao que ocorre na condensação de vapores, verificando-se em ambos os casos calores de reacção muito baixos, 1 a 2 Kcal/mol (Voice *et al.*, 1983).

As moléculas de soluto podem ser removidas de uma solução de concentração inferior à concentração de saturação, desde que sejam garantidas condições termodinâmicas favoráveis para precipitarem (Karickhoff *et al.*, 1979). De forma geral, os compostos hidrofóbicos que se encontram em soluções aquosas, quando contactam com sólidos que possuam características afins, tem tendência a ser adsorvidos à sua superfície. Da mesma forma, os pesticidas, que são marcadamente compostos hidrofóbicos, ficam retidos em sólidos com elevado teor de matéria orgânica, como em solos ou argilas, já que a sua afinidade para compostos orgânicos é maior do que para a água.

A adsorção química envolve a transformação química dos intervenientes, com formação de novas ligações. Neste caso, as energias envolvidas têm valores elevados (15 a 50

Kcal/mol). Destes mecanismos refere-se a permuta iónica, processo utilizado para remoção de iões em baixas concentrações de soluções aquosas.

O mecanismo exacto de interacção entre uma solução contendo componentes a reter por adsorção e uma fase sólida é muitas vezes um processo misto de adsorção física e química. Concretamente, na adsorção de pesticidas organoclorados através de casca de pinheiro, é de crer que os processos ocorram numa sequência de efeitos que no seu global contribuem para a retenção dos componentes.

5.2 Adsorção de pesticidas

A sorção de pesticidas em sedimentos e em solos é o principal mecanismo no controlo do destino de poluentes orgânicos no ambiente (Wu e Gschwend, 1986). Encontram-se alguns trabalhos referidos na bibliografia, mas efectivamente, dedicados sempre ao estudo da sorção de pesticidas em solos e sedimentos aquáticos, porque é no meio aquático que os pesticidas tem o meio de transporte mais comum. Dada a falta de bibliografia sobre os mecanismos de sorção destes compostos noutros sorventes, pretende-se descrever os processos de adsorção estudados para poder fazer um paralelo entre os mecanismos e interacções descritas para os referidos sorbentes e a casca de pinheiro, sorbente objecto de presente estudo.

A adsorção de pesticidas nos solos é um processo reversível que envolve a atracção de um químico para a superfície das partículas do solo, que são agregados de grãos minerais muito finos com matéria orgânica (Wu e Gschwend, 1986), durante um período de tempo. O mecanismo de adsorção de um pesticida é complexo, mas a sua intensidade é normalmente relacionada com a matéria orgânica existente (Weber, 1971; Karickhoff *et al.*, 1979; Voice e Weber, 1983; Weber *et al.*, 1983). A extensão da adsorção dos pesticidas nos solos é normalmente determinada pela razão de distribuição do composto na fase aquosa e na fase sólida do solo (Younos e Weigmann, 1988), onde o papel da matéria orgânica do solo é semelhante ao desenvolvido pelo solvente orgânico na extracção líquido-líquido (Karickhoff *et al.*, 1979).

menores velocidades de adsorção e que compostos com elevado coeficiente de partição octanol-água (superior a 5, expresso em $\log K_{ow}$) tinham sorção mais lenta. De facto, o tamanho da molécula é considerado um factor determinante na solubilidade e partição de um composto, e, estudos efectuados na tentativa de relacionar a área superficial total das moléculas com a solubilidade e K_{ow} permitiram concluir que existe uma relação linear directa para os compostos altamente hidrofóbicos (Doucette e Andren, 1987).

Os trabalhos desenvolvidos por Wu e Gschwend (1986) corroboram a opinião de que a difusão intra-partícula é o passo controlante da cinética de adsorção de poluentes orgânicos nos solos e sedimentos. Os resultados demonstraram que partículas maiores proporcionavam menores velocidades de adsorção do que partículas de igual composição mas menores dimensões, isto porque, nas partículas maiores há a redução da extensão do caminho de difusão do poluente na partícula, e porque nas partículas menores há maior área superficial exposta. Verificaram ainda que, os compostos mais hidrofóbicos eram adsorvidos mais lentamente sendo o coeficiente de partição octanol-água determinante na velocidade de adsorção, tendo em consideração que é sempre estabelecido o equilíbrio entre as moléculas dissolvidas nos poros dos fluidos e adsorvidas nos centros activos dos agregados. A mesma conclusão foi retirada dos resultados que demonstraram que a variação de 30°C na temperatura dos ensaios não provocou nenhuma alteração significativa no comportamento dos compostos, variando apenas ligeiramente o coeficiente de partição de sorção. Por fim, os estudos desenvolvidos nas experiências de dessorção confirmaram que o processo reversível da difusão intra-partícula pode ser usado para quantificar este mecanismo de sorção, dado que o processo de dessorção decorre num período semelhante à adsorção.

A dependência do tamanho da partícula já tinha sido considerada determinante nos mecanismos de adsorção remetendo a justificação para o facto das partículas menores possuírem maior teor em carbono orgânico (Karickhoff *et al.*, 1979; Voice e Weber, 1983). O carbono orgânico é um dos factores mais importantes que influenciam a sorção do sistema pesticida/solo e mesmo quantidades vestigiárias de matéria orgânica podem minimizar a baixa área superficial dos sorventes (Weber *et al.*, 1983). A diminuição de concentração da matéria orgânica diminui o coeficiente de partição dos compostos entre a fase sólida e a fase líquida (O'Connor e Connolly, 1980).

A adsorção do DDT pelos solos e outros sorventes depende da temperatura, da velocidade de difusão a alta temperatura, da humidade relativa do solo, adsorvendo melhor em condições secas do que húmidas (Weber, 1971). O aumento de temperatura implica a diminuição das forças físicas intermoleculares, sugerindo que a adsorção dos pesticidas nestes meios é essencialmente física. Esta tendência foi verificada por Weber *et al.* (1983), verificando que a adsorção do Alaclor 1254 diminui significativamente com a temperatura.

Estudos efectuados demonstram que a sorção parece ser reversível em todos os sistemas para o Metoxicloro e Pirene (Karckhoff *et al.*, 1979). Contudo, Voice e Weber (1983) não conseguiram determinar uma relação forte entre a extensão da adsorção e dessorção de compostos hidrofóbicos em sólidos com matéria orgânica, apesar de referirem que a dessorção é geralmente mais lenta devido à "idade" dos compostos adsorvidos.

5.3 Adsorção Batch. Isotérmicas de adsorção

Geralmente, os estudos de adsorção são conduzidos no equilíbrio, com quantidades conhecidas de sorvente e das substâncias a reter. Vários autores propuseram modelos teóricos ou empíricos para descrever a relação entre a quantidade de compostos fixados no sorbente e a concentração em equilíbrio na fase líquida.

A representação gráfica da quantidade adsorvida por unidade de massa de sorbente *vs* a concentração em equilíbrio na solução é a isotérmica. O mecanismo de adsorção pode ser descrito por um modelo, de modo que este se adequa aos valores experimentais, sendo frequentemente propostos o de Langmuir, BET, Gibbs, Freundlich e linear. Nenhum modelo isoladamente é aplicado genericamente.

O modelo descrito por Langmuir, desenvolvido para a adsorção de gases em sólidos, parte dos pressupostos que (1) a adsorção ocorre em centros localizados, (2) não há interacção entre as moléculas do adsorbato, (3) apenas há a formação de uma mono-camada de adsorbato à superfície do sólido, e (4) a energia de adsorção é constante e independente da superfície do sólido. A equação 5.1 representa o comportamento do adsorbato na superfície do sólido, quando é atingido o equilíbrio, descrito pelo gráfico da figura 5.1.

$$\frac{x}{m} = \frac{ab C_e}{1 + b C_e} \quad (5.1)$$

x - quantidade adsorvida;

m - quantidade de adsorbente;

$\frac{x}{m}$ - concentração de adsorbato na fase sólida;

C_e - Concentração de adsorbato na fase líquida;

b - coeficiente de adsorção relacionado com a entalpia de adsorção;

a - constante relacionada com o número de centros activos disponíveis.

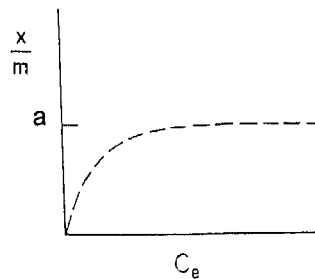


Figura 5.1 Gráfico representativo da isotérmica de Langmuir (extraído de Voice e Weber, 1983).

A verificação da aplicabilidade do modelo passa pela representação gráfica dos dados experimentais, após linearização da equação 5.1. A equação linearizada pode ter vários aspectos, entre os quais os representados pelas equações 5.2 e 5.3.

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \quad (5.2)$$

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{a} + \frac{1}{ab C_e} \quad (5.3)$$

O ponto negativo colocado neste modelo é o pressuposto de que a adsorção ocorre em monocamadas. Brunauer, Emmet e Teller partiram do princípio que após a adsorção de uma camada no centro activo, haverá a retenção de outras moléculas, formando novas camadas, como reacções de condensação. Defeniram o modelo de adsorção BET pela equação:

$$\frac{x}{m} = \frac{aB C_e}{(C_s - C_e)[1 + (B-1)(C_e / C_s)]} \quad (5.4)$$

em que o B é uma constante que expressa a energia de adsorção e C_s é a concentração de saturação do soluto no solvente. Neste modelo, os pontos experimentais apresentam-se de acordo com a figura 5.2.

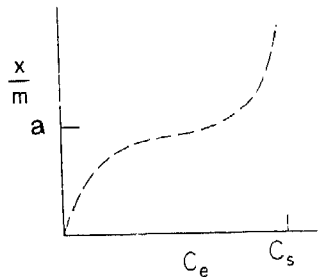


Figura 5.2. Gráfico representativo da isotérmica de BET (extraído de Voice e Weber, 1983).

A aplicação deste modelo tem sido feita para determinação das áreas superficiais dos sólidos porosos, sendo preterida em sistemas aquosos.

A equação de adsorção apresentada por Gibbs entra em consideração com o balanço termodinâmico entre a fase sólida e a fase líquida. O modelo (definido na equação 5.5) salvaguarda a situação do aumento da área da interface sólido-líquido devido à diminuição da tensão interfacial provocada pela presença de substâncias não polares.

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \frac{d\gamma}{da_i} \quad (5.5)$$

Γ_i - aumento da área de adsorção do componente I;

a_i - actividade do componente i;

γ - tensão superficial.

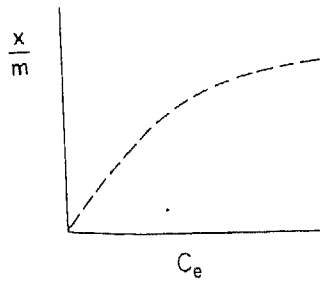


Figura 5.3 Gráfico representativo da isotérmica de Gibbs (extraído de Voice e Weber, 1983).

As isotérmicas até agora definidas, especialmente a de Langmuir (por ser a mais utilizada), apresentam problemas na modelização das reacções de adsorção. Freundlich verificou que os dados experimentais eram melhor relacionados pela equação:

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad (5.6)$$

onde K_F e n são constantes, em que K_F é um indicador da capacidade de adsorção e $1/n$ relaciona-se com a intensidade da reacção. A aplicabilidade do modelo é verificada pelo ajuste dos dados experimentais à equação linearizada, na forma logarítmica descrita na equação 5.7.

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.7)$$

Este modelo tem sido muito aplicado para descrição de sistemas em que intervêm soluções muito diluídas. A isotérmica correspondente está apresentada na figura 5.4.

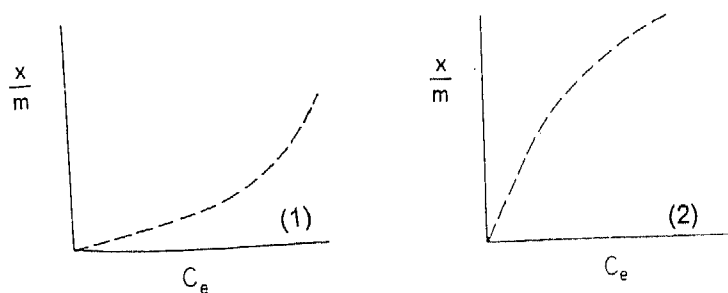


Figura 5.4 Gráfico representativo da isotérmica de Freundlich (1) para $1/n > 1$; (2) para $1/n < 1$ (extraído de Voice e Weber, 1983).

A isotérmica mais simples é a que define que o soluto reparte-se pela fase líquida e sólida de uma forma linear, definida pelo coeficiente de partição (K_p) de acordo com a equação:

$$\frac{x}{m} = K_p C_e \quad 5.7$$

representada na figura 5.5.

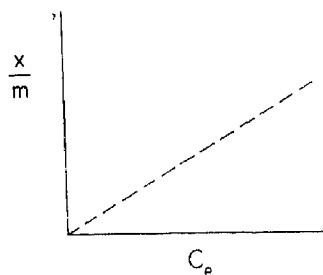


Figura 5.5 Gráfico representativo da isotérmica linear (extraído de Voice e Weber, 1983).

Em todos os modelos, para soluções de baixa concentração nos compostos em estudo, a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração em equilíbrio é linear. De facto, os gráficos das isotérmicas, na zona inicial, são todos representados por um segmento de recta. Esta situação permite extrapolar a ideia de que para o estudo da adsorção de compostos vestigiários será válida a adopção de uma isotérmica linear e que o coeficiente de partição (K_p) entre a solução e adsorvente é constante (Karickhoff *et al.*, 1979; Voice e Weber, 1983). Por outro lado, a determinação das isotérmicas pressupõe um estado de equilíbrio entre os compostos em solução e os adsorvidos no sorvente, exigindo estudos "batch" que não reflectem os mecanismos existentes nos ensaios contínuos, em coluna.

Desvios ao comportamento linear das isotérmicas são consequência da cristalização dos compostos, e não do aumento da capacidade de adsorção do sorvente (Karickhoff *et al.*, 1979). Weber (1971) refere que devido à baixa solubilidade do DDT, o composto pode precipitar na superfície do sorvente como cristais, sendo complexado com lípidos da matéria orgânica presente.

5.4 Adsorção em Coluna. Curvas de Saturação

As isotérmicas de adsorção são tradicionalmente aplicadas para proceder a um estudo preliminar do comportamento do material adsorvente, antes de recorrer a estudos mais dispendiosos. Estes estudos fornecem a indicação da capacidade de adsorção por parte do adsorvente na remoção de compostos específicos, e também a quantidade máxima que pode ser adsorvida por unidade de adsorvente. Mas as isotérmicas não dão informações precisas no "scale-up" destes sistemas de adsorção porque nos sistemas em coluna não se atinge o equilíbrio entre os compostos da fase sólida e da fase líquida, e os adsorventes, em sistemas reais, são geralmente renovados sem atingirem a exaustão. Outras alterações, químicas ou biológicas, que podem ocorrer vulgarmente e não são previstas nos estudos das isotérmicas (Hutchins, 1973).

Os estudos à escala piloto ou em mini-colunas são muito importantes para a defenição dos sistemas de adsorção dado que o caudal óptimo de passagem da amostra, a profundidade da coluna, a capacidade de operação do adsorvente só podem ser determinados em ensaios dinâmicos deste tipo.

Estes sistemas são uma óptima ferramenta para (a) avaliar várias possibilidades de aumento do tempo de vida dos sorbentes, (b) averiguar as diferenças entre vários sorbentes num reduzido período de tempo, (c) relacionar a capacidade de adsorção com as características dos adsorbatos, matriz da água e propriedades do sorbente (Hopman *et al.*, 1996). O princípio que rege estes testes é baseado no pressuposto de que, pela redução de escala de colunas de maiores dimensões, assente em equações matemáticas, a curva de saturação de pesticidas nas colunas de testes é semelhante à curva de saturação em condições reais, assumindo que os coeficientes de difusão são independentes do tamanho da partícula.

Na figura 5.6 estão representadas as curvas de saturação do adsorvente num sistema em coluna. A curva ideal representa a adsorção ideal dos analítos no adsorvente, indicando que não existe competição entre os compostos em solução para os centros activos do adsorvente e que a transferência de massa é instantânea. O adsorvente retém todo o composto, permitindo que a sua concentração no efluente tratado seja nula. Após a ocupação de todos os centros activos disponíveis, o composto deixa de ser adsorvido e é

adsorvente e que a transferência de massa é instantânea. O adsorvente retém todo o composto, permitindo que a sua concentração no efluente tratado seja nula. Após a ocupação de todos os centros activos disponíveis, o composto deixa de ser adsorvido e é detectado no efluente final, com a concentração igual à sua concentração inicial, não havendo flutuações de concentração.

Mas o sistema afasta-se da idealidade porque de facto existe competição entre todos os compostos existentes numa dada amostra para a adsorção nos centros activos do adsorvente. Hopman *et al.* (1996) referem a grande competição exercida pela matéria orgânica aos pesticidas a nível dos centros activos do carvão activado em sistemas de tratamento de águas de consumo, dado que a matéria orgânica encontra-se normalmente em concentrações 1000 vezes superiores às concentrações dos pesticidas, e estes últimos apresentam uma cinética de adsorção muito mais lenta. Por outro lado, os compostos presentes em elevadas concentrações provocam o bloqueamento dos poros do adsorvente o que implica a saturação prematura do adsorvente. O declive apresentado pela curva de saturação é variável e dependente da proximidade do sistema à idealidade.

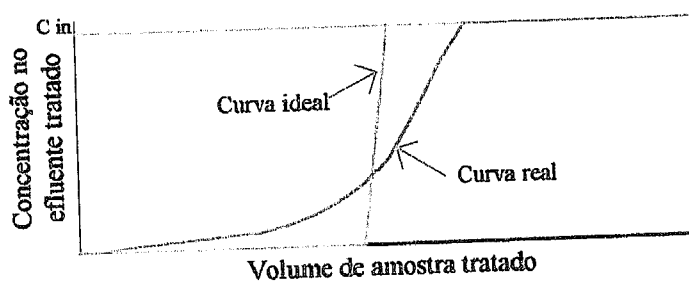


Figura 5.6. Curvas de saturação típicas em sistemas de adsorção.

Zona de transferência de massa

O conceito que tem sido utilizado para estudar sistemas de adsorção dinâmicos em leito fixo é o de que adsorção ocorre numa zona do leito que contacta com o adsorbato. Esta faixa de adsorvente é designada de zona de transferência de massa (ZTM), e é a zona em que a concentração dos compostos na fase líquida está em equilíbrio com a sua concentração na fase sólida (Lukchis, 1973). Ao longo do processo, esta zona desloca-se

no sentido do fim da coluna, dado que foi ocorrendo a saturação dos centros activos do adsorvente, até que a concentração final dos compostos é igual à sua concentração inicial (figura 5.7). Neste momento atinge-se a saturação da coluna ("bed breakthrough").

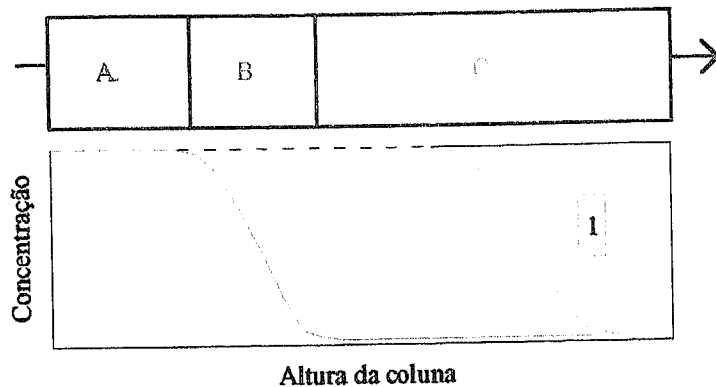


Figura 5.7. Esquema da zona de transferência de massa ao longo da coluna (A-Zona de equilíbrio; B-Zona de transferência de massa; C-Fundo da coluna não saturada.; 1-A partir desta altura de coluna atinge-se o ponto de saturação porque a altura correspondente à zona de transferência de massa é superior à altura disponível.

Para que a ZTM se desenvolva plenamente nas colunas de adsorvente tem que haver uma quantidade (mínima) de leito onde não há adsorção, zona de equilíbrio, caso contrário a altura da ZTM será grande e superior à altura do adsorvente na coluna, diminuindo a capacidade do sistema. Esta situação ocorre quando os caudais da amostra são demasiados elevados, implicando uma zona livre muito pequena. O contorno do problema passa pela diminuição da velocidade hidraulica do fluido, ou pela preparação de colunas de maiores comprimentos para que a zona onde não ocorre adsorção seja maior. Ensaios descritos por Hopman *et al.* (1996) revelaram que o aumento de um factor de 3 no comprimento desta zona, provocou aumentos de 3 a 5 vezes na remoção de herbicidas por carvão activado granular.

A espessura da zona de transferência de massa varia com o caudal devido à dispersão, difusão e existência de caminhos preferenciais nos meios granulares (Metcalf e Eddy, 1991). A espessura da ZTM varia com o caudal porque a dispersão, difusão e a formação de canais no meio granular estão directamente relacionadas com o caudal da amostra (Metcalf & Eddy, 1991). A única forma de aproveitar a capacidade do fundo da coluna é ter duas colunas em série e trocá-las quando atingirem a saturação, ou múltiplas colunas em paralelo.

6. METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS

6.1. Síntese dos procedimentos analíticos mais utilizados

A detecção e a quantificação dos resíduos de pesticidas e de eventuais produtos de degradação exigem metodologias capazes de avaliar componentes existentes em concentrações da ordem dos $\mu\text{g}/\text{kg}$. A título de exemplo, refira-se que, nos Estados Unidos, onde os meios técnicos de detecção de resíduos se encontram extremamente desenvolvidos, apenas são identificados por ensaios de rotina, cerca de 40% dos pesticidas totais utilizados.

Os pesticidas organoclorados são, de um modo geral, compostos lipossolúveis e pouco voláteis. Dada a sua variedade em termos de comportamento químico dentro do mesmo grupo de compostos, e ao mesmo tempo, a sua presença em águas se registrar a nível vestigiário, há que conjugar uma técnica de extracção apropriada com uma técnica analítica eficaz, devidamente validada através do controle dos rendimentos de extracção, de modo a obterem-se resultados fiáveis. Numa mistura complexa de organoclorados, não é contudo possível obter situações óptimas de quantificação para todos os componentes, havendo que sacrificar a precisão na determinação de alguns em prol de outros, julgados mais importantes por razões diversas ou pontuais.

As etapas normalmente seguidas, quer se trate de uma análise para um único componente, quer uma análise multiresíduo, compreendem os seguintes passos: (1) **preparação da amostra**, (2) **remoção de interferentes ou *clean up*** e (3) **análise propriamente dita**, na maioria das vezes cromatográfica.

A **preparação da amostra** engloba as etapas de amostragem e de conservação da amostra, de tal modo que permita a obtenção de resultados reprodutíveis e fiáveis. A **amostragem** é definida como a selecção de uma porção representativa de uma fonte do material de interesse. Este passo é determinante do resultado a obter, condicionando a validade dos resultados obtidos, se a toma não respeitar as normas de amostragem.

Existem 5 tipos de técnicas de amostragem correntemente utilizadas: aleatória, sistematizada, composta, subamostragem e estratificada.

O **modo de conservação da amostra** até ao momento da análise deve também ser alvo de especiais cuidados. Por exemplo, no caso de análise de ditiocarbamatos e organofosforados, as amostras devem ser analisadas tão rapidamente quanto possível após a sua obtenção porque estes pesticidas degradam-se rapidamente. Se não for possível a análise imediata, as amostras devem ser congeladas e mantidas a -20°C .

A etapa de *clean-up* compreende: (i) a separação dos resíduos de pesticidas da matriz, operação normalmente executada pelo recurso a destilação, a extracção com solventes orgânicos ou a adsorção em fase sólida, e em certos casos, (ii) a remoção de interferentes e a pré-concentração num solvente apropriado à etapa seguinte, a determinação instrumental..

A extracção líquido-líquido é um método de extracção que se baseia na partição dos diferentes substratos entre uma fase aquosa e um solvente orgânico imiscível. A eficiência da extracção depende das propriedades químicas do substrato que se pretende analisar e da natureza da matriz. Devem ser tomados em conta outros parâmetros como o pH, a força iónica da solução, a razão água/solvente orgânico, o número de extracções e o tipo e a concentração dos analitos.

Por exemplo, podem ser extraídos organoclorados e organofosforados de frutos com pequena percentagem de gordura, ou de vegetais, pela simples homogeneização com solventes orgânicos, em relação aos quais estes pesticidas possuem maior afinidade. A escolha do/s solvente/s de extracção depende da polaridade dos pesticidas e da natureza da matriz. Na maioria dos casos são utilizadas misturas de diversos solventes (acetona, acetonitrilo, hexano, acetato de etilo, diclorometano). Muitos insecticidas organoclorados, por exemplo, HCH e dieldrina, são lipossolúveis e relativamente estáveis, pelo que são facilmente extraídos por homogeneização com solvente orgânicos. Alguns fungicidas, como o carbendazim e o tiabendazol, são quimicamente básicos, o que torna difícil a sua extracção de amostras ácidas. Assim, são extraídos através da homogeneização com ácido e em seguida ajusta-se o pH do extracto ácido até alcalinizar. Deste modo, os fungicidas

básicos tornam-se menos solúveis na fase aquosa e podem ser extraídos com solventes orgânicos.

Os procedimentos de extracção líquido/líquido apresentam algumas desvantagens: são trabalhosos, são demorados, e estão sujeitos a problemas como a formação de emulsões, a evaporação de grandes volumes de solventes e a toxicidade e inflamabilidade dos solventes utilizados (Barceló, 1991).

Contudo, após a fase da extracção da matriz, especialmente se esta for sólida (solos ou alimentos), as soluções obtidas contêm substâncias interferentes na análise, tais como pigmentos, lipídeos e outros, que devem ser removidos. Esta fase de remoção de interferências é a parte mais demorada e trabalhosa do processo analítico, a menos que possa ser automatizada. Existem diversas técnicas que ao mesmo tempo são utilizadas para efectuar uma pré-concentração dos resíduos, de modo a viabilizar ou a tornar mais fácil a detecção dos mesmos na análise instrumental. Tradicionalmente, são utilizados métodos de repartição líquido/líquido com solventes imiscíveis, seguidos de evaporação e pré-concentração em corrente de azoto e evaporador rotativo. Contudo esta técnica é extremamente demorada e inadequada em certos casos, como por exemplo para a recuperação de alguns organofosforados polares (acefato e dimetoato).

Os procedimentos de extracção de orgânicos não voláteis em águas, recomendados pela EPA - *Environmental Protection Agency* sugerem a utilização de extracção por solventes apropriados seguida de concentração num equipamento de Kuderna-Danish. Os pesticidas organoclorados devem ser extraídos com metanol e concentrados até 1ml (métodos EPA 625 e 608-procedimento de extracção).

Outra técnica de *clean up* consiste na extracção em fase sólida, seja em coluna com um adsorvente apropriado, seja através do recurso a cartuchos de extracção (micro-extracção), seguida da evaporação em corrente de azoto e/ou evaporador rotativo. Esta técnica, muito utilizada actualmente (e usada neste trabalho), apresenta a grande vantagem de, aliada a uma eficiência de extracção relativamente boa, necessitar de pequeníssimas quantidades de solventes orgânicos, permitindo portanto reduzir na fonte um dos graves problemas de poluição ambiental gerado nos laboratórios de análise.

A **extracção em fase sólida** utiliza uma coluna contendo um sorbente adequado para fixar o analito. A amostra e o solvente passam através da coluna, por gravidade, ou por aplicação de uma pressão positiva (seringa) ou negativa (dispositivo de vácuo).

Uma extracção em fase sólida típica pode ser dividida nas seguintes etapas:

- activação do sorbente;
- condicionamento (remoção do excesso de solvente activador);
- aplicação da amostra;
- remoção das interferências por passagem de solvente apropriado;
- eluição das substâncias a analisar;
- regeneração da coluna;

que podem ser identificadas facilmente nos esquemas da figura 6.1.

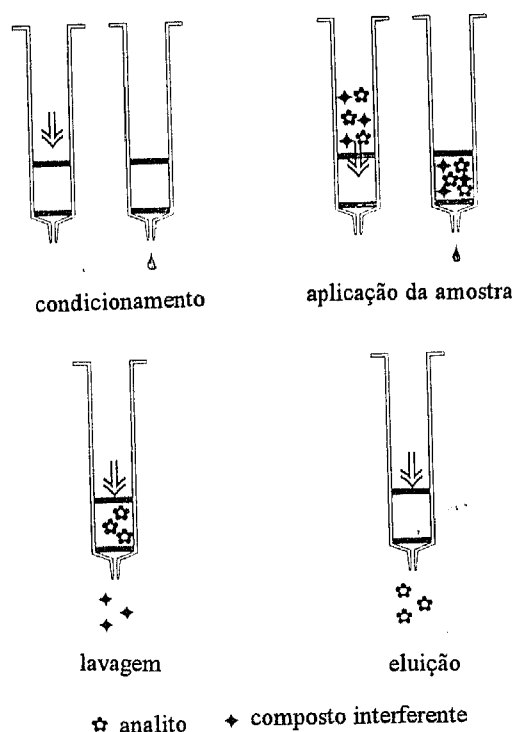


Figura 6.1 Esquema da retenção dos analitos no enchimento da coluna (adaptado de SPE Application Guide).

Os sorbentes mais comuns para extração em coluna são: a sílica, a alumina, o negro de carvão, fases ligadas a sílica (do tipo C8 ou C18) e Florisil (ref). A EPA recomenda, para a análise de pesticidas organoclorados com suspeita de interferências de PCB's (policlorobifenilos) a utilização de um passo intermédio de extração utilizando uma coluna de Florisil, que é uma fase à base de silicato de magnésio.

Dada a diversidade de comportamento químico dentro do grupo de pesticidas organoclorados, relativamente à extracção com colunas de florissil, há que proceder à recolha de 3 fracções para serem obtidas taxas de recuperação próximas de 100% (Tabela 6.1).

Tabela 6.1. Distribuição de pesticidas organoclorados por 3 fracções - recolhidas de uma coluna Florissil - 1ª fracção: 6% éter etílico em hexano; 2ª fracção: 15% éter etílico em hexano e 3ª fracção : 50% éter etílico em hexano (*extraída de Manual de Métodos do Laboratório de DGQA*).

Pesticidas organoclorados	% Recuperação		
	fracção 1	fracção 2	fracção 3
Aldrina	100		
BHC	100		
BHC	97		
Lindano	100		
BHC	98		
4,4'DDD	99		
4,4'DDE	98		
4,4'DDT	100		
Dieldrina	0	100	
EndossulfãoI	37	64	
EndossulfãoII	0	7	91
Endrina	4	96	
Heptacoloro	100		
Heptacoloro epóxido	100		

Actualmente, torna-se corrente o emprego de cartuchos de micro-extracção em fase sólida (*SPE cartridges*) (Rostado, 1984; Barceló, 1993, Junk *et al.*, 1988, Mañes *et al.*, 1990), de dimensão reduzida, que oferecem como vantagem a necessidade de volumes pequenos de solventes e a possibilidade de automatização, quer *off-line*, através do uso de multi-extractores simultâneos, quer *in-line*, ligados directamente ao equipamento cromatográfico (Barceló, 1991).

De todos os suportes sólidos usados, o mais popular para soluções aquosas são os de sílica de fase ligada a grupos octadecilo (Fig 6.1). São encontradas aplicações de extração com cartuchos C18 para uma variedade enorme de pesticidas: hidrocarbonetos alifáticos, benzeno e alquilobenzenos, PAH's, pesticidas organoclorados, PCB's e fenóis clorados (Junk *et al.*, 1988). Em termos médios estão descritos parâmetros de operação da seguinte ordem de grandeza: volumes de amostra de água - 20 a 2000 ml; caudais de eluente - 2 a 200 ml/min, massa de enchimento - 100 a 200 mg e volumes de solventes de eluição - 0.5 a 5 ml.

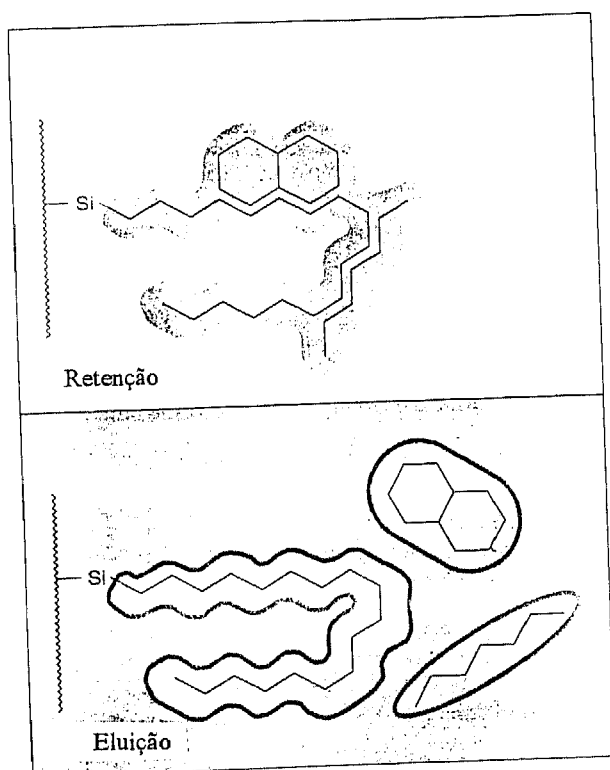


Figura 6.2. Estrutura química de um enchimento C18 para colunas de extração e sua interação com uma molécula não polar (adaptado de de SPE Application Guide)

Não foram encontrados em bibliografia dados concordantes acerca da percentagem de remoção de organoclorados com micro-colunas, uma vez que para o mesmo tipo de solvente de eluição, as percentagens são muito variáveis. De um modo geral, deve referir-se que as taxas de recuperação são boas para compostos hidrofóbicos e, para os mais hidrofílicos é aconselhável a recolha de diversas fracções, o que se torna uma desvantagem óbvia.

Outras técnicas actuais de *clean-up* incluem: a extracção por fibras, a extracção por fluidos supercríticos e a extracção automática acoplada ao instrumento da análise, como no caso da cromatografia gasosa, que utiliza técnicas de injeção e extracção simultâneas por *head space* ou por *purge and trap*.

O último passo na análise de pesticidas é a **determinação instrumental** dos pesticidas, que envolve a identificação e a quantificação destes: De longe a técnica mais utilizada é a cromatografia de alta resolução, seja ela a cromatografia gasosa (HRGC) ou a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), consoante a estrutura do pesticida em causa e a sensibilidade requerida. A estrutura do resíduo a analisar condiciona as características de volatilidade, tornando a análise mais adequada por cromatografia gasosa, se for volátil ou térmicamente estável, ou por cromatografia líquida, se for não volátil. A sensibilidade requerida condiciona também o tipo de detecção a utilizar.

A cromatografia gasosa com coluna capilar, em conjugação com os detectores selectivos de azoto-fósforo (NPD), de captura de electrões (ECD), fotométrico de chama (FPD), de condutividade electrolítica (HECD ou detector Hall) e, finalmente, o detector espectrométrico de massa (MS), são os métodos mais comuns para a análise quantitativa de pesticidas (TABELA 6.2).

Tabela 6.2. Características dos detectores mais usados na análise de pesticidas

DETECTOR	Tipo	Limites de detecção - amostra favorável	Aplicações
Azoto-fósforo - NPD	selectivo	10 ⁻¹³ g N/s 5x10 ⁻¹⁴ g P/s	organofosforados, triazinas
Fotométrico de chama - FPD	universal	5x10 ⁻¹³ g P/s 5 a 50x10 ⁻¹² g S/s	organofosforados, sulfurados
Condutividade electrolítica - HECD	universal	10 ⁻¹² g N/s; 5x10 ⁻¹³ g Cl/s; 10 ⁻¹² g S/s	halogenados

Tabela 6.2 (continuação)

<i>DETECTOR</i>	<i>Tipo</i>	<i>Limites de detecção - amostra favorável</i>	<i>Aplicações</i>
Captura de electrões - ECD	selectivo		organoclorados, organofosforados com moléculas de cloro, derivados: tricloroacetilados dos carbamatos, pentafluorobenzilados dos fenoxi-ácidos ou heptafluorobutílicos das fenilureias
Espectrómetro de massa - MS	universal		pesticidas todos

De todos os métodos de detecção acoplados quer a sistemas de cromatografia gasosa, quer líquida, é sem dúvida o detector de espectrometria de massa aquele que maior potencialidade tem para a identificação das substâncias. É mesmo o único que permite assegurar com toda a fiabilidade que não existem substâncias interferentes que co-eluem no mesmo tempo de retenção que o pesticida a determinar analiticamente. Contudo, existem diversas técnicas utilizadas em casos de dúvidas de identificação, que podem com alguma segurança, assegurar que o pesticida está a ser devidamente identificado. É o caso da adição de padrão a uma amostra previamente analisada ou a modificação das condições de análise que permitem a detecção de picos múltiplos.

6.2. O detector de captura de electrões - ECD

O detector de captura de electrões - ECD - é o segundo detector mais popular, a seguir ao detector de ionização de chama (FID). É um detector selectivo, extremamente sensível a uma grande variedade de compostos com interesse toxicológico e biológico, tendo encontrado a sua maior expansão em análises vestigiárias ambientais.

Num ECD, é usada uma fonte de electrões β para bombardear o gás de arraste que passa através de uma câmara de ionização. Forma-se então uma corrente de iões positivos, radicais e electrões térmicos através de uma série de colisões (Fig. 6.3). Cada electrão β é capaz de gerar entre 100 e 1000 electrões térmicos com energias médias de 0.02 a 0.05

eV. Por aplicação de uma diferença de potencial à célula de captura electrónica, estes electrões gerados são recolhidos, formando a corrente de base do detector. Quando um composto com capacidade de captar electrões entra nessa célula, pode capturar um electrão térmico, produzindo quer um ião molecular negativo (equação 6.1), quer um fragmento do ião (equação 6.2), se ocorrer dissociação.



Estes iões têm uma massa superior à do electrão original e uma capacidade substancialmente maior para se recombinarem com iões positivos. A perda de electrões térmicos origina uma diminuição da corrente de base, constituindo o fundamento as determinações quantitativas, através da qual a resposta do detector se relaciona com a concentração do soluto.

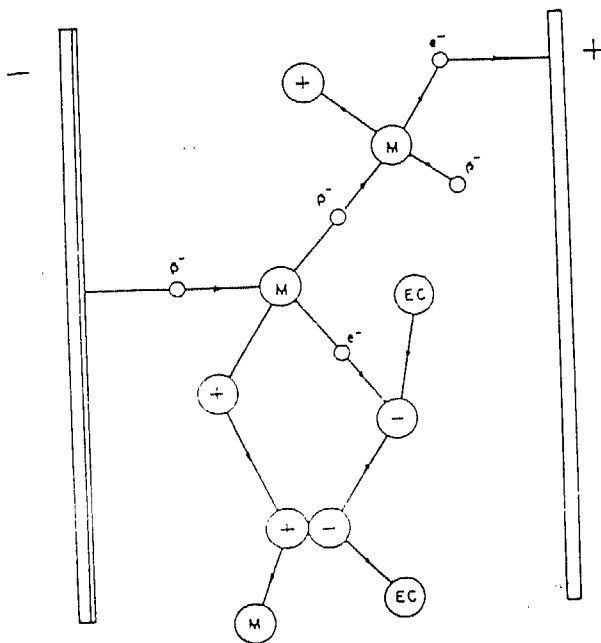


Figura. 6.3 Processos que ocorrem num ECD
(M-molécula do gás de arraste; EC-
captor de electrões do soluto)
(extraído de Poole et al, 1984)

A fonte de emissão de partículas β deve produzir um número reduzido de pares de iões por desintegração, de modo ao ruído no detector ser mínimo, bem como um número total de pares de iões elevado, de modo a que a corrente resultante possa ser medida convenientemente. Os instrumentos actuais usam normalmente ^{63}Ni como fonte

temperaturas da ordem dos 400°C. Estas temperaturas elevadas minimizam a contaminação proveniente do sistema cromatográfico e melhoram a resposta do detector para compostos que capturam electrões por um mecanismo dissociativo.

As câmaras de ionização de um ECD- ^{63}Ni são do tipo coaxial (Fig.6.4), devendo apresentar um volume mínimo de modo a não constituir um factor de alargamento de banda extracoluna. Na verdade, de um modo geral, para colunas capilares, um pico pode eluir num volume de 10-100 μl de gás. Ora, o volume mínimo efectivo das câmaras de ionização são da ordem dos 100-400 μl , proporcionando sempre um volume morto não aconselhável. Este volume morto é reduzido por adição de uma corrente de gás (*make-up*) à saída da coluna, o que contribui para melhorar a eficiência da coluna, à custa de alguma perda de sensibilidade no detector devido ao efeito de diluição da amostra por mistura com o gás *make-up*.

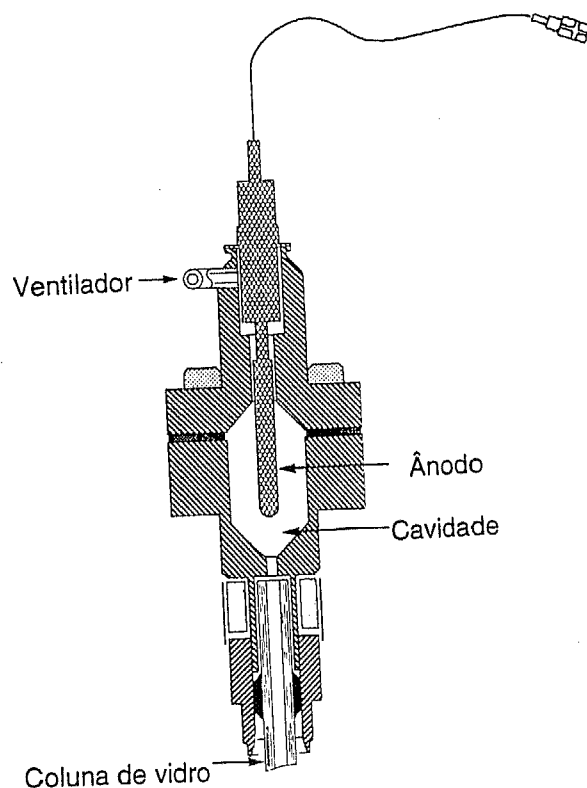


Figura 6.4 Representação esquemática de um detector ECD ^{63}Ni (extraído de HP 5890A Gas Chromatograph Reference Manual))

O caudal de gás-*make-up* necessário para manter a eficiência ao nível das condições operatórias normais é dado pela equação 6.3:

$$\Phi = \frac{V}{\sigma} \left[\frac{\eta_a}{1 - \eta_a} \right] \quad (6.3)$$

em que Φ é o fluxo de purga necessário, V o volume do detector; σ a largura do pico na base e η a eficiência actual.

A eficiência tem o valor unitário para um detector com volume morto igual a zero, sendo aceitável tomar o valor de 0.9 como um valor de compromisso.

A escolha do gás de arraste para o uso com o ECD está limitada ao hidrogénio, aos gases nobres e ao azoto. O árgon puro e o hélio não são aconselháveis porque formam rapidamente iões metastáveis que podem transferir a sua energia de excitação por colisão com vapores do soluto, resultando daí efeitos de ionização indesejáveis.

A adição de 5 a 10% de metano ao árgon puro remove os iões metastáveis tão rapidamente quanto a sua formação, por desactivação das colisões.

Deste modo, os gases mais utilizados como *make-up* para o ECD são o árgon/metano(95/5) e o azoto isento de oxigénio e., como gás de arraste, é conveniente usar hélio ou hidrogénio, de modo a maximizar a eficiência das colunas tubulares abertas e minimizar o tempo de análise. **Em qualquer dos casos é muito importante a utilização de filtros de oxigénio e de humidade para purificar os gases à entrada do sistema.** A resposta do ECD a compostos orgânicos cobre aproximadamente sete ordens de grandeza, sendo a resposta mais elevada atribuída aos substituintes electronegativos (aos compostos halogenados ou contendo grupos azotados, aos organometálicos) e a mais baixa para os hidrocarbonetos.

A resposta do ECD decresce pela ordem $I > Br > Cl >> F$ e aumenta sinergisticamente com a substituição múltipla no mesmo átomo de carbono. Em relação aos compostos haloaromáticos, a posição dos grupos electronegativos (orto, meta e para) tem alguma influência na resposta do detector, embora seja mais significativo o efeito do número e do tipo de substituintes individuais. À medida que o número de substituintes aumenta, como no caso dos compostos policlorados, a resposta do detector atinge o seu limite máximo e a introdução de mais grupos não afecta significativamente.

PARTE 2. TRABALHO EXPERIMENTAL

7. METODOLOGIA UTILIZADA

A parte experimental da dissertação apresentada dividiu-se em três fases principais: o desenvolvimento da técnica cromatográfica para identificação e quantificação dos pesticidas organoclorados; a optimização da técnica de extracção em fase sólida para preparação das amostras; e finalmente, o estudo da capacidade de adsorção dos mesmos compostos pela casca de pinheiro.

A técnica seguida para análise de pesticidas organoclorados por cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões (ECD), foi desenvolvida durante o presente ano, no laboratório do CTQAA-DEQ, tendo como orientação métodos sugeridos na bibliografia. Durante o processo de optimização do método foram estudadas as influências de algumas variáveis operatórias na separação e quantificação dos analitos. Procedeu-se à validação do método analítico, determinando-se a linearidade da resposta, limites de detecção, reprodutibilidade e repetibilidade do método, tentando quantificar as fontes de incerteza do método e a sua influência na incerteza associada a cada resultado.

As concentrações extremamente baixas a que os compostos se encontram nos meios, e as interferências presentes, impõem a preparação prévia das amostras, de forma a concentrá-las e limpá-las. A eliminação da extracção líquido-líquido como método preparativo resultou da necessidade de recorrer a métodos mais “limpos” e eficazes na concentração das amostras, surgindo a extracção em fase sólida como a alternativa, oferecendo várias vantagens aos analistas. Foi necessário encontrar o procedimento que resultasse em valores de extracção mais elevados para todos os compostos estudados, ou que, na eventualidade de não serem elevados para todos, o fosse para o maior grupo.

De acordo com as regras de planeamento experimental multifactorial, iniciou-se o estudo da capacidade de adsorção em contínuo da casca de pinheiro relativamente aos pesticidas organoclorados, com o objectivo de adoptar as condições que permitem obter os melhores resultados, de uma forma organizada e eliminando um número exagerado de ensaios. Após uma análise detalhada dos resultados e feita a opção relativamente às condições operatórias óptimas, procedeu-se ao estudo da saturação da casca em função da carga poluente e ao volume tratado, e ao estudo comparativo da adsorção da casca de pinheiro e

do carvão activado, vulgarmente utilizado nos sistemas terciários de tratamento e muito eficiente na adsorção de compostos vestigiários.

Em todos os ensaios de optimização foram utilizadas colunas de extracção de dimensão reduzida, tendo como material de enchimento a casca de pinheiro previamente preparada (seca e moída).

8. VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DOS ORGANOCORADOS EM ÁGUAS POR GC-ECD

8.1 Material e Métodos

8.1.1 Reagentes

Os pesticidas organoclorados estudados - Lindano (LIN), Heptacloro(HEP), Aldrina (ALD), DDE, Dieldrina (DIEL), Endrina (END), DDD, DDT e Endossulfão(ENS) - fazem parte do KIT 510 CX (Poly Science).

Os solventes utilizados são todos de grau de pureza p.a., à excepção do n-hexano, usado para preparação das soluções padrão, o qual é apropriado para análise de resíduos SupraSolv (MERCK).

Os cartuchos de extracção em fase sólida são RP-18 (MERCK), de 500 mg e com enchimento de granulometria 43-60 µm. Utiliza-se como solvente de condicionamento da coluna de extracção o Diclorometano p.a. (PRONOLAB) e como eluente o Acetato de Etilo p.a. (MERCK).

8.1.2 Equipamento e condições operatórias

a) **Cromatógrafo** gasoso da marca Hewlett Packard, ref. HP 5890, equipado com injector de repartição de fluxo (*split/splitless*) a operar à temperatura de 250°C. A injeção, de 1 µl de amostra, realiza-se no modo de *splitless*, com programação da abertura da válvula de *split* ao fim de 60 segundos, permitindo remover excessos de solvente retidos no injector. A razão de caudal de gás na coluna/ caudal de split é 1.5/10.

b) **Gás de arraste:** Árgon : metano (95:5) de grau de pureza 99.9995%, equipado com filtro de oxigénio e de humidade, a fluir através da coluna ao caudal de 1.5 mL/min. De modo a evitar contaminação do septo para a coluna, é efectuada a purga do septo, ao

caudal de 1.0 mL/min. O gás auxiliar (*make-up*) para o detector ECD é igualmente o árgon:metano e o caudal de *make-up* é 50.0 mL/min.

c) **Coluna** capilar PAS-I701 (HP) de 25 metros de comprimento, diâmetro interno 0.32 mm, com filme de Poli(fenil-metil)siloxano de espessura de 0.25 μm e razão de fase de 320. O gradiente de temperaturas imposto ao forno foi estudado e otimizado no início de trabalho, tendo como base bibliografia existente. A temperatura inicial é de 80°C e, é elevada até 205°C à taxa de 35°C/min, onde permanece durante 30 segundos. Posteriormente sobe até 250°C à taxa de 5°C/min e, após 5 minutos à referida temperatura, desce para a temperatura inicial. Este último passo tem como objectivo garantir o rápido retorno à temperatura inicial. O tempo de equilíbrio antes de se recomeçar um novo ciclo é 3 minutos.

d) **Detector** de captura de electrões (ECD) equipado com ^{63}Ni como fonte de electrões β , a operar a 300°C. A base de quantificação é a diminuição da corrente de base devido à perda de electrões térmicos emitidos. O detector ECD exige cuidados de manutenção especiais tendo em vista minimizar as interferências devido a contaminações e garantir uma maior estabilidade na resposta do detector. Assim, como já foi referido, o gás de arraste e o gás auxiliar, neste caso sendo o mesmo, estão ligados a um filtro de oxigénio e de humidade. O detector foi mantido ligado, com um caudal de gás mínimo de funcionamento durante toda a fase em que se realizaram determinações analíticas. O uso de produtos de limpeza à base de compostos clorados, com a lexívia e outros detergentes, foram terminantemente proibidos na sala em que o detector se encontrava a operar.

e) **Integrador** HP3392A

f) **Sistema de evaporação** BUCHI, equipado com um banho termostaticado B-480, mantido a 40°C, um evaporador rotativo R-114 e sistema de vácuo B-169.

g) **Equipamento para extracção múltipla em fase sólida**, constituído por Extractor de Vácuo, marca Whatman, de 12 entradas, e bomba de vácuo KNF NEUBERGER D-70112 Freibeug, com vácuo máximo de -1.0 bar (figura 8.1).

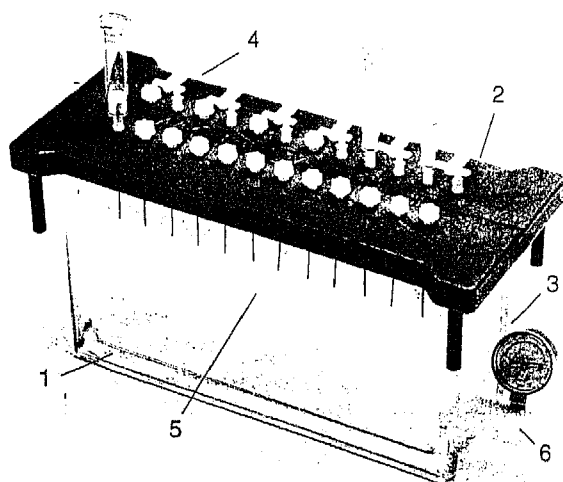


Figura 8.1 Sistema de vácuo (1-estrutura de vidro; 2-tampa de polipropileno; 3-manómetro de vácuo; 4-válvulas descartáveis; 5-prateleira móvel; 6-válvula de controlo) (extraído de SPE Application Guide)

8.1.3 Procedimento analítico

8.1.3.1. Preparação das amostras

O procedimento experimental baseia-se na análise de amostras-padrão de concentração previamente conhecida, durante a fase de optimização do método analítico e o estudo da adsorção dos pesticidas na casca de pinheiro, e com amostras reais para a aplicação dos resultados obtidos com padrões.

As **amostras-padrão** são preparadas por diluição em água destilada e desionizada, a partir de um padrão concentrado, designado de **Solução-Mãe** de pesticidas organoclorados.

As **amostras reais** são previamente filtradas com papel Whatman, havendo que recorrer a uma filtração secundária com auxílio de vácuo, no caso das amostras apresentarem um elevado teor em sólidos suspensos. Posteriormente efectua-se uma filtração por uma membrana de porosidade 45 µm.

8.1.3.2. Método de extracção

O método utilizado para extracção dos organoclorados da amostra para posterior análise cromatográfica foi optimizado no decorrer do trabalho, dado que algumas referências bibliográficas existentes sugeriam metodologias não específicas para os compostos em questão (Junk *et al.*, 1988; Mañes *et al.*, 1990). O método que vai ser enunciado foi o julgado mais apropriado para os fins em vista.

Neste trabalho é utilizado um sistema de extracção em fase sólida com cartuchos RP₁₈ (MERCK), o qual constitui um sorvente hidrofóbico de fase reversa, onde a funcionalidade da superfície é do tipo Si(CH₃)₂C₁₈H₃₇. As colunas de extracção apresentavam diâmetro interno de 0.875 cm e a altura do leito correspondente ao enchimento de 500 mg, com granulometria de 43-60 µm, era aproximadamente 1.2 cm (figura 8.2)

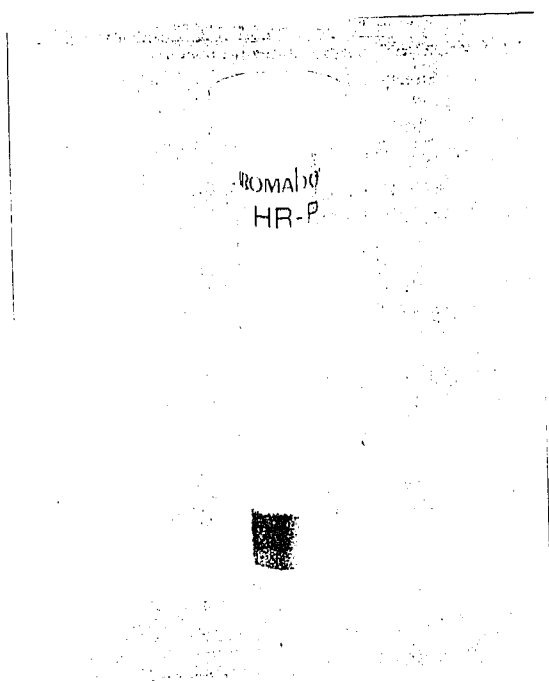


Figura 8.2 Cartucho RP-18 com enchimento de octadecilsilica (extraído de SPE Application Guide).

A extracção inicia-se com o condicionamento da coluna com 10 mL de Diclorometano ($p_{\text{v\u00e1cuo}}=-0.2$ bar). Sem deixar que o enchimento seque, procede-se imediatamente \u00e0 passagem da amostra, de volume 500 mL a um caudal de aproximadamente de 10 mL/min ($p_{\text{v\u00e1cuo}}=-0.4$ bar). Depois de 30 minutos de secagem do enchimento sob v\u00e1cuo, procede-se \u00e0 elui\u00e7\u00e3o dos compostos com 5 mL de Acetato de Etilo ($p_{\text{v\u00e1cuo}}=-0.2$ bar). Esta solu\u00e7\u00e3o \u00e9 de seguida evaporada no evaporador rotativo at\u00e9 \u00e0 secura. A retoma \u00e9 feita com o solvente de

análise, n-Hexano, a um volume de 0.5 mL, mas que pode ser variável conforme a concentração final esperada.

8.1.3.3. Optimização das condições operatórias cromatográficas

A fase de optimização das condições operatórias cromatográficas foi uma das mais complicadas da parte experimental deste trabalho, sendo testadas as seguintes variáveis:

a) **Caudal de gás de arrasto:** quando se utiliza uma técnica de injeção no modo *splitless* é conveniente que o caudal de gás de arrasto seja o mais elevado possível de modo a que a transferência de solutos para a coluna seja mais efectiva. No entanto, existe um valor máximo a partir do qual a separação dos solutos na coluna deixa de ser eficiente. A situação de compromisso correspondeu a um caudal de 1.5 mL/min.

b) **Tempo de abertura da válvula de *split*:** este tempo é determinado experimentalmente, sendo normal um valor superior a 40 segundos após o início da injeção. Se a purga é iniciada muito cedo, a amostra é perdida e, se for muito tarde, o pico do solvente pode interferir na análise. O tempo correcto corresponde a um pico do solvente rectangular (sem *tailing*), o qual neste trabalho foi de 60s;

c) **Programação de temperatura da coluna:** a temperatura inicial da coluna deve ser pelo menos 20 a 30°C abaixo do ponto de ebulição do solvente. Contudo, dada a fraca volatilidade dos compostos a analisar, esta temperatura foi elevada para 80°C de modo a permitir a eluição num tempo razoável.

8.2 Identificação dos pesticidas organoclorados. Tempos de Retenção

Os padrões utilizados foram preparados a partir de uma solução mãe que incluía todos os pesticidas. Foi injectada uma solução conjunta, de modo a considerar a interacção de cada um no processo cromatográfico, mas onde a concentração de apenas um deles é deliberadamente aumentada para que a sua área no cromatograma fosse identificada (método da adição de padrão), bem como o respectivo tempo de retenção. A identificação dos organoclorados em estudo foi efectuada através dos respectivos tempos de retenção (Tabela 8.1).

dos organoclorados em estudo foi efectuada através dos respectivos tempos de retenção (Tabela 8.1).

Tabela 8.1. Tempo de retenção dos pesticidas organoclorados estudados.

Composto	Concentração (mg/L)	tr (min)	Coefficiente de variação (%)	n° ensaios
Lindano	0.20	9.05	0.25	16
Heptacloro	0.45	9.52	0.19	15
Aldrina	0.018	10.20	0.20	16
DDE	0.79	13.23	0.16	12
Dieldrina	1.05	13.92	0.19	13
Endrina	0.82	14.67	0.16	13
DDD	0.11	16.05 *	0.09	16
DDT	0.46	16.81	0.11	14
Endossulfão	0.55	12.81 *	0.09	12

*Estes compostos, DDD e ENDS, apresentam um pico duplo, respectivamente a 14.26 e 16.53 min, os quais não interferem na quantificação.

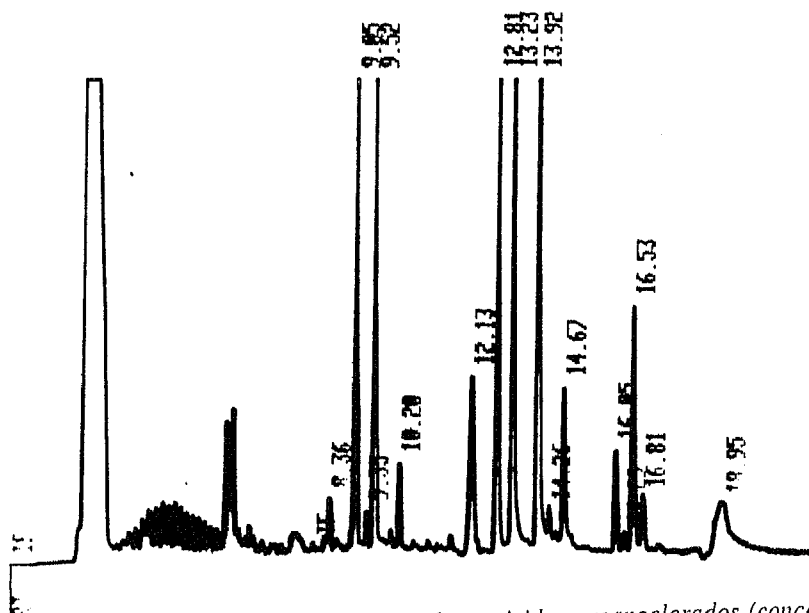


Figura 8.3 Cromatograma de uma solução padrão de pesticidas organoclorados (concentração e tempos de retenção dos pesticidas referidos na tabela 8.1)

O aparecimento de picos múltiplos é uma questão complexa em cromatografia, devendo ser considerada com toda a precaução no aspecto da quantificação. Neste caso, os

compostos DDD e ENDS apresentam um pico significativo (Fig. 8.3.) a 16.05 e 12.81 min, respectivamente e dois picos, provavelmente correspondentes a isómeros aos tempos de 14.26 e 16.53min. Dado os tempos de retenção referidos em primeiro lugar apresentarem uma resposta linear com a concentração dos padrões foram unicamente considerados estes picos para efeitos de quantificação.

8.3 Curvas de calibração e Limites de Detecção

Para quantificação dos componentes utilizou-se o método do padrão externo. As curvas de calibração foram determinadas numa gama de concentração apropriada para cada componente. Nas Fig. 8.2 a 8.10 apresentam-se as curvas de calibração, para cada componente, bem como a respectiva recta de regressão e coeficiente de correlação. O controle de qualidade era efectuado diariamente, por injeção de um padrão de concentração conhecida e comparação com a área prevista dada pela respectiva curva de calibração.

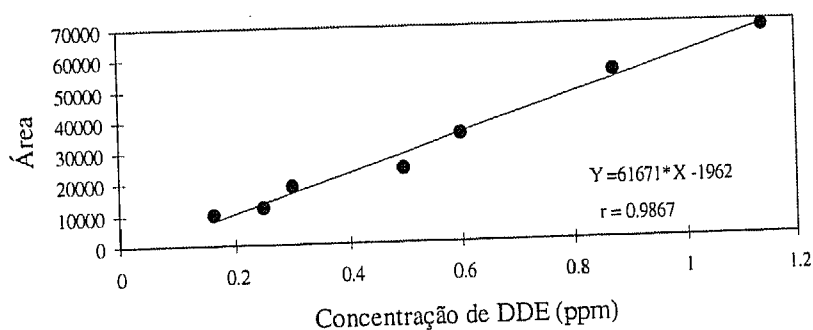


Figura 8.4 Curva de calibração do DDE.

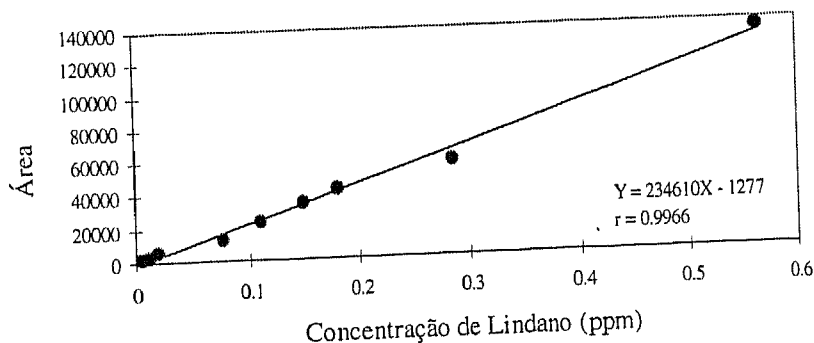


Figura 8.5 Curva de calibração do Lindano.

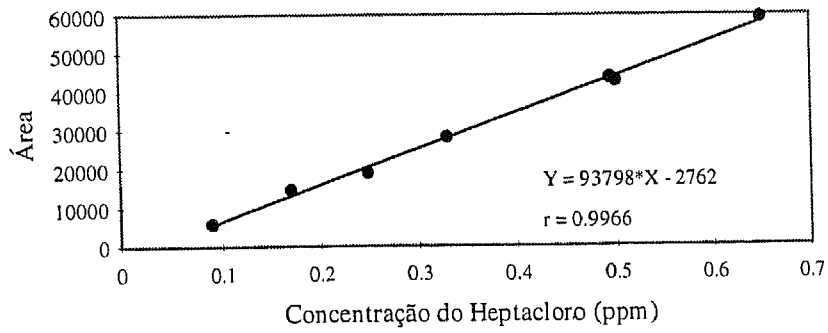


Figura 8.4. Curva de calibração do Heptacloro

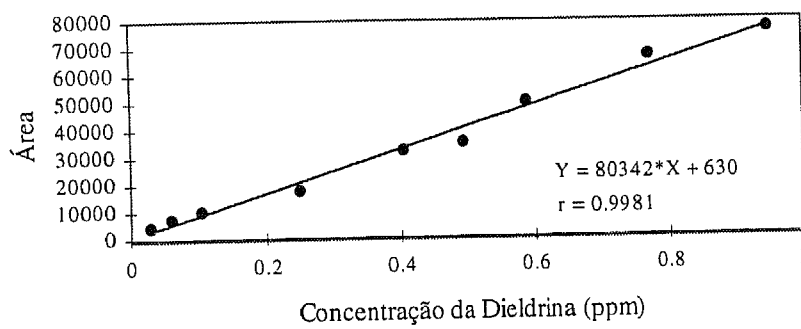


Figura 8.5. Curva de calibração da Dieldrina

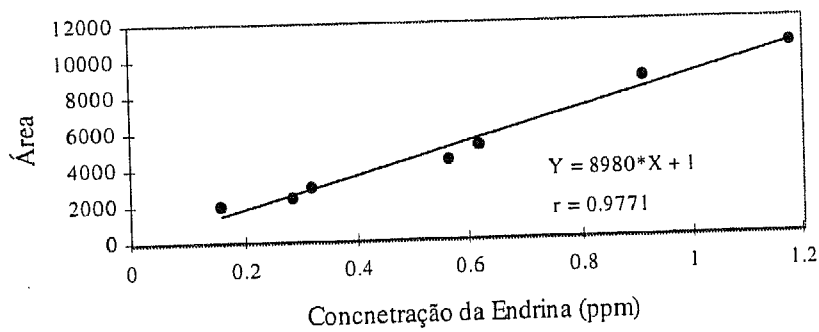


Figura 8.6. Curva de calibração da Endrina

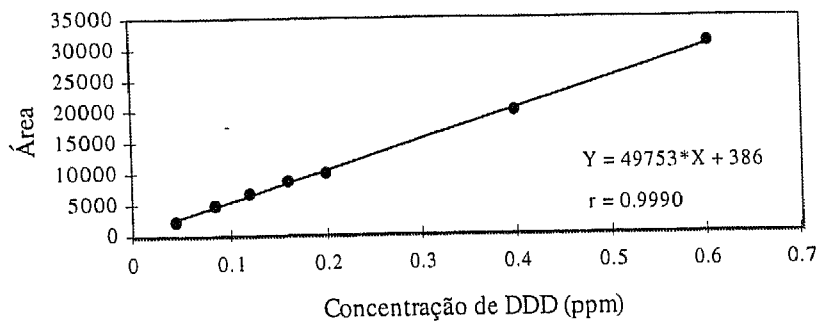


Figura 8.7. Curva de calibração do DDD

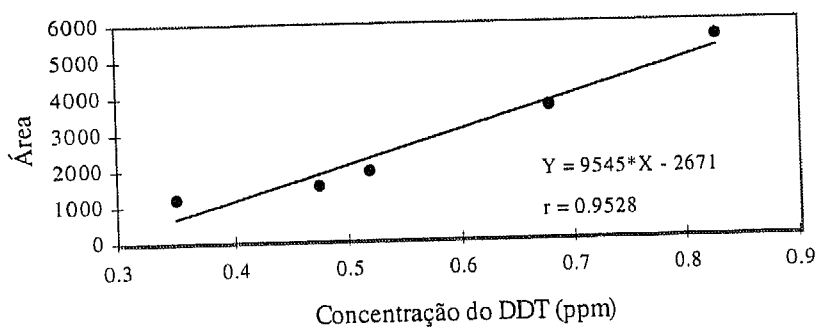


Figura 8.8. Curva de calibração do DDT

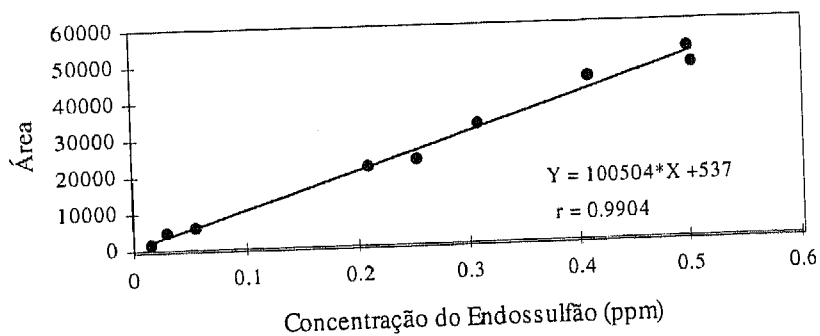


Figura 8.9. Curva de calibração do Endossulfão

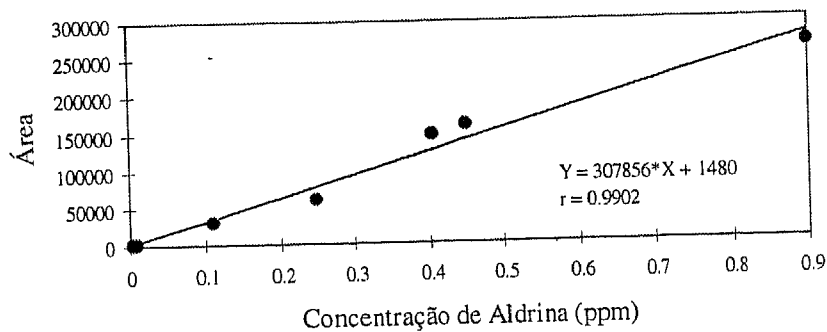


Figura 8.10. Curva de calibração da Aldrina

As curvas de calibração são sempre um instrumento importante e necessário na química analítica, quer se proceda à quantificação com padrão interno ou externo, pois é a ferramenta que permite verificar a resposta do detector, nomeadamente no que diz respeito à sua linearidade na gama de concentrações em que se trabalha. A gama de linearidade para os compostos em questão encontra-se referida na Tabela 8.2. Verifica-se uma elevada resposta do ECD relativamente ao Lindano e ao Endossulfão, e uma reduzida resposta para a Endrina e o DDT.

Os limiares de concentrações que podem ser quantificados por um determinado método são o limite de detecção, limite de determinação e limite de quantificação, todos eles calculados a partir das curvas de calibração dos diferentes compostos. O limite de detecção é o parâmetro frequentemente referido, e mais vulgarmente que os restantes, para definir a sensibilidade da detecção do método instrumental. Para o cálculo do limite de detecção recorre-se à equação da recta de calibração do composto em questão, retirando-se o valor da concentração (X) correspondente a Y_D , definido na equação 8.1.

$$Y_D = Y_0 + 3 * s \quad (8.1)$$

em que Y_0 é a ordenada na origem e s o desvio padrão.

Tabela 8.2. Parâmetros de detecção da cromatografia..

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
IL (mg/L)	0.01-0.56	0.09-0.65	0.004-0.90	0.16-1.14	0.03-0.95	0.16-1.18	0.04-0.61	0.23-0.83	0.02-0.51
LD (mg/L)	0.01	0.03	0.06	0.10	0.08	0.14	0.01	0.13	0.03
QMD ⁽¹⁾ (ng)	0.01	0.03	0.06	0.10	0.08	0.14	0.01	0.13	0.03

IL-Intervalo de Linearidade; LD- Limite de detecção; QMD-Quantidade Mínima Detectável;⁽¹⁾ com injeção de amostra de 1µL; (2)

8.3 Reprodutibilidade e Repetibilidade do Método

A variabilidade dos resultados obtidos pela utilização de métodos analíticos está inerente a todas as alterações que afectam a quantificação dos compostos, desde erros de preparação e manipulação das amostras, alterações ambientais e do comportamento do sistema de detecção utilizado, entre outros. Os parâmetros como a reprodutibilidade e repetibilidade do método, são a ferramenta que se utiliza para prever o comportamento do método analítico e associar aos resultados obtidos a respectiva grandeza de incerteza dos resultados.

As determinações cromatográficas apresentam variabilidade nas condições ambientais e operatórias, difíceis de controlar e manter constantes. Estas variações fazem-se sentir em dias consecutivos ou mesmo em injeções consecutivas, devido a variações da técnica de injeção ou do volume injectado de amostra

Neste sentido, foi estudada a reprodutibilidade da análise cromatográfica, através de injeções de um padrão no mesmo dia e em dias consecutivos. Na Tabela 8.3 apresentam-se os resultados, referindo para um padrão composto, com a concentração dos vários analitos mencionada, o número de ensaios (n), e a reprodutibilidade da resposta referida como percentagem do coeficiente de variação (%CV). O coeficiente de variação é calculado de acordo com a equação 8.2.

$$\%CV = \frac{s}{\bar{X}} * 100 \quad (8.2)$$

Foram efectuadas duas séries de ensaios, correspondentes a injecções repetidas em dias diferentes, de dois padrões de concentrações diferentes. Na série A, o %CV médio é de 14%, com um mínimo de 6% para a Dieldrina e de 25% para a Endrina. Na série B, correspondente a concentrações mais baixas de todos os pesticidas, à excepção da Aldrina, o coeficiente de variação médio é igualmente de 14%, com um valor mínimo de 7% para o Heptacloro e 32% para a Dieldrina.

Tabela 8.3. Reprodutibilidade do método cromatográfico

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>ENS</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>
n (Série A)	19	23	22	23	24	18	11	27	18
Concentração (mg/L)	0.20	0.45	0.018	0.55	0.79	1.05	0.82	0.11	0.46
CV% (Série A)	11	19	18	7	12	6	25	9	23
n (Série B)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Concentração (mg/L)	0.11	0.11	0.19	0.11	0.12	0.18	0.13	0.17	0.20
CV% (Série B)	10	7	9	13	23	32	13	10	9

8.4 Rendimento e reprodutibilidade da extracção em fase sólida

O método de extracção em fase sólida foi optimizado no que diz respeito à escolha se solventes de condicionamento e eluição, aos respectivos volumes e proporções de utilização. Para o método optimizado, correspondente ao procedimento experimental descrito em 8.3.1, conduziu-se o estudo da reprodutibilidade da extracção. Foram realizadas mais 16 extracções em fase sólida seguindo o mesmo método. Na tabela 8.4 estão apresentados os resultados obtidos.

Os rendimentos da extracção, variáveis entre 42.7% para a Aldrina e 150.3% para a Endrina, reflectem a dificuldade em recolher numa mesma fracção de extracto a totalidade dos pesticidas. Se bem que tivesse sido possível obter com outros solventes de eluição, percentagens de extracção próximas de 100% para alguns compostos, para outros esse rendimento era mais fraco. A situação encontrada foi a de um compromisso, havendo

que recorrer a um número elevado de extracções para confirmar a reprodutibilidade do método. Os resultados obtidos para os rendimentos das extracções apontam para a necessidade de entrar com um factor correctivo no cálculo do valor da concentração na amostra.

O rendimento médio da totalidade das extracções, para os vários pesticidas em estudo, é de 72.5%, com uma variabilidade média de 13.4%, à excepção da Endrina que não é aceitavelmente extraída por este processo.

Tabela 8.4 Ensaio de reprodutibilidade do método de extracção em fase sólida.

	LIN	HEP	ALD	DDE	DIE	END	DDD	DDT	ENS
n	11	16	15	15	13	16	14	14	16
Concentração inicial (µg/L)	2.80	2.70	4.76	2.80	2.96	4.40	3.20	4.16	5.06
Rendimento da Extracção (%)	80.1	48.6	42.7	44.3	84.3	150.3	59.4	59.9	83.3
Reprodutibilidade (%CV)	9.3	16.1	11.7	13.5	10.5	26.8	13.4	10.2	9.4

8.5 Quantificação de pesticidas organoclorados em amostras

A quantificação dos pesticidas é feita a partir das curvas de calibração, no entanto, diariamente injecta-se um padrão para avaliar a resposta do detector. Se houver um desvio do resultado obtido relativamente à curva de calibração, a quantificação é feita tendo em conta a análise desse dia, segundo a seguinte equação:

$$C_i = \frac{C_p * A_i}{A_p} \quad (8.3)$$

em que C_i representa a concentração do componente i na solução, C_p a concentração do mesmo componente no padrão, A_i a área do componente i no cromatograma respectivo e A_p a área do mesmo no cromatograma do padrão.

Como já foi referido, as amostras não são injectadas directamente no cromatógrafo, é necessário concentrá-las. A determinação da concentração dos componentes na amostra depende do volume de retoma do n-Hexano (V_H) utilizado para os dissolver após a secagem do solvente de eluição. A partir da concentração calculada pela equação 8.3, é calculada a concentração dos componentes em amostra (C_{ai}) da seguinte forma:

$$C_{ai} = \frac{C_i * V_H}{500} \quad (8.4)$$

A equação anterior terá que ser rectificadada por um factor de correcção, já que a extracção em fase sólida não tem um resultado de 100% de extracção.

Recorrendo aos valores da tabela 8.4, para as percentagens de extracção, a equação (2) passa a ter o seguinte aspecto:

$$C_{ai} = \frac{C_i * V_H}{500} * \frac{1}{E_i} \quad (8.5)$$

em que E_i corresponde à extracção média do componente i .

8.6 Incerteza global do método

Os resultados obtidos para as concentrações de pesticidas encontram-se associados a uma incerteza média de 14%, um valor considerado aceitável para análises cromatográficas de componentes vestigiários.

Os valores apresentados da reprodutibilidade são muito importantes para o cálculo da incerteza global do método, permitindo que cada resultado seja determinado conhecendo perfeitamente o erro que lhe está associado, garantindo um intervalo de confiança para todos os valores apresentados. Em situações de determinações absolutas, com objectivo de determinar o valor da concentração de um dado composto numa amostra, é importante

conhecer a resposta do detector para poder concluir se os resultados têm significado. Para determinações relativas, que posteriormente serão definidas, por vezes é necessário quantificar resultados sem significado analítico, mas que são importantes para efectuar cálculos que tornem os estudos conclusivos.

Refere-se determinações relativas às análises que são efectuadas com o objectivo de comparar os seus resultados com outros previamente obtidos. Este é o caso da investigação efectuada com a casca de pinheiro, onde o objectivo principal é verificar a extensão da adsorção dos compostos organoclorados de uma amostra padrão neste material. A elevada eficiência desta operação de adsorção implica que a quantidade de compostos que é analisada seja extremamente baixa, inferior às concentrações apresentadas como limite de detecção. Independentemente deste facto, os resultados têm que ser utilizados, pois só desta forma é possível proceder à quantificação da adsorção, e impor-lhe um valor numérico e conclusivo.

9. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DOS PESTICIDAS POR CASCA DE PINHEIRO

9.1 Material e Métodos

9.1.1 Amostragem

A casca de pinheiro foi recolhida na zona do grande Porto, e é o produto resultante do descasque dos pinheiros de uma serração de Ermesinde. Nestes depósitos, a casca encontra-se em pilhas sujeitas às condições atmosféricas e sem aplicação prevista, sendo objecto de deposições incontroladas e sem valorização.

No sentido de manter a vantagem económica encontrada na casca de pinheiro não foi equacionada a possibilidade de se proceder a processos para a sua modificação química. O adsorvente foi utilizado na sua forma natural, apenas sujeito a um processo de moagem e crivagem, após a secagem inicial.

9.1.2 Caracterização e preparação da casca

A recolha da casca de pinheiro não obedeceu a uma amostragem rigorosa, procedendo-se à recolha da quantidade necessária do conjunto disponível (cerca de 3 Kg). Chegada ao laboratório foi seca a 105°C, determinando-se a sua humidade, 6.0250 ± 1.9304 (m \pm s). Posteriormente foi moída, num moíno de lâminas ROSCHT, e separada por granulometrias, em peneiros ROSCHT de fracções < 45 μ m, 45- μ m, 125- μ m, 300-420 μ m, 420-710 μ m, 710-850 μ m e > 850 μ m.

De acordo com o anteriormente mencionado, o teor de matéria orgânica é um parâmetro importante na adsorção de compostos marcadamente hidrofóbicos. Na tentativa de determinar este parâmetro, procedeu-se à queima das fracções de casca de pinheiro de granulometrias de 125-300 μ m, 710-850 μ m e casca sem moagem, em forno a 600 °C. A perda de massa resultante, teóricamente equivalente ao conteúdo em matéria orgânica, foiem média de 99.10%, para a casca moída, e de 98.03% para a casca sem moagem.

9.1.3 Preparação das Colunas de Casca de Pinheiro

Foi utilizada uma coluna em polipropileno, de dimensões 6.15 cm X 8.75 mm (altura X diâmetro interno). Pesou-se a quantidade desejada de casca de pinheiro e transferiu-se para as colunas, onde estava colocado um “fritz” para servir de suporte. A casca colocada na coluna não foi comprimida e na zona superior foi colocado um novo fritz para garantir que não haja expansão da casca pela passagem da amostra (figura 9.1)

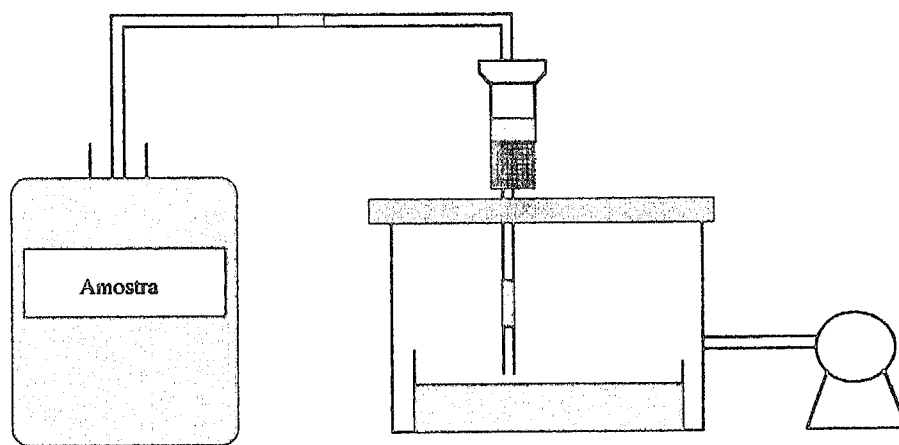


Figura 9.1 Esquema de montagem dos ensaios com casca de pinheiro

As dimensões das colunas de adsorção para as diferentes granulometrias e massa de casca de pinheiro encontram-se referidas na tabela 9.1.

Tabela 9.1. Dimensões das colunas de adsorção.

Tipo de coluna	ϕ (cm)	h (cm)
500 mg; 125-300 μm	0.875	1.71
500 mg; 710-850 μm	0.875	1.86
1000 mg; 125-300 μm	0.875	3.71
1000 mg; 710-850 μm	0.875	3.25

ϕ -diâmetro; h-altura

A velocidade linear da amostra é calculada a partir do conhecimento do caudal e da área transversal da coluna de casca de pinheiro, de acordo com as seguintes equações:

$$A = \Pi * \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \quad (9.1)$$

$$v = \frac{Q}{A} \quad (9.2)$$

O caudal (Q) é determinado experimentalmente através da calibração da bomba de vácuo associada às colunas de casca de pinheiro.

Préviamente à realização dos ensaios, a casca de pinheiro é seca e lavada com 50 mL de água destilada, para a extracção de compostos solúveis, especialmente os que conferem cor. A partir daí qualquer passagem de solvente ou amostra na coluna resulta numa solução límpida

9.2 Planeamento experimental

Ao realizar os ensaios de adsorção dos pesticidas na casca de pinheiro o primeiro propósito foi o de estudar a influência de algumas variáveis no processo. Para tal, recorreu-se a uma experimentação factorial de modo que, com o menor número de ensaios, e consequentemente economia de tempo e consumíveis, fosse possível averiguar os efeitos e interacções de cada variável (ou factor) no resultado final.

A escolha adequada dos factores, bem como os seus limites, permite obter informações sobre a significância de cada um no processo global e as interacções ocorridas entre esses factores. Os resultados deverão proporcionar um resultado claro no que diz respeito à variância dos factores e controlar a variância do erro experimental (limitar os erros de medição) e as "variáveis estranhas". Para isto é necessário planejar experiências em que as variáveis proporcionem condições experimentais tão diferentes quanto possível de forma a

cobrir uma gama alargada de resultados. Os níveis escolhidos, ou valores numéricos das variáveis, não podem ser muito próximos, caso contrário o efeito dos factores podem ser mascarados pelo erro experimental, nem demasiado afastados, porque pode não existir linearidade intermédia.

O planeamento experimental permite ultrapassar o conceito de variação de um único factor de cada vez, mantendo constantes os restantes. Esta última situação torna-se inadequada pelo volume de ensaios necessários e porque mascara situações em que as interacções entre as variáveis são significativas.

A aplicação desta técnica estatística permite optar por níveis definidos para as variáveis e conduzir experiências detectando quais os factores e interacções entre eles que são realmente significativos para o modelo, bem como, detectar a necessidade, ou não, de incluir novos factores. Os resultados são decisivos na indicação de qual o domínio das variáveis onde deve ser conduzida uma nova série de ensaios.

Um plano factorial completo implica um número de ensaios (N) definido pela equação 9.3.

$$N = n^m \quad (9.3)$$

n - número de níveis ou valores que cada variável toma,

m - número de variáveis estudadas.

Mas, a opção de planos factoriais fraccionados permite retirar conclusões com menor número de ensaios sacrificando-se a análise relativamente à totalidade dos parâmetros. Segundo esta sequência de ideias, foi decidido optar por um plano factorial a dois níveis, isto é, em que cada factor ou variável toma dois valores, um máximo (+1) e um mínimo (-1), seleccionando três variáveis que nos pareceram pertinentes no desenvolvimento do estudo da capacidade de adsorção da casca de pinheiro, descritas em 9.2.1. Para este caso particular, a equação 9.2.1 toma o aspecto seguinte:

$$N = 2^3 \quad (9.4)$$

9.2.1 Caracterização e apresentação dos parâmetros escolhidos

As variáveis estudadas foram a velocidade linear de amostra (v), que influencia directamente o tempo de contacto, a massa (m) e a granulometria de adsorvente (G) da casca de pinheiro. O valor máximo (+1) e mínimo (-1) para cada um dos parâmetros está representados na tabela 9.2.

Tabela 9.2. Defenição dos parâmetros da experimentação factorial.

	m (mg)	G (μm)	v (cm/min)
(-1)	500	125-300	8
(+1)	1000	710-850	30

A porosidade do leito é parâmetro decisivo para o estudo da adsorção dos compostos organoclorados na casca de pinheiro, no entanto não foi possível ser estudado como factor imposto dado que a casca é um material incompressível.

Paralelamente, é necessário considerar as interacções entre as variáveis, que se representam pelo produto algébrico entre as variáveis independentes ($m \cdot G$, $m \cdot v$, $G \cdot v$, $m \cdot G \cdot v$). A descrição do planeamento experimental é apresentada na tabela 9.3.

Tabela 9.3. Descrição dos ensaios realizados em termos dos níveis máximos e mínimos.

<i>Ensaio</i>	<i>m</i>	<i>G</i>	<i>v</i>	<i>mG</i>	<i>mv</i>	<i>Gv</i>	<i>mGv</i>
1	(-1)	(-1)	(-1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)
2	(+1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(+1)	(+1)
3	(-1)	(+1)	(-1)	(-1)	(+1)	(-1)	(-1)
4	(-1)	(-1)	(+1)	(+1)	(-1)	(-1)	(+1)
5	(+1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(-1)	(-1)
6	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(-1)
7	(-1)	(+1)	(+1)	(-1)	(-1)	(+1)	(-1)
8	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)

As condições operatórias para cada um dos oito ensaios são indicadas na tabela 9.4.

Tabela 9.4. Condições experimentais de cada ensaios do planeamento factorial.

<i>Ensaio</i>	<i>m</i> (mg)	<i>G</i> (μ m)	<i>v</i> (cm/min)
1	500	125-300	8
2	1000	125-300	8
3	500	710-850	8
4	500	125-300	30
5	1000	710-850	8
6	1000	125-300	30
7	500	710-850	30
8	1000	710-850	30

9.2.3 Descrição do modelo

O cálculo estatístico inicia-se com a determinação dos efeitos das variáveis estudadas (equação 9.5), os coeficientes das respostas (equações 9.6) e as variâncias das respostas (equações 9.7) e do erro (equação 9.8) para eliminar na resposta as parcelas que não sejam estatisticamente significativas. Apenas se consideram os coeficientes cuja variância é significativamente superior à variância do erro experimental (V_e), recorrendo-se a um teste de Fisher. A forma de minimizar a contribuição dos erros operatórios e ambientais no resultado final é garantir a execução experimental aleatória no menor intervalo de tempo.

$$E_i = \sum r_{(+1)} - \sum r_{(-1)} \quad (\text{respostas do factor } i) \quad (9.5a)$$

$$E_{ij} = \sum r_{(+1)} - \sum r_{(-1)} \quad (\text{respostas das interacções entre } i \text{ e } j) \quad (9.5b)$$

$$E_{ijk} = \sum r_{(+1)} - \sum r_{(-1)} \quad (\text{respostas da interacção entre } i, j \text{ e } k) \quad (9.5c)$$

Para dar continuidade à análise estatística é necessário proceder a ensaios adicionais aos 2^3 propostos, já que os graus de liberdade disponíveis são, neste ponto, insuficientes. Note-se que para a análise de variância são necessários 3 graus de liberdade para os coeficientes das variáveis isoladas, 3 graus de liberdade para os coeficientes das interacções entre duas variáveis, 1 grau de liberdade para o coeficiente da interacção entre as 3 variáveis e 1 grau de liberdade para o coeficiente independente (a_0). Optou-se pela realização de todos os ensaios em duplicado ($R=2$), tendo em conta que nos cálculos será referido o número total de ensaios realizados ($N \cdot R=16$).

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^8 r_i}{16} \quad (9.6a)$$

$$a_i = \frac{E_i}{16} \quad (9.6b)$$

$$a_{ij} = \frac{E_{ij}}{16} \quad (9.6c)$$

$$a_{ijk} = \frac{E_{ijk}^2}{16} \quad (9.6d)$$

$$V_i = \frac{E_i^2}{16} \quad (9.7a)$$

$$V_{ij} = \frac{E_{ij}^2}{16} \quad (9.7b)$$

$$V_{ijk} = \frac{E_{ijk}^2}{16} \quad (9.7c)$$

$$V_\epsilon = \frac{1}{16} * \sum_{i=1}^8 (\text{amplitude dos valores para o ponto } i)^2 \quad (9.8)$$

Em seguida, há que proceder ao teste de Fisher, o qual permite concluir quais os efeitos e interacções com ou sem significado para o modelo estudado. Para tal, calcula-se o quociente:

$$F_i = \frac{V_i}{V_\epsilon} \quad (9.9)$$

e comparam-se com os valores de $F_{\alpha_1 \alpha_2}$ da distribuição F, para os graus de liberdade α_1 (numerador) e α_2 (denominador), com

$$\alpha_1 = (n-1) = 1 \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \alpha_\epsilon = N(R-1) = 8$$

em que α_e representa o número de graus de liberdade do erro experimental.

Os efeitos ou interações são significativos quando F_i é maior do que $F_{\alpha_1\alpha_2}$. Caso contrário, se F_i for inferior a $F_{\alpha_1\alpha_2}$, i representa um efeito ou interação que deve ser eliminada do modelo.

A averiguação da importância dos efeitos desprezados inicialmente, pela opção de um plano factorial fraccionado, pode ser quantificada a partir da determinação da variância residual e factor de resposta residual, de acordo com as equações 9.10 e 9.11.

$$V_R = \frac{\sum_j r_j^2 - \sum \alpha_i E_i a_i - \alpha_e V_e}{\alpha_R} \quad (9.10)$$

em que:

α_R - número de graus de liberdade residuais, calculado pela seguinte equação:

$$\alpha_R = 16 - \sum_i \alpha_i - \alpha_e - 1 \quad (9.11)$$

\sum_j está estendido a todas as experiências incluindo réplicas,

\sum_i está estendido a todos os efeitos e interações.

$$F_R = \frac{V_R}{V_e} \quad (9.12)$$

Tal como anteriormente, a conclusão é retirada por comparação deste factor com o valor tabelado para os factores F , e considera-se que há um resíduo significativo quando F_R é maior do que $F_{\alpha_1\alpha_2}$.

9.2.5 Resultados obtidos dos ensaios referidos no planeamento experimental

A quantificação da extensão da adsorção dos pesticidas na casca de pinheiro é determinada pelo cálculo da percentagem de adsorção após tratamento das amostras contaminadas, pré-concentração (extracção em fase sólida) e análise cromatográfica. A percentagem de adsorção é calculada conhecendo a massa inicial e final de um composto de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (9.13)$$

sendo a massa final calculada a partir da determinação da concentração (C_{ai}) pelo método referido na secção 8.5, multiplicando-a pelo volume de amostra recolhido (V_a), de acordo com a equação 9.14.

$$m_f = C_{ai} * V_a \quad (9.14)$$

A utilização de uma amostra padrão mantém constante, para todos os ensaios, a massa inicial. Estas amostras são preparadas a partir de um volume perfeitamente conhecido de um padrão concentrado de pesticidas. Está representado na tabela 9.5 a concentração e massa inicial presente nas amostras.

Tabela 9.5 Concentração e massa inicial de pesticidas nas amostras tratadas.

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
Ci ($\mu\text{g/L}$)	2.86	2.50	2.50	2.50	2.50	2.86	3.10	2.40	2.56
mi (μg)	1.43	1.25	1.25	1.25	1.25	1.43	1.55	1.20	1.28

Do padrão concentrado foi retirado o volume de 25 μL para preração da amostra.

Deu-se seguimento aos ensaios relativos à experimentação factorial conforme previsto, com a preocupação que todos fossem executados no mínimo intervalo de tempo. Com esta situação pretendeu-se garantir que as condições experimentais eram mantidas constantes, assim como todas as condições exteriores que poderiam condicionar os resultados. Na tabela iii estão indicados os resultados da adsorção de todos os pesticidas estudados, nos ensaios referidos anteriormente. Os ensaios designados com a letra A, maiúscula, referem-se às réplicas.

Tabela 9.6. Percentagem de adsorção da casca de pinheiro nos ensaios descritos para a experimentação factorial.

<i>Ensaio</i>	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
1	36.28	96.83	100.00	98.38	97.27	85.22	96.33	100.00	95.62
1A	52.23	94.48	100.00	99.01	98.83	100.00	100.00	100.00	100.00
2	89.48	97.83	100.00	99.49	99.00	100.00	98.81	100.00	99.26
2A	78.26	94.17	100.00	100.00	100.00	94.92	97.13	100.00	99.64
3	43.65	95.63	99.48	99.60	89.14	39.76	98.38	100.00	82.15
3A	28.65	92.02	98.29	98.25	75.76	3.91	93.81	100.00	66.75
4	14.73	96.73	100.00	98.23	90.40	54.16	93.88	100.00	88.84
4A	19.63	93.16	99.09	98.22	86.32	42.81	96.89	100.00	85.04
5	-8.43	83.83	96.56	92.34	76.53	23.72	84.02	92.05	72.36
5A	5.30	93.43	98.57	96.52	85.49	60.16	91.39	100.00	80.51
6 ^(a)									
6A ^(a)									
7	3.44	97.21	99.30	99.72	82.50	48.95	96.71	100.00	71.97
7A	85.84	98.20	99.50	97.71	86.33	59.98	93.16	100.00	79.17
8	36.28	93.90	99.51	99.60	88.74	57.01	98.44	100.00	82.43
8A	61.80	96.21	99.67	99.31	96.79	87.97	100.00	100.00	94.19

(a) os resultados relativos a estes ensaios não foram obtidos devido à dificuldade de manter o procedimento experimental imposto; por este motivo, foram eliminados dos cálculos relativos ao plano factorial.

As condições planeadas para o ensaio 6, 1000 g de casca de pinheiro com granulometria 125-300 μm , e velocidade linear da amostra de 30 cm/min, não viabilizaram a sua execução, na medida em que se tornou impraticável a manutenção da velocidade linear,

com o sistema proposto (sistema de vácuo). O leito de casca, pelas suas características, sofria progressiva colmatação, influenciando o decréscimo de velocidade linear. Para repôr as condições iniciais, ía-se fazendo o ajuste de pressão da bomba de vácuo até à sua pressão máxima. A partir deste momento era impossível controlar a velocidade linear da amostra.

Globalmente, o comportamento da casca de pinheiro como adsorvente é excelente garantindo resultados próximos de 100% de extracção dos pesticidas das águas contaminadas. É também evidente pelos resultados que o comportamento da casca de pinheiro é diferente para cada pesticida, apresentando óptimas percentagens de eliminação para o Heptacloro, a Aldrina, o DDE, o DDT e o DDD em todas as condições experimentadas. Dos restantes pesticidas organoclorados, o Lindano apresentou piores resultados mostrando pouca afinidade para a casca de pinheiro, situação esperada tendo em conta que é o composto mais polar.

Aplicando a análise estatística, desenvolvida na alínea anterior (9.2.4), foram calculados os valores de F para proceder ao teste de Fisher (Tabela 9.7)

Tabela 9.7. Valores de F calculados para os factores e interacções entre factores estudados.

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
F_m	0.06	293.69	6397.37	1689.57	71.36	0.03	344.05	684.57	37.79
F_G	0.14	219.74	5804.16	1492.10	33.39	2.25	258.65	319.23	7.08
F_v	1.30	208.93	6051.82	1509.45	101.62	6.05	282.82	319.23	71.85
F_{mG}	1.51	210.64	6112.22	1447.36	98.13	6.58	289.66	583.91	75.89
F_{mv}	0.10	240.71	6065.47	1466.74	71.37	3.02	235.75	583.91	45.95
F_{Gv}	14.00	320.46	6695.02	1829.57	168.45	41.24	427.37	684.57	115.34
F_{mGv}	6.42	288.30	6732.35	1795.55	190.78	36.56	434.57	684.57	161.81
F_R	34.57	12236.8	304561	78559.9	4296.55	147.28	15484.6	30677.4	2634.27

O valor de F para 1 grau de liberdade do numerador, 8 graus de liberdade no denominador e o intervalo de confiança de 95% é 5.32 (Miller, 1988). Os valores de F calculados

superiores a 5.32 dão indicação de que o respectivo factor ou interacção são importantes na definição do modelo.

Analisando a tabela anterior torna-se claro que as variáveis escolhidas para a caracterização da adsorção dos pesticidas na casca de pinheiro são essenciais para o desenvolvimento do processo, já que, os valores apresentados para F são bastante superiores a 5.32. Apenas a adsorção do Lindano e da Endrina parece ser independente da granulometria e massa de casca de pinheiro, bem como da velocidade linear de tratamento da amostra. Mas, as interacções entre estes factores apresentam algum significado, se bem que muito pequeno comparativamente com os restantes resultados apresentados.

A análise do significado estatístico de outros factores ou interacções, proporcionada pela comparação de F_R , relativa à variância residual com os valores de F tabelados, indica uma clara evidência da importância de outras variáveis que não foram objecto de estudo. De facto, estes valores são muito elevados mesmo quando comparados com os restantes relativos aos factores estudados. Tal facto pode ter acontecido, só por si, pela eliminação do ensaio 6, pelo deveria ser confirmado no futuro!

No entanto, como os resultados obtidos indicaram um excelente comportamento da casca de pinheiro, deu-se por concluído este capítulo do estudo experimental. Com a limitação temporal imposta para execução dos projectos seria impropriedade continuar a pesquisar variáveis importantes no processo se, com as condições estudadas, as percentagens de adsorção da casca de pinheiro se aproximaram do valor máximo de 100%. Já este estudo se torna fundamental se se quiser proceder a um *scale-up* do processo.

A análise dos resultados indica que a adsorção dos pesticidas foi atingida em maior extensão nos ensaios 1 e 2, onde a granulometria e a velocidade linear ensaiados foram os níveis mais baixos (125-300 μ m; 8 cm/min), variando-se apenas a massa de adsorvente. Os restantes ensaios indicaram menores percentagens de adsorção. Por este motivo, o ensaio escolhido para prosseguir o estudo da utilização da casca de pinheiro como adsorvente foi o 1, já que, relativamente ao ensaio 2 a quantidade de adsorvente a utilizar é menor o que se traduz em menores custos, e menos implicações em termos de deposição e tratamento final do adsorvente saturado. Em contrapartida, a quantidade superior de adsorvente estará associada a períodos de utilizações mais longas, contudo, neste momento, foi eliminada

esta hipótese e foi focada a atenção no aprofundamento do conhecimento do sistema de adsorção.

9.2.3 Reprodutibilidade do processo de adsorção em casca de pinheiro

Como já foi mencionado anteriormente, o estudo da reprodutibilidade dos ensaios é a ferramenta necessária para quantificar a variabilidade dos resultados experimentais, e introduzi-la nos cálculos das determinações futuras.

A decisão do melhor ensaio para o objectivo proposto foi acompanhada do cálculo da sua reprodutibilidade. Para isso, executaram-se oito vezes este ensaio (n=8), mantendo sempre constantes as condições iniciais, inclusivamente a concentração inicial da solução de pesticidas indicada na tabela 9.5. Os resultados estão representados na tabela 9.8.

Tabela 9.8 Resultado do estudo da reprodutibilidade do ensaio de adsorção dos pesticidas em casca de (m=500 mg; G=125-300 µm; v=8 cm/min)

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
% Adsorção (n=8)	37.56	92.89	98.85	97.35	98.32	96.86	97.28	99.36	97.08
%CV	57.14	5.47	0.81	1.43	0.79	4.91	1.94	1.24	1.63
IC	14.41	3.41	0.54	0.93	0.52	3.20	1.26	0.82	1.06

IC- Intervalo de confiança; $IC = s * t / \sqrt{n}$ com t=1.90 para v=7.

Pela análise da tabela pode verificar-se que as percentagens de adsorção obtidas nos ensaios do planeamento experimental são concordantes com os realizados no estudo da reprodutibilidade, com coeficientes de variação muito pequenos, garantindo que o comportamento da casca de pinheiro é bastante homogéneo. Destaca-se, pela negativa, a fraca adsorção do Lindano em extensão muito variável, fazendo prever resultados futuros muito pouco conclusivos para este pesticida organoclorado. Os restantes são retidos quase na totalidade pelo adsorvente em todos os ensaios onde foram testados com variabilidades

muito pequenas, chamando à atenção o Heptacloro e a Endrina com %CV mais elevados que os restantes (aproximadamente 5%).

10. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para os ensaios que se vão descrever, o esquema de montagem utilizado no procedimento experimental foi semelhante ao descrito no capítulo 9.2, excluindo as experiências preliminares de scale-up da coluna, que serão posteriormente descritas.

10.1 Estudo comparativo da capacidade de adsorção pela casca de pinheiro e pelo carvão activado

De acordo com o que foi referido anteriormente, os sistemas de carvão activado são vulgarmente utilizados nos processos químicos industriais e desempenham também um papel muito importante no tratamento final de efluentes industriais e domésticos. O princípio que rege este trabalho de investigação é o estudo de uma via alternativa ao carvão activado, nomeadamente com produtos abundantes e que praticamente não exigem investimentos adicionais e custos de operação tão elevados.

Torna-se necessário verificar o paralelo de eficiência da capacidade de adsorção e comportamento global entre os dois materiais para poder retirar alguma conclusão e poder prosseguir o trabalho sem dúvidas da aplicabilidade deste material alternativo.

O carvão activado (Biofil, Anvite de 200g) granular foi preparado de modo que as suas características, nomeadamente granulométricas, fossem iguais às da casca de pinheiro do ensaio escolhido. Para tal, o carvão foi moído com um almofariz e posteriormente separado por granulometrias, recolhendo-se preferencialmente o carvão que passou o peneiro de malha de 300 μm e que ficou retido no de malha de 125 μm . Pesou-se a massa de carvão de 500 mg, e prepararam-se duas colunas de igual forma às preparadas para os ensaios com casca de pinheiro, para proceder ao ensaio em duplicado. O caudal da amostra ao longo das microcolunas foi mantido em 5 mL/min, e a amostra foi recolhida para posterior preparação para análise. Antes do tratamento das amostras com o carvão activado, este foi enxaguado com 50 mL de água destilada, com passagem em contínuo, para remover alguns pós mais finos que poderiam contaminar a amostra.

Na tabela 10.1 estão apresentados os resultados obtidos para os dois ensaios efectuados com o carvão activado, de onde se pode retirar a conclusão que este material é de facto um excelente adsorvente para todos os compostos estudados.

Tabela 10.1. Resultados do estudo da capacidade de adsorção dos pesticidas organoclorados nos ensaios realizados com o carvão activado (% de remoção).

<i>Ensaio</i>	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
1	95.67	84.15	99.94	99.36	99.05	98.82	99.67	97.50	98.10
2	98.57	68.42	99.88	99.17	98.48	96.72	100.00	100.00	99.19

Comparativamente ao carvão activado, a casca de pinheiro é um material que também apresenta elevadas capacidades de adsorção dos pesticidas organoclorados, à excepção do Lindano. Este comportamento díspar é consequência deste pesticida, como foi referido anteriormente, possuir características físico-químicas distantes dos restantes compostos do mesmo grupo, nomeadamente a sua solubilidade. Sendo o carvão activado um adsorvente pouco selectivo, mas de elevada área superficial, apresenta uma elevada capacidade de adsorção do Lindano. O resultado relativo à adsorção do Heptacloro pelo carvão activado pode imputar-se a erros experimentais, que seria necessário confirmar, porque, como se pode ver na tabela 10.1, os resultados para ensaios em duplicado apresentam valores distantes, resultando num valor médio bastante baixo.

Na figura 10.1 está evidente o comportamento dos dois materiais utilizados para a adsorção, o carvão activado e a casca de pinheiro, em que os dados expressos desta última são relativos ao valor médio do ensaios 1, indicados na tabela 9.7.

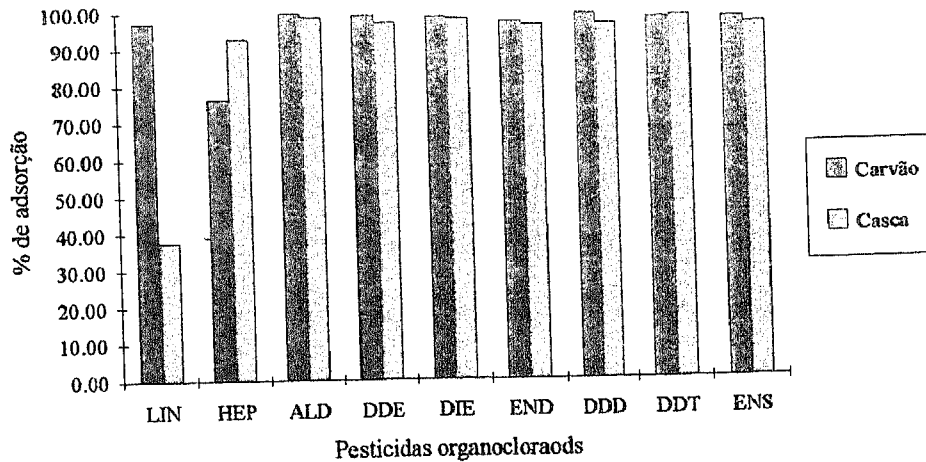


Figura 10.1. Estudo comparativo da eficiência de adsorção do carvão activado e da casca de pinheiro.

Sendo o carvão activado um adsorvente de elevada área superficial, este estudo permite concluir que, apesar da área superficial da casca de pinheiro moída ser relativamente menor, possui um elevado teor em matéria orgânica que conduzirá a boas características de adsorção química.

10.2 Efeito do pH nas extracções de soluções com a casca de pinheiro

A extracção de amostras com diferentes pH surge na perspectiva de verificar a influência deste parâmetro na eficiência de extracção com casca de pinheiro.

As amostras foram preparadas do mesmo modo das restantes, água destilada com uma toma de pesticidas, fazendo-se o ajuste final de pH com soluções diluídas de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, dependendo da situação procurada.

Na tabela 10.2, constam os valores de pH das amostras ácida e alcalina, no momento da preparação e após o tratamento com casca de pinheiro.

Tabela 10.2. Valores de pH (iniciais e finais) das amostras tratadas com casca de pinheiro.

	<i>Amostra ácida</i>	<i>Amostra alcalina</i>
Inicial	3.13	10.32
Após tratamento	3.30	7.98

O processo decorreu de forma normal quando se tratou a amostra ácida, sem se verificar a lixiviação de quaisquer elementos da casca de pinheiro, já que a água tratada permanecia incolor após o contacto com a casca de pinheiro. No que se refere à solução alcalina, surgiram alguns problemas na passagem da amostra, nomeadamente no que diz respeito à diminuição progressiva do caudal o que se reflecte no aumento do tempo do ensaio, e maiores tempos de contacto. Neste ensaio foi clara a lixiviação de compostos da casca de pinheiro, provavelmente taninos, que conferem à água uma cor rosada. A diminuição acentuada do pH da amostra reflecte, igualmente, a extracção de compostos de natureza ácida da casca, referidos anteriormente e designados de ácidos fenólicos.

Tabela 10.3. Percentagens de extracção de organoclorados em amostras com diferente pH.

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
Neutra	37.56	92.89	98.85	97.35	98.32	96.86	97.28	99.36	97.08
Ácida	vd	90.67	95.60	92.18	94.65	94.38	89.74	93.38	95.22
Alcalina	59.73	92.40	99.12	92.02	98.87	97.32	89.85	74.49	98.17

vd - valor desprezado;

Os resultados obtidos nestes ensaios são semelhantes aos conseguidos com amostras neutras. Ao ser aplicado como tratamento terciário, após uma correcção dos vários parâmetros que podem influenciar o carácter químico das águas, o efluente a tratar pela

coluna de extracção de casca de pinheiro não terá pH's muito acentuados. Mesmo ocorrendo uma situação adversa, os ensaios efectuados demonstram a capacidade da casca manter as suas propriedades adsorventes numa gama alargada de pH.

10.3 Estudo da capacidade de adsorção

10.3.1 Estudos de saturação da coluna em função do volume de amostra a tratar

Os ensaios de saturação da casca de pinheiro foram realizados com o objectivo de identificar a curva de saturação no que diz respeito à adsorção dos compostos organoclorados pela casca de pinheiro. Desprezando os efeitos de competição entre os compostos em solução, os ensaios foram realizados com uma amostra mista, constituída pelos nove pesticidas referidos anteriormente. As concentrações estão referidas na tabela seguinte.

Tabela 10.4. Concentração dos compostos organoclorados na solução utilizada para os ensaios de saturação.

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
Concentração ($\mu\text{g/L}$)	2.80	2.70	4.76	2.80	2.96	4.40	3.20	4.16	5.06

A quantificação da adsorção está representada na tabela 10.5, onde estão indicadas as percentagens de adsorção obtidas para as amostras recolhidas ao longo deste ensaio. Desta tabela omitiram-se os resultados relativos ao Lindano, dado que os valores experimentais obtidos indicavam percentagens negativas de adsorção, resultados que apesar de não terem significado, podem estar associados à fraca percentagem de extracção no processo analítico e uma grande variabilidade.

Tabela 10.5 Variação das percentagens de adsorção com aumento de volume tratado de efluente contaminado.

Volume (L)	HEP	ALD	DDE	DIE	END	DDD	DDT	ENS
0.5	100,00	98,94	96,45	97,76	98,16	93,91	96,65	96,23
1.0	100,00	98,39	96,70	92,34	89,34	95,85	95,05	81,65
2.0	99,32	98,98	97,09	60,29	52,39	96,60	96,09	36,53
2.5	100,00	98,54	98,61	80,91	80,92	98,80	100,00	68,66
3.0	99,30	98,36	95,82	53,33	58,95	90,49	93,57	35,63
4.0	100,00	99,80	99,55	90,92	92,44	99,49	99,60	86,44
5.0	97,18	99,45	97,56	82,47	89,37	95,52	97,51	72,42
6.0	98,54	97,62	97,10	64,37	61,52	94,56	81,23	49,78
7.0	91,86	92,90	85,51	35,24	31,24	86,88	73,81	15,61
8.0	91,29	96,74	97,15	44,97	59,06	92,61	98,35	24,31
9.0	74,14	94,73	93,09	48,03	62,51	85,54	94,27	35,04
12.0	70,70	95,36	94,75	39,70	60,38	86,70	99,28	18,76
14.0	89,12	93,04	91,36	24,40	47,24	80,51	97,05	13,49
18.0	77,17	92,76	90,42	31,29	33,45	83,26	91,74	22,44
21.5	76,64	93,29	75,98	23,68	50,36	82,69	97,29	15,72
24.0	62,92	92,97	90,05	21,21	33,90	85,02	95,45	9,53
31.5	82,26	97,32	96,47	28,18	44,55	83,72	92,02	19,56

O comportamento obtido é diferente dependendo do pesticida. O DDT, DDD, DDE e a Aldrina são plenamente adsorvidos pela casca de pinheiro, em toda a extensão do ensaio, enquanto que os restantes pesticidas deixam gradualmente de ser retidos pelo adsorvente. Esta situação é notória entre os 6 a 7 litros de efluente tratado para a Dieldrina e a Endrina, a partir dos 8 a 9 L para o Heptacloro, mas desde muito cedo para o Endossulfão. Este comportamento deve-se provavelmente às propriedades físico-químicas dos compostos, nomeadamente no que diz respeito à sua polaridade.

Todos eles foram caracterizados como sendo apolares, e por tal motivo hidrofóbicos, mas dentro deste grupo há uma certa diferença entre as polaridades de cada composto. Analisando as estruturas apresentadas na tabela 3 do 2º capítulo, pode estabelecer-se uma hierarquia de polaridades, começando pelos menos polares, DDT, DDD, e DDE, e

Endossulfão, tendo em consideração que todos eles não se podem considerar polares. De facto, os menos polares possuem átomos de cloro, mas a presença de grupos fenilo anula a sua electronegatividade e conseqüente polaridade da molécula. Por outro lado, o grupo sulfóxido da molécula de Endossulfão, devido à elevada electronegatividade do átomo de oxigénio, provoca uma densidade electrónica mais acentuada do seu lado, imprimindo-lhe “maior” polaridade.

Esta propriedade dos compostos aproxima-se do comportamento descrito na coluna de adsorção, acentuando a perspectiva de considerar o elevado teor de matéria orgânica da casca de pinheiro um parâmetro determinante na adsorção de compostos com elevado coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}).

Para ensaios em contínuo, o parâmetro definido para verificar a extensão da adsorção é a previsão da saturação do adsorvente, feita, normalmente, pelas curvas de saturação. De acordo com o referido no capítulo 5.4, estas curvas são determinadas com a concentração final do composto no efluente (C_e , expresso em ppb) vs. volume de efluente tratado. Para os pesticidas organoclorados representados na tabela anterior estão definidas na figura 10.2 as curvas de saturação, onde os pontos estão ajustados por funções polinomiais. A linha a tracejado representada em cada gráfico, é relativa à concentração do efluente inicial, correspondendo à concentração limite que o efluente atinge quando a casca de pinheiro atingir a saturação.

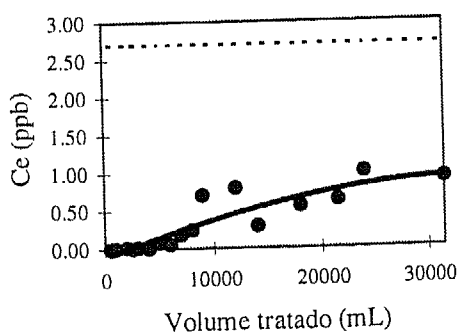


Figura 10.2 Curva de saturação do Heptacloro

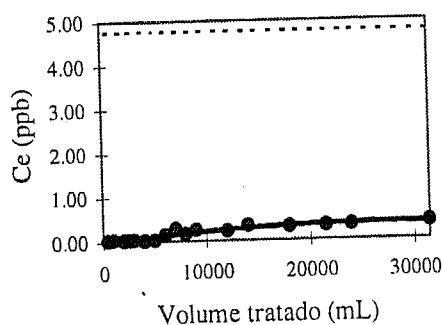


Figura 10.3 Curva de saturação da Aldrina

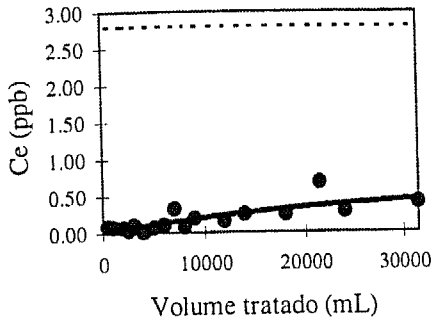


Figura 10.6 Curva de saturação do DDE

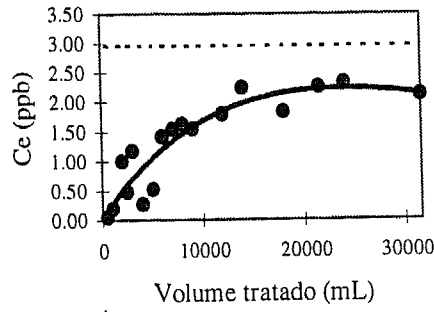


Figura 10.5 Curva de saturação da Dieldrina

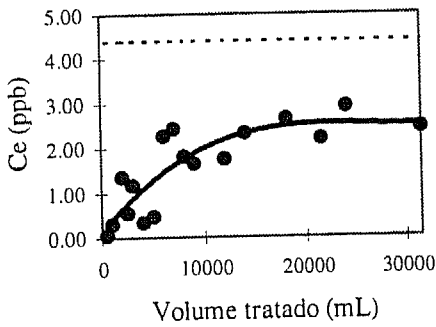


Figura 10.7 Curva de saturação do Endrina

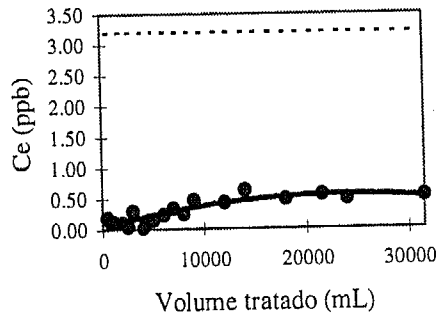


Figura 10.8 Curva de saturação da DDD

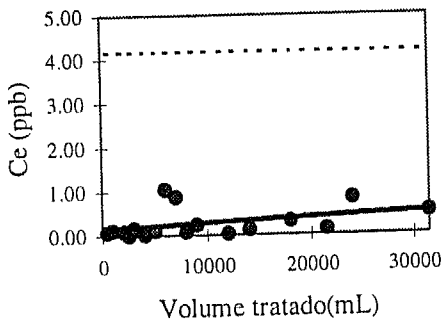


Figura 10.9 Curva de saturação do DDT

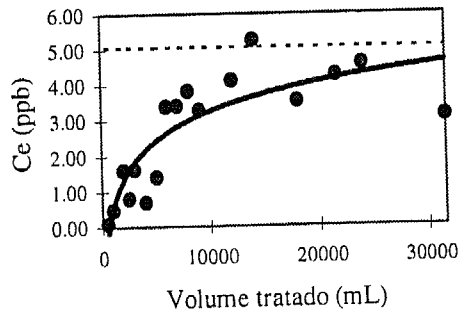


Figura 10.10 Curva de saturação da Endossulfão

Os gráficos apresentados permitem visualizar mais eficazmente o comportamento dos pesticidas e a sua interação com a casca de pinheiro.

Tendo em consideração que a quantidade de casca de pinheiro utilizada é muito pequena, é notória a sua resistência à saturação, dado que as curvas de saturação mostram que para o DDD, DDE, DDT e a Aldrina, dentro da gama do volume tratado, a concentração final do efluente encontram-se muito afastadas da concentração inicial. Para os restantes, o

comportamento é ligeiramente diferente, mas convém chamar à atenção para o facto das concentrações iniciais da amostra serem bastante elevadas. Estudos referidos por Hopman (dados não publicados, 1996) em mini-colunas similares, mas com carvão activado, indicam que 5 g de sorbente a tratar um efluente padrão com triazinas de velocidade linear de 60 m/h, permitem a descontaminação de 700 L deste efluente sem ser atingida a saturação da coluna.

10.3.2 Efeito do aumento da carga poluente no comportamento de adsorção da casca de pinheiro

Ao longo do procedimento experimental, também foi procurada uma resposta do sistema de adsorção ao aumento da carga poluente dos efluentes a tratar. É importante que se possua um equipamento capaz de dar respostas às necessidades, mesmo que se tratem de valores pontuais, evitando descargas descontroladas para o meio.

O procedimento experimental foi mantido semelhante ao descrito para os restantes ensaios, fazendo-se variar as concentrações iniciais dos pesticidas, descritas na tabela 10.6.

Tabela 10.6 Descrição das concentrações iniciais estudadas (expressas em $\mu\text{g/L}$).

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
C ₁	1.43	1.25	1.25	1.25	1.25	1.43	1.55	1.20	1.26
C ₂	2.85	2.50	2.50	2.50	2.50	2.85	3.10	2.40	2.55
C ₃	5.70	5.00	5.00	5.00	5.00	5.70	6.20	4.80	5.10
C ₄	8.55	7.50	7.50	7.50	7.50	8.55	9.30	7.20	7.65
C ₅	11.40	10.00	10.00	10.00	10.00	11.40	12.40	9.60	10.20

Os resultados apresentados na tabela 10.7, são demonstrativos da eficiência do sistema montado.

Tabela 10.7 Resultados, em percentagem, das determinações da capacidade de adsorção da casca de pinheiro para amostras com diferentes concentrações iniciais.

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
C1	vd	97.07	100.00	98.75	97.41	98.24	99.00	85.77	95.02
C2	37.56	92.89	98.85	97.35	98.32	96.86	97.28	99.36	97.08
C3	4.31	99.29	99.52	98.50	98.87	99.50	99.79	99.15	97.33
C4	vd	98.98	97.73	97.84	95.90	97.72	96.80	93.92	98.01
C5	vd	96.63	98.79	96.41	96.32	96.22	94.92	91.80	94.89

vd - valor desprezado;

As elevadas percentagens de eficiência de remoção apontam, mais uma vez, para boa resposta do sistema a variações das condições impostas. É possível verificar que a capacidade da coluna é independente da concentração inicial de tóxico, dado que os valores podem considerar-se constantes.

10.6 Ensaio com águas reais

Durante a descrição teórica da problemática dos insecticidas em Portugal e em outros países, fez-se referência à detecção destes compostos em águas provenientes das actividades agrícolas, pela sua aplicação directa, entre outras, e em águas resultantes dos processos industriais, nomeadamente da indústria têxtil. Na tentativa de tornar a aplicação da casca de pinheiro tão prática quanto possível foi feita a recolha de águas oriundas das duas fontes, onde era previsto a detecção dos compostos organoclorados em estudo (em águas reais poderão existir um conjunto alargado de poluentes minoritários que não eram

o objecto que estava em investigação, por este motivo não lhes foi dedicada atenção), em relação às quais procedeu-se a análises iniciais para a confirmação deste pressuposto.

A água de origem em actividades agrícolas foi recolhida à entrada de uma estação que se dedica ao tratamento de efluentes oriundos da lavagem e manutenção de uma área vitícola e respectiva adega.

O efluente estudado com origem no sector produtivo industrial é proveniente de uma indústria têxtil, especificamente, do seu processo de descolagem. É na descolagem que é rejeitada a primeira água do processo, e que possui elementos mais tóxicos prioritários porque é a primeira fase onde a matéria prima é lavada, para se libertar duma cola que lhe é previamente colocada para que o futuro tecido tenha boas propriedades e resistência às tensões a que vai estar sujeito. Esta água tem elevados teores de cola, o que dificulta o tratamento inicial da amostra e torna o procedimento bastante moroso.

Em ambos os casos, os cuidados e pré-tratamentos a que as águas são sujeitas foram semelhantes. Após recolhida, a água é mantida a 4°C até ao início do tratamento. Neste momento deixa-se a água atingir a temperatura ambiente, e é filtrada com papel de filtro e posteriormente com uma membrana 0.45 µm. Duas amostras de 500 mL são utilizadas para o controlo inicial da concentração de organoclorados, e outras duas amostras de igual volume são tratadas com a casca de pinheiro, nas condições descritas em 10.1.

O efluente proveniente da estação vitivinícola não apresenta quantidades significativas de organoclorados, à excepção do Heptacloro. Ensaio conducentes à confirmação do pico do Heptacloro (como a diluição ou a adição padrão) não foram conclusivos, pelo que alguma reserva deve ser tomada em relação ao valor obtido para este composto. Na verdade, verifica-se para amostras com elevado teor em dióxido de enxofre uma interferência na resposta do ECD, que poderá ter coincidido com o pico do Heptacloro. Nestes casos, as amostras devem ser previamente dessulfuradas, o que não aconteceu. De qualquer modo, à saída da coluna de extracção com casca de pinheiro a percentagem foi bastante elevada, de cerca de 84.5% (tabela 10.8).

Tabela 10.8. Resultados relativos ao tratamento da água com origem em actividades agrícolas.

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
Ci ($\mu\text{g/L}$)	0.01	9.63	0.05	0.02	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.
Cf ($\mu\text{g/L}$)	0.00	1.58	0.00	0.00	n.d.	n.d.	0.00	n.d.	n.d.
% Remoção	100.0	84.5	100.0	100.0	-	-	100.0	-	-

n.d.- não detectado;

O efluente industrial, processo de descolagem, colocou alguns problemas no pré-tratamento da amostra (filtração), devido ao elevado teor em sólidos suspensos. Este tipo de águas permitiu avaliar o comportamento do adsorvente quando submetido a interferências, algumas das quais também fontes de poluição. Analisando a tabela 10.9, é notória a manutenção da capacidade de remoção apresentada anteriormente pela casca de pinheiro, já que, os valores estão de acordo com os apresentados anteriormente. Por este facto, é possível deduzir que a presença de matrizes muito complexas não interfere no desempenho na coluna de adsorção. Este aspecto é bastante relevante, na medida em que dá indicação da viabilidade da utilização deste material em outras situações.

Tabela 10.9 Resultados relativos ao tratamento da água do processo de descolagem de uma indústria têxtil.

	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
Ci $\mu\text{g/L}$)	0.06	0.65	0.09	0.03	0.06	0.59	0.39	0.39	0.26
Cf ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
% Remoção	85.5	92.5	100.0	100.0	100.0	98.5	96.5	100.0	96.8

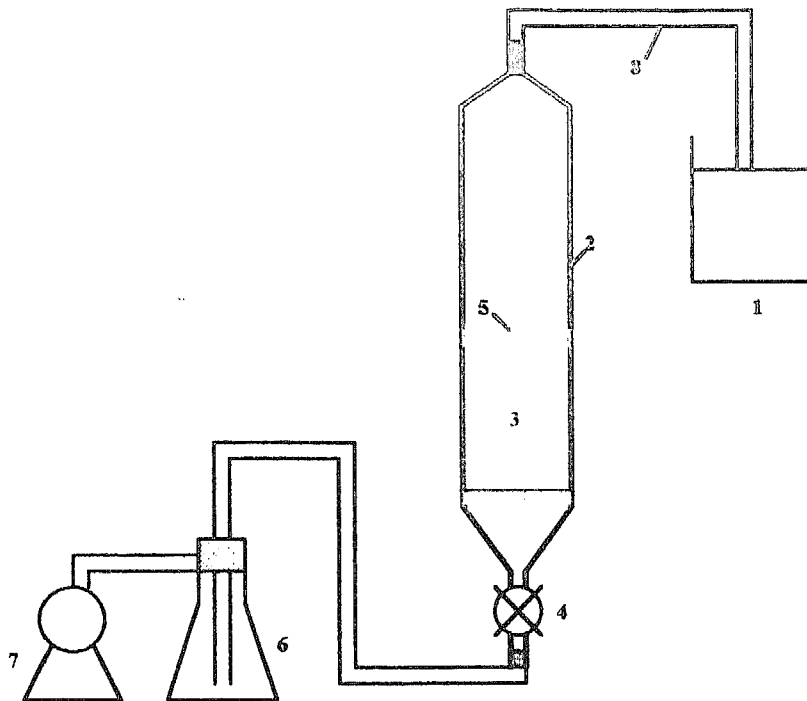
10.7 Scale-up da coluna

A fase final da parte experimental foi desenvolvida na tentativa de compreender as transformações ocorridas no sistema pela contribuição da casca de pinheiro, assim como todos os condicionantes operatórios que serão colocados na transposição do sistema em mini-colunas para a escala piloto.

O controlo das amostras foi feito pela determinação de alguns parâmetros que se acharam adequados e conclusivos para o estudo que tinha sido proposto. Foram executadas análises à côr, para analisar a extensão da lixiviação dos taninos da casca de pinheiro, os sólidos suspensos (SS), para verificar o arrastamento dos grânulos de adsorvente pela passagem das amostras e consequente perda de adsorvente da coluna, e finalmente, a carência química de oxigénio (CQO). Este parâmetro é decisivo para a adopção, ou não, de materiais adsorventes naturais.

Foi referido por Yeh *et al.* (1993) que este tipo de materiais contribui para o aumento da carga poluente dos efluentes, sendo este o motivo pela qual na maioria dos estudos efectuados tem sido difícil transpor os bons resultados laboratoriais para sistemas em maior escala. O controlo do CQO no efluente à entrada e à saída permite tirar conclusões relativamente à lixiviação de compostos da casca de pinheiro. Nas amostras recolhidas foi igualmente controlada a concentração de pesticidas e a sua percentagem de remoção imposta pela casca de pinheiro.

A instalação utilizada para estes ensaios está representada na figura 10.11, bem como a descrição do equipamento que dela faz parte. Na coluna de vidro, com 3.99 cm de diâmetro interno, e 70.0 cm de altura, foram colocados 100.00 g de casca de pinheiro, com granulometria entre 125 e 300 μm , tendo um suporte de algodão no fundo e no topo da coluna de adsorvente, para impedir o arraste e manter o sistema estanque. A altura do leito adsorvente era 36.90 cm. Como pré-tratamento da casca de pinheiro, passou-se 1 litro de água, livre de pesticidas, para extrair os seus compostos mais solúveis, e sem deixar secar o adsorvente, iniciou-se a passagem da amostra padrão, com velocidade linear da amostra de 8 cm/min.

Legenda:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 - Reservatório da amostra inicial | 5 - Algodão |
| 2 - Coluna em vidro | 6 - Reservatório da amostra tratada |
| 3 - Casca de pinheiro | 7 - Bomba de vácuo |
| 4 - Válvula de controlo de caudal | 8 - Tubo de teflon |

Figura 10.11. Esquema de montagem para os ensaios em coluna de maiores dimensões.

A circulação de efluente através da coluna é feita por um sistema de vácuo, aplicado por uma bomba, partindo do reservatório inicial, passando à coluna de adsorvente e sendo feita a sua recepção, efluente tratado, num kitasato, convenientemente fechado. Para prevenir a secagem da coluna, no arranque do sistema deixava-se uma coluna de água no topo da casca de pinheiro, havendo sempre água a molhar o adsorvente.

A amostra foi preparada com água de consumo, para onde foram transferidas tomas de uma solução mãe de pesticidas, de forma a obter uma solução com concentração conhecida. As determinações analíticas da CÔR, SS e CQO foram realizadas de acordo com métodos oficiais de análise, seguidos no controlo habitual das descargas de efluentes residuais tratados. Na tabela 10.10. estão apresentados os resultados referentes ao controlo destes

parâmetros. As figuras 10.13, 10.14 e 10.15 representam a variação dos parâmetros controlados.

Tabela 10.9 Valores para os parâmetros determinados na amostra tratada na coluna de maiores dimensões.

Amostra	Côr (U.C.)	SS (mg/L)	CQO (mg/L O ₂)
Inicial	0	0.80	n.e.0
0 - 5 L	220	4.40	132.5
5 - 10 L	85	2.00	n.e.
10 - 15 L	70	0.60	65.0
15 - 20 L	80	2.80	n.e.
20 - 25 L	45	1.75	n.e.
25 - 30 L	41	1.20	32.5
30 - 35 L	60	1.40	n.e.
35 - 40 L	45	0.80	n.e.
40 - 45 L	33	0.80	n.e.
45 - 50 L	15	1.20	25.0

n.e. - não executado.

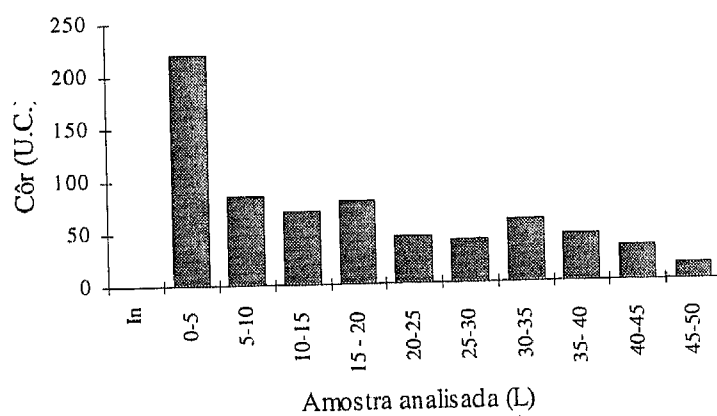


Figura 10.13. Variação de SS nas amostras recolhidas após a passagem da solução de pesticidas na coluna de maiores dimensões de casca de pinheiro.

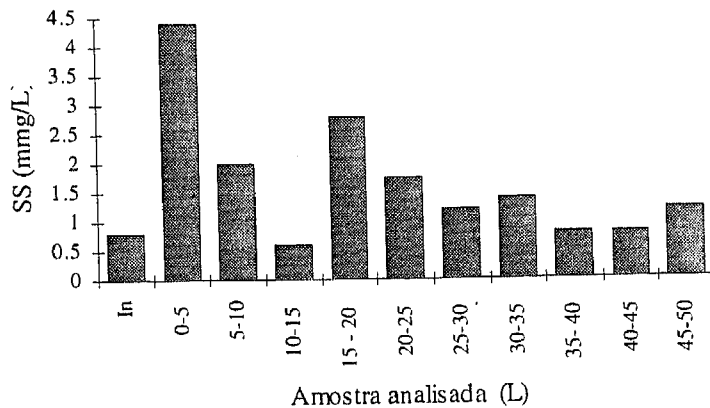


Figura 10.14. Variação de SS nas amostras recolhidas após a passagem da solução de pesticidas na coluna de maiores dimensões de casca de pinheiro.

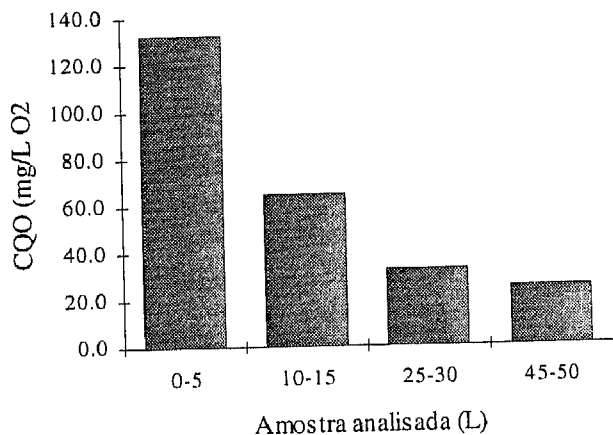


Figura 10.15 Variação de CQO nas amostras referidas após a passagem da solução de pesticidas na coluna de maiores dimensões de casca de pinheiro.

O sistema de adsorção apresentou boa capacidade de reter os compostos organoclorados, em toda a extensão do ensaio (tabela 10.10), não se verificando nenhuma alteração significativa da percentagem de remoção até aos 50 L de efluente tratado. Este comportamento, assim como o facto de nenhum dos parâmetros determinados ultrapassar os limites determinados por lei, evidenciam uma franca possibilidade de extrapolar este sistema para outro de maiores dimensões. O facto de o volume de amostra tratado (50 L) não ter sido suficiente para atingir a saturação, condiciona quaisquer conclusões acerca da

previsão do tempo de vida da coluna. Contudo, os resultados obtidos são altamente favoráveis a um prosseguimento do estudo no futuro.

Tabela 10.10 Percentagem de remoção dos pesticidas nas amostras compostas, quando a solução passa pela coluna de maiores dimensões.

<i>Volume (L)</i>	<i>LIN</i>	<i>HEP</i>	<i>ALD</i>	<i>DDE</i>	<i>DIE</i>	<i>END</i>	<i>DDD</i>	<i>DDT</i>	<i>ENS</i>
0-5	98.58	97.20	100.00	99.65	99.56	98.51	98.58	100.00	99.29
10-15	99.66	96.20	100.00	99.87	100.00	98.60	100.00	100.00	99.48
25-30	73.38	91.99	100.00	98.74	97.58	97.00	93.89	100.00	98.54
45-50	vd	92.88	99.47	96.95	95.00	95.68	93.20	100.00	98.28

vd-valor desprezado;

Em termos práticos, há um conjunto de alterações que poderiam ter sido efectuadas, de forma a permitirem a maior viabilidade do sistema, tais como a alteração da velocidade linear da amostra ou a granulometria do enchimento. Contudo, dado que o período de tempo disponível foi limitado, esta fase final do trabalho pretendeu sómente constituir um estudo preliminar, que terá certamente continuação.

11. CONCLUSÕES

O trabalho realizado decorreu sob duas vertentes distintas, mas complementares. A primeira, à qual foi dedicada uma elevada percentagem do período destinado à execução do trabalho experimental, destinou-se a validar de uma metodologia analítica para a determinação de pesticidas organoclorados em águas. A segunda fase, foi conduzida de forma a averiguar a capacidade da casca de pinheiro para ser introduzida num processo de adsorção de pesticidas organoclorados, em detrimento do carvão activado, sorbente mais frequentemente utilizado.

Recorreu-se à extracção em fase sólida para preparação das amostras a analisar por utilizar reduzidos volumes de solventes orgânicos, tornando-se bastante seguro, eficiente e pouco agressivo para o ambiente. Os parâmetros de validação do método podem-se sintetizar no seguinte: baixos limites de detecção, em média 0.09 mg/L; reprodutibilidade da ordem dos 14%, expressos em coeficiente de variação; rendimento médio da extracção em fase sólida de 72.5%, com reprodutibilidade média de 13.4%, à excepção da Endrina, que não é aceitavelmente extraída por este processo.

O estudo relativo à adsorção de pesticidas utilizando casca de pinheiro iniciou-se partindo do desconhecimento total da resposta do sistema, para os compostos em causa. Estando a considerar a hipótese de funcionamento em contínuo, não foram realizados os tradicionais estudos de modelos de isotérmicas de adsorção, considerando que o mecanismo de adsorção em coluna não seria de equilíbrio.

No estudo preliminar de definição dos parâmetros operatórios concluiu-se que para o enchimento de 500 mg, com granulometria de 125 a 300 μm e velocidade linear da amostra de 8 cm/min, a taxa de remoção era máxima para todos os pesticidas, aproximando-se dos 100%.

A caracterização do modelo, nestas condições operatórias, foi feita através das determinações das curvas de saturação e da variação da percentagem de adsorção em

função da concentração inicial de pesticidas. Os resultados obtidos revelam a excelente capacidade da casca de pinheiro para adsorver pesticidas organoclorados.

Relativamente ao sistema pesticidas organoclorados/casca de pinheiro, verifica-se que há uma grande afinidade entre o adsorbato e o sorbente. Apesar de não terem sido encontrados em bibliografia, dados relativos ao K_{ow} dos pesticidas em questão, a diferença de solubilidade em água e em solventes orgânicos permite concluir que estes compostos têm carácter hidrofóbico muito acentuado. A adsorção de compostos hidrofóbicos é regida pela incompatibilidade que os compostos têm com a água, de acordo com a lei de Lundelius que refere que quanto menos solúvel for uma substância num solvente, melhor ela é adsorvida (Edeline, 1992). Esta tendência também é justificada pelas características do sorbente, no que diz respeito à fracção de carbono orgânico. A análise efectuada permitiu verificar que cerca de 99% da matéria da qual é constituída a casca de pinheiro é eliminada a 600°C, o que permite deduzir um elevado teor de carbono orgânico, que provavelmente equilibrará o aspecto negativo para a adsorção que constitui a baixa área superficial da casca de pinheiro moída.

A aplicação a águas provenientes do sector agrícola e industrial, com elevada carga poluente, permitiu concluir que a taxa de adsorção não é alterada pela presença de compostos que eventualmente fossem retidos pela casca de pinheiro. Por outro lado, a cedência de compostos da casca, potencialmente geradores de poluição no efluente final, não foi confirmada. Ensaio preliminares com uma coluna de maiores dimensões (100 g de casca de pinheiro) conduziram a um ligeiro aumento de cõr, sólidos supensos e CQO, nos primeiros 5 litros de amostra tratada, ficando contudo muito aquém dos limites legais estipulados.

Se por um lado foi possível demonstrar com este trabalho a real viabilidade da utilização da casca de pinheiro alternativamente ao carvão activado, a utilização eficiente de um sistema deste tipo necessita ainda da obtenção de um modelo assente em variáveis operatórias bem definidas

12. BIBLIOGRAFIA

Allen, S.J., Murray, M., Brown, P., Flynn, O., Peat as an adsorbent for Dyestuffs and Metals in Wastewater, *Resources, Conservation and Recycling*, 1994, 11, 25-39.

Almeida, M.F., Brás, I.P., Ribeiro, L.F., Obtenção de Materiais de Construção a Partir de Lamas de Produção de Acetileno, *Anais do 7º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais*, Universidade de Aveiro, 1995.

Apontamentos da disciplina de "Legislação e Administração do Ambiente", Secção de Planeamento do Território e Ambiente, Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Archibald, B.A., Solomon, K.R., Stephenson, G.R., Fluorescent Tracer and Pesticide Penetration Through Selected Protective Clothing, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, 53, 479-485.

Bacaloni, A., Goretti, G., Lagaña, A., Petronio, B.M., Rotatori, Sorption Capacities of Graphitized Carbon Black in Determination of Chlorinate Pesticide Traces in Water, *Anal. Chem.*, 1980, 52, 2033-2036.

Barceló, D., Occurrence, Handling and Chromatographic Determination of Pesticides in Aquatic Environment, *Analyst*, 1991, 116, 681-687.

Beeman, R.W., Matsumura, F., Metabolism of *cis*- and *trans*-Clordane by a Soil Microorganism, *J. Agric. Food. Chem.* 1981, 29, 84-89.

Benoiel, M.J., Caleiro, M.C., Analysis of Organochlorine Pesticides and PCB's in Estuarine Sediments, Water Pollution Research Report 11, Commission of the European Communities.

Benoiel, M.J., Santos, M.C.R., Santana, F., "Pesquisa e Detecção de Compostos Organoclorados em Lagoas da Ilha de S. Miguel - Açores, Congresso de Ambiente em Aveiro.

Brock, T.D., Madigan, M.T., *Biology of Microorganisms*, 1991, Six Edition, Prentice-Hall International Editions, USA.

Bruner, F, Crescentini, g., Mangani, F., Pty, R, Comments on Sorption Capacities of Graphitized Carbon Black in Determination of Chlorinated Pesticide Traces in Water, *Analytical Chemistry*, 1983, 55, 793-795.

Burke, M., Health of a Continent, *Environmental Science & Technology*, 1996, 30, 4, 162A-167A.

Cabras, P., Garau.,Melis, M., Pirisi, F.M., Tuberoso, C.I.G., The Effect of Clarifying Substances on Organosphosphorous Insecticides Residues in Wine, *Journal of Wine Research*, 1995, 6, 201-205.

Castilho, M.C., Ramos, F., Silveira, M.I.N., *Extracção em Fase Sólida - Tipos de Enchimento*, *Química*, 1995, 59,38-45.

Castro, O., Vale, C., *Distribuição de Resíduos de Congénere de PCB e de DDT nos Sedimentos do Estuário de Tejo*.

Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M.J., Chesterikoff, ., Occurrence of Organochlorines (PCBs, pesticides) and Herbicides (Triazines, Phenylureas) in the Atmosphere and in the Fallout from Urban and Rural Stations of the Paris Area, *The Science of the Total Environment*, 1996, 182, 25-37.

Corcia, A.D., Samperi, R., Marcomini, A., Stelluto, S., Graphitized Carbon Vblack Extraction for Monitoring Polar Pesticides in Water, *Anal. Chem.* 1993, 65, 901-912.

Colin, H., Eon, C., Guichon, G., Reversed-Phase Liquid-Solid Chromatography on Modified Carbon Black, *Journal of Chromatography*, 1976, 122, 223-242.

Coupal, B., Lalacette, J.M., *The Treatment of Waste Waters with Peat Moss*, *Water Research*, 1976, 10, 1071-1076.

Crisanto, T., Camazano, M.S., Arienzo, M., Martín, M.J.S., Adsorption and Mobility of Metolachlor in Surface Horizons of Soils with Low Organic Content, *The Science of the Total Environment*, 1995, 166, 69-76.

- Daffonechio, D., Baggi, G., Molinani, G.P., Effects of the Herbicide Molinate on the Metabolic Activities of a Degradative *Streptomyces Griseus* Strain, J. Environm. Sci. Health, 1986, B31(2), 257-268.
- Davies, W.A., Prince, R.G.H., Comparative Feasibilities of Processes for the Destruction of Organochlorines: Base-Catalysed Dechlorination, Sodium Metal, Hydrogen and Electrolytic Reduction Processes.
- Davis, P.E., Cook, L.S.J., Barton, J.L., Tiazine Herbicide Contamination of Tasmanian Streams: Sources, Concentration and Effects on Biota, Aust. J. Mar. Freshwater Res., 1994, 45, 209-226.
- Doucette, J.W., Andren, A.W., Correlations of Octanol/Water Coefficients and Total Molecular Surface Area for Highly Aromatic Compounds, Environ. Scienc. Technol., 1987, 21 821-824.
- Edeline, F., L'epuration Physico-Chimique des Eaux, Lavoisier Tech & Doc, 1992, 2^e edition, Cebedoc Editeur.
- Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., Catálise Heterogénea, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Guerin, T.F., Kimber, S.W.L., Kennedy, I.R., Efficient One-Step Method for the Extraction of Cyclodiene Pesticides from Aqueous Media and the Analysis of Their Metabolites, J. Agric. Food Chem., 1992, 40, 2309-2314.
- Hill, N.P., McIntyre, A.E., Perry, R., Lester, J.N., Behaviour of Chlorophenoxy Herbicides During the Activated Sludge Treatment of Municipal Wastewater, Water Research, 1986, 20, 45-52.
- Hopman, R., Meerkark, M.A., Siegers, W.G., Kruitthof, J.C., The Prediction and Optimization of Pesticide Removal by GAC-Filtration, Water Supply, 1994, 12, Zurich, 197-207.
- Hopman, R., Meerkark, M.A., Siegers, W.G., Kruitthof, J.C., Mini-Column Tests for the Evaluation of Pesticide Removal by Adsorption, Water Supply, 1996, 14, Amsterdam, 49-60.
- Hopman, R., dados não publicados, Natural Waters and Water Technology, European Science Foundation, Greece, Crete, 25-30 October, 1996.

Hutchins, R.A., New Method Simplifies Design of Activated -Carbon Systems, *Chemical Engineering*, 1973, 20, 133-138.

HP 5890A Gas Chromatograph Reference Manual, Volume I, Hewlett Packard.

Junk, G.A., Richard, J.J., Organics in Water: Solid Phase Extraction on a Small Scale, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 451-454.

Junk., G.A., Avery, M.J., Richard, J.J., Interferences in Solid-Phase Extraction Using C-18 Bonded Porous Silica Cartridges, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 1347-1350.

Junk., G.A., Richerd, J.J., Grieser, M.D., Witiak, D., Witiak, J.L., Arguello, M.D., Vick, R., Svec, H.J., Fritz, J.S., Calder, G.V., Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Organic Contaminants, *Journal of Chromatography*, 1974, 99, 745-762.

Kannan, K., Tanabe, S., Ramesh, A., Persistent Organochlorine Residues in Foodstuffs from India and Their Implications on Human Dietary Exposure, *J. Agri. Food Chem.*, 1992, 40, 518-524.

Kannan, K., Tanabe, S., Tatsukawa, Geographical Distribution and Accumulation Features of Organochlorine Residues in Fish in Tropical Asia and Oceania, *Environmental Science & Technology*, 1995, 29, 2673-2683.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, 1979, 13, 241-248.

Kawano, M., Inoue, T., Hidaka, H., Tatsukawa, R., Chlordane Residues in Krill, Fish and Weddell Seal from the Antarctic, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1986, 11, 137-145.

Kimbrough, R.A., Litke, D.W., Pesticides in Streams Draining Agricultural and Urban Areas in Colorado, *Environmental Science & Technology*, 1996, 30, 908-916.

Knaebel, D.B., Federle, T.W., McAvoy, D.C., Vestal, J.R., Effect of Mineral and Organic Soil Constituents on Microbial Mineratization of Oranic Compounds in Natural Soil, *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, Jan, 4500-4508.

Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Goolsby, D.A., Occurrence of Selected Pesticides and their Metabolites in Near-Surface Aquifers of Midwestern United States, *Environmental Science & Technology*, 1996, 30,345-340.

Kulovaara, M., Backlund, P., Corin, N., Light-induced Degradation of DDT in Humic Water, *The Science of Total Environment*, 1955, 170, 185-191.

Lambert, S.M., Functional relationship in soil and chemical structure, *J. Agr. Food Chem.*, 1967, 15, 572-576.

Laszlo J.A., Removing Acid Dyes from Textile Waste Water Using Biomass for Decolorization, *American Dyestuff Reporter*, 1994, Aug, 17-19. (OLGA)

Lei de Bases do Ambiente., Lei nº11/87 de 17 de Abril.

Lopes, J.M.C., Planeamento Experimental e Optimização Experimental, IPP/ISEP, Departamento de Engenharia Química, 1994.

Losada, A., Fernández, N., Díez, M.J., Terán, M.T., Garcia, J.J., Sierra, M., Organochlorine Pesticide Residues in Bovine Milk from León (Spain), *The Science of the Total Environment*, 1996, 181, 133-135.

Lukchis, G.M., Adsorption Systems, Part I: Design by Mass-Transfer-Zone Concept, *Chemical Engineering*, 1973, 11, 111-116.

Maas, R.P., Kueben, D.J., Patch, S.C., Peek, B.T., VandEngelen, D.L., Pesticides in Eastern North Carolina Rural Supply Wells: Land Use Factors and Persistence, *J. Environmental Quality*, 1995, 24, 426-431.

Mañes, J., Picó, Y., Moltó, J.C., Font, G., Solid-Phase Extraction of Pesticides from Water Samples, *Journal of High Resolution Chromatography*, 1990, 13, 843- 845.

Marik A., Tarrejeva U., Utilizing Flyash for Color Removal of Dye Effluents, *American Dyestuff Reporter*, 1994, Oct., 20-27.

Marple, L., Berridge, B., Throop, L., Measurement of the Water-Octanol Partition Coefficient of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, *Environ. Scien. Technol.*, 1986, 20, 397-399.

Marrioom, N.G., Principles of Food Sanitation, 1989.

McCreary, J.J., Snoeyink, V.L., Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances, *Water Research*, 1980, 14, 151-160.

Meer, J.R., Roelfsen, W., Schraa, G., Zehnder, J.B., Degradation of Low Concentrations of Dichlorobenzenes and 1,2,4-Trichlorobenzene by *Pseudomonas* sp. Strain P51 in Nonsterile Soil Columns, *FEMS Microbiology Ecology*, 1987, 45, 333-341.

Metcalf & Eddy, Inc., *Waste Water Engineering - Treatment Disposal and Reuse*, Third Edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, 1991.

Miliadis, G.E., Gas Chromatography Determination of Pesticides in Natural Waters of Greece, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1993, 50, 247-252.

Miller, M.M., Ghodbane, S., Wasik, S.P., Tewari, Y.B., Martire, D.E., Aqueous Solubilities, Octanol/Water Partition Coefficients, and Entropies of Melting of Chlorinated Benzenes and Biphenyls, *J. Chem. Eng. Data*, 1984, 29, 184-190.

Musty, P.R., Nickless, G., Use of Amberlite XAD-4 for Extraction and Recovery of Chlorinated Insecticides and Polychlorinated Biphenyls from Water, *Journal of Chromatography*, 1974, 89, 185-190.

Monteith, H.D., Parker, W.J., Bell, J.P., Melcer, H., Modeling the Fate of Pesticides in Municipal Wastewater Treatment, *Water Environmental Research*, 1995, 67, 964-970.

Nelson, T.P., Blacksmith, J.R., Randall, J.L., Field Evaluation of Volatile Organic Compound Removal Efficiency for Full Scale Carbon Adsorption Systems, *Environmental Process*, 1985, 4, 14-19.

Nyholm, N., Jacobson, B.N., Pedersen, B.M., Poulsen, O., Damborg, A., Schultz, B., Removal of Organic Micropollutants at ppb Levels in Laboratory Activated Sludge Reactors Under Various Operating Conditions: Biodegradation, *Water Research*, 1992, 26, 339-353.

O'Connor D.J., Connolly J.P., The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient, *Water Research*, 1980, 14, 1517-1523.

Patlak, M., Estrogens May Link Pesticides - Breast Cancer, *Environmental Science & Technology*, 1996, 30, 5, 210A-211A.

Pesticidas - Portugal entre os primeiros, *Forum Ambiente*, Abril, 1996.

Pesticidas Organoclorados - Cromatografia em Fase Gasosa, Manual de Métodos - Laboratório /DGQA.

Picó, Y., Viana, E., Font, G., Mañes, J., Determination of Organochlorine Pesticides Content in Human Milk and Infant Formulas Using Solid Phase Extraction and Capillary Gas Chromatography, *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43, 1610-1615.

Poissant, L., Koprivnjak, J., Fate and Atmospheric Concentrations of γ - and δ -Hexachlorocyclohexane in Québec - Canada, *Environmental Science & Technology*, 1996, 30, 845-851.

Poots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J., The Removal of Acid Dye from Effluent Using Natural Adsorbents- I, *Water Research*, 1976, 10, 1061-1066.

Poots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J., The Removal of Acid Dye from Effluent Using Natural Adsorbents- II, *Water Research*, 1976, 10, 1067-1070.

Poole, C.F., Scutt, S.A., *Contemporary practice of chromatography*, Elsevier, 1984.

Pritchard, P.H., Fate of pollutants, *Journal WPCF*, 1988, 60, 983-994.

Rosen, A.A., Middleton, F.M., Chlorinated Insecticides in Surface Waters, *Anal. Chem.*, 1959, 31, 10, 1729-1732.

Rostad, C.E., Pereira, W.E., Ratcliff, S.M., Bonded-Phase Extraction Column Isolation of Organic Compounds in Groundwater at Hazardous Waste Site, *Anal. Chem.* 1984, 56, 2856-2860.

Roux, D.G., Ferreira, D., Hundt, H.K.L., Malan, E., Structure, Stereochemistry and Reactivity of Natural Condensed Tannins as Basis for Their Extended Industrial Application, *Applied Polymer Symposium*, , 1975, 28, 335-353.

- Saleh, F.Y., Lee G.F., Wolf H.W., Selected Organic Pesticides, Occurrence, Transformation, and Removal from Domestic Wastewater, Journal of Water Pollution Control Federation, 1980, 52, 19-28.
- Saleh, F.Y., Lee G.F., Wolf H.W., Selected Organic Pesticides, Behavior and Removal from Domestic Wastewater by Chemical and Physical Processes, Water Research, 1982, 16, 479-488.
- Solomons, T.W.G., Organic Chemistry, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Smith-Grenier, C.C., Adkins, A., Degradation of Diclofop-Methyl by Pure Cultures of Bacteria Isolated from Manitoban Soils, Can. J. Microbiol., 1996, 42, 227-232.
- Smith-Grenier, C.C., Adkins, A., Isolation and Characterization of Soil Microorganisms Capable of Utilizing the Herbicide Diclofop-Methyl as sole Source of Carbon and Energy, Can. J. Microbiol., 1996, 42, 221-226.
- Smith, E.F., Mark Jr., H.B., Chemically Modified Peat as an Economical Means of Water Treatment, Toxicological and Environmental Chemistry Reviews, 1978, 2, 237-256.
- Stenzel, M.H., Merz, W.J., Use of Carbon Adsorption Processes in Groundwater Treatment, Environmental Process, 1989, 8, 257-264.
- Sun, Y., Pignatello, J.J., Chemical Treatment of Pesticides Wastes - Evaluation of Fe(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH, J. Agric. Food Chem., 1992, 40, 322-327.
- Teombly, J., Engineering Enzymes for Better Bioremediation, Environmental Science & Technology, 1995, 29, 560A-564A.
- Tewari, Y.B., Miller, M.M., Wasik, S.P., Martire, D.E., Aqueous Solubility and Octanol/Water Partition Coefficient of Organic Compounds at 25°C, J. Chem. Eng. Data, 27, 451-454.
- The plight of the tussock moth, Environmental Science & Technology, 1974, 8, 506-507.
- Vasconcelos, L.A.T.V.T., Utilização de Casca de Pinheiro na Remoção de Metais Pesados em Águas Contaminadas, Tese de Doutorado, Centro de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1989.

Vázquez, G., Antorrena, G., Parj6, J.C., Studies on the Utilization of *Pinus pinaster* bark - Part 1: Chemical Constituents, Wood Science and Technology, 1987a, 21, 65-74.

Vázquez, G., Antorrena, G., Parj6, J.C., Studies on the Utilization of *Pinus pinaster* bark - Part 2: Kinetics and Yields of Alkaline Extractions, Wood Science and Technology, 1987b, 21, 155-166.

Voice, T.C., Weber, W. J.Jr, Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-I, Water Research, 1983, 17, 1433-1441.

Voice, T.C., Weber, W. J.Jr, Pirbazari, M., Hunt G. E., Ulanoff, D.M., Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-II, Water Research, 1983, 17, 1433-1441.

Waliszewski, S.M., Pard6o, V.T.S., Chantiri, J.N.P., Infanz6n, R.M.R., Rivera, J., Organochlorine Pesticide Residues in Adipose Tissue of Mexicans, The Science of the Total Environment, 1996, 181, 125-131.

Wentz C.A., Hazardous Waste Management, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 2nd edition.

Weber, J.B., Interaction of Organic Pesticides with Particulate Matter, 161st Meeting of the American Chemical Society, Symposium sponsored by the Division of Pesticide Chemistry, Los Angeles, Cal., USA, 1971.

Wolfaardt, G.M., Lawrence, J.R., Robarts, R.D., Caldwell, D.E., Bioaccumulation of the Herbicide Diclofop Extracellular Polymers and its Utilization by a Biofilm Community During Starvation, Applied and Environmental Microbiology, 1995, Jan, 152-158.

Wu, S., Gschwend, P.M., Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Compounds to Natural Sediments and Soils, Environ Scienc. Technol., 1986, 20, 717-725.

Yamaguchi, H., Higuchi, M., Sakata, I., Methods for Preparation of Adsorbent Microspherical Tannin Resin, Journal of Applied Polymer Science, 1992, 45, 1455-1462.

Yamaguchi, H., Higuchi, M., Sakata, Adsorption Mechanism of Heavy-Metal Ion by Microspherical Tannin Resin, Journal of Applied Polymer Science, 1992, 45, 1463-1472.

Yeh, R.Y., Liu, R.L., Chiu, H., Hung, Y., Comparative Study of Adsorption Capacity of Various Adsorbents for Treating Dye Wastewaters, *Intern. J., Environmental Studies*, 1993, 44, 259-284.

Ying, W., Duffy, J.J., Tucker, M.E., Removal of Humic Acid and Toxic Organic Compounds by Iron Precipitation, 1988, 7, 262-269.

Ying, W., Dietz, E.A., Woehr, G.C., Adsorptive Capacities of Activated Carbon for Organic Constituents of Wastewaters, *Environmentl Process*, 1990, 9, 1-9.

Younos, T.M., Weigmann, D.L., Pesticides: a continuing dilema, *Journal Wat. Poll. Cont. Fed.*, 1988, 60, 1199-1205.

Ysacker, P.G.V., Janssen, H.G., Snnijders, H.M., Cramers, C.A., Electron Capture Detection in High Speed Narrow-Bore Capillary Gas Chromatography. Fas andd Sensitive Analysis of PCBs and Pseticides, *J. Chromatography*, 1988, 11, 1359-1369.