

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

**UTILIZAÇÃO DE UM PRODUTO NATURAL (CORTIÇA) COMO ADSORVENTE DE  
PESTICIDAS PIRETRÓIDES EM ÁGUAS.**

Valentina Maria Fernandes Domingues

Mestre em Controlo de Qualidade pela Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

Setembro de 2005

Dissertação realizada sob a supervisão da  
Professora Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos (ISEP)  
e da  
Professora Doutora Maria Arminda Costa Alves (FEUP)



Dedico esta Tese

ao meu marido Filipe  
e aos meus filhos André e Diogo



## AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado contou com o apoio de muitas pessoas, sem menosprezar todas as contribuições, queria agradecer em especial às que considero mais importantes.

Às Professoras Doutoradas Cristina Delerue Matos (orientadora) e Arminda Alves (co-orientadora) a revisão crítica desta Tese e as correcções e sugestões que muito valorizaram este trabalho. Agradeço ainda toda a orientação, disponibilidade e amizade que manifestaram ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Miguel Cabral pela sua ajuda imprescindível como ponte de ligação entre o mundo empresarial e a investigação.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, pelas facilidades concedidas para que este trabalho se pudesse realizar.

A todos os elementos do GRAQ que me ajudaram e incentivaram.

A todos os colegas do ISEP que manifestaram interesse pelo meu trabalho e me apoiaram.

À Dra Isabel Amaral do INEB pela ajuda na avaliação de energia livre de superfície da cortiça.

A todos os alunos do ISEP ou de outras Escolas ao abrigo do programa Erasmus que contribuíram para este trabalho, especialmente com as injeções por turnos.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra (fornecendo ideias e/ou criticando) foram ajudando nas discussões ao longo destes anos.

E, finalmente, o apoio mais importante da minha Família.

Agradeço a todas as entidades a seguir destacadas:

PROGRAMA PRODEP que permitiu que a autora beneficiasse de dispensa de serviço docente no Instituto Superior de Engenharia do Porto.

AMORIM & IRMÃOS S.A., através do projecto financiado por esta empresa “ Interferência de compostos vestigiais (pesticidas) em rolhas”.

GRAQ (Grupo de Reacção e Análises Químicas) do Instituto Superior de Engenharia do Porto, em cujas instalações e equipamentos decorreram a maioria das actividades experimentais descritas neste estudo.

LEPÆ (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto onde decorreu os ensaios efectuados de porosimetria de mercúrio.

## RESUMO

A actividade da indústria corticeira em Portugal, gera anualmente grandes quantidades de resíduos. Apesar do esforço de redução e reciclagem existe ainda um enorme potencial de valorização destes materiais, por explorar. O desenvolvimento de estratégias para tratamento de efluentes contaminados têm assumido uma importância crescente no domínio da Química Ambiental. Por outro lado, a investigação da remoção de pesticidas piretróides assume uma importância crucial, dada a dispersão destes compostos no meio ambiente, os níveis de contaminação de solos e efluentes e o seu crescente consumo em aplicações domésticas, industriais, agrícolas, veterinárias e farmacêuticas. O objectivo deste trabalho é avaliar a potencial valorização dos resíduos da indústria corticeira, utilizando-os como adsorventes (alternativos) para remoção de piretróides de efluentes contaminados.

Este trabalho iniciou-se com a caracterização de parâmetros físicos e químicos da cortiça (número de iodo, teor de carbono orgânico, teor de azoto total, energia de superfície, área superficial, teor de humidade e pH de carga nula) que influenciam o processo de adsorção. Demonstrou-se que a área superficial dos granulados de cortiça está inversamente correlacionada com o diâmetro do grânulo, enquanto que o teor de humidade aumenta com o tamanho do grânulo. O valor de energia livre obtida para a cortiça foi de 20,29 mN/m. O teor de azoto obtido foi de 0,38 % (m/m) e o teor de carbono foi de 68 % (m/m).

A fase seguinte deste trabalho foi o desenvolvimento e validação de uma técnica analítica capaz de avaliar o teor de piretróides em águas, nomeadamente bifentrina, fenpropatrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina,  $\alpha$ -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina. Recorreu-se à extracção em fase sólida (SPE), com discos, como pré-tratamento das amostras e à cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura electrónica para concentrações que variaram entre 0,10  $\mu\text{g/L}$  a 5,0  $\mu\text{g/L}$ . Os limites de detecção variaram entre  $4,7 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g/L}$  para a  $\lambda$ -cialotrina e  $12 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g/L}$  para a permetrina. De forma a rentabilizar a rotina laboratorial foi também estudada a possibilidade de reutilização dos discos de SPE, considerando-se viável até quatro utilizações.

## RESUMO

Uma vez caracterizados os parâmetros físicos e químicos e validado o método analítico para a determinação dos piretróides procedeu-se ao estudo da adsorção dos piretróides à cortiça determinando as isotérmicas de adsorção a 25 °C com granulados de cortiça com diâmetros distintos  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm, num sistema em monocomponente com bifentrina ou com  $\alpha$ -cipermetrina. A eficácia adsorptiva da cortiça nestas condições foi comparada com a do granulado de carvão activado (adsorvente universal) através da realização de um estudo idêntico. Aplicaram-se os modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais. Nos sistemas estudados, verifica-se que a capacidade de adsorção correspondente à formação da monocamada diminui com o aumento da granulometria.

Foram realizados ensaios de dessorção para granulados de cortiça de  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm que mostraram a possibilidade de reutilização deste material. Foi observada histerese no granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm no tempo de equilíbrio estabelecido.

De forma a estudar a capacidade adsorptiva da cortiça numa situação mais complexa determinaram-se também as isotérmicas de adsorção a 25 °C com granulados de cortiça  $6 < d < 8$  mm e  $3 < d < 4$  mm num sistema multicomponente com sete piretróides em simultâneo: bifentrina, fenpropatrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina,  $\alpha$ -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina. Também nestes sistemas verificou-se que a capacidade de adsorção correspondente à formação da monocamada diminui com o aumento da granulometria. Não se verificou diminuição nos níveis de adsorção da bifentrina e da  $\alpha$ -cipermetrina comparativamente ao sistema monocomponente o que mostra a ausência de efeito competitivo.

O estudo foi concluído com a realização de ensaios em colunas de leito fixo, sistema utilizado no tratamento de efluentes, usando o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm e uma solução com bifentrina. A eficácia adsorptiva da cortiça em coluna de leito fixo foi comparada com a do granulado de carvão activado através da realização de um estudo idêntico. Pode concluir-se que, para os volumes analisados tanto a pH 4 como a pH 7 o granulado de cortiça é mais eficiente do que o granulado de carvão activado.

A importância deste trabalho reside na clara demonstração do potencial de utilização da cortiça como adsorvente para tratamento de águas contaminadas com pesticidas piretróides. Os resíduos de cortiça apresentam vantagens em relação ao granulado de carvão activado, vulgarmente utilizado na remoção de pesticidas, em termos de eficácia de remoção e de custo constituindo-se uma alternativa que abre perspectivas futuras de elevado interesse económico (valorização deste material) e de significativo impacto ambiental.

## ABSTRACT

The Portuguese cork industry produces every year large amounts of residues. Despite the efforts to reduce and recycle those residues, there is still a big potential for valuation of these materials. The development of strategies for the treatment of contaminated effluents has been gaining a growing significance in the field of Environmental Chemistry. The investigation of pyrethroid pesticides removal has acquired a crucial value due to the dispersion of these chemical compounds in the environment, the levels of soils and effluents contamination and their increasing consumption at domestic, industrial, agricultural, veterinarian and pharmaceutical levels. The goal of this work is to evaluate the potential valorisation of cork industry residues, by using them as adsorbents for the removal of pyrethroids in contaminated effluents.

This work begun with the characterization of the cork's physical and chemical parameters (number of iodine, organic carbon content, total nitrogen content, surface energy, surface area, humidity and neutral pH), that influence the process of adsorption. It was demonstrated that the cork's granules' surface area is inversely related to the granule's diameter, while the level of humidity increases with the size of the granule. The cork free energy was 20.29 mN/m, while the carbon and nitrogen contents were respectively 0.38 % (m/m) and 68 % (m/m).

The following phase of this work was the development and validation of an analytical technique able to evaluate the pyrethroids' contents in waters, namely bifenthrin, fenpropathrin,  $\lambda$ -cyalothrin, permethrin,  $\alpha$ -cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin. The samples were pre-treated with solid phase extraction (SPE) disks and analysed by gas chromatography with electron capture detector for concentrations between 0.10  $\mu\text{g/L}$  and 5.0  $\mu\text{g/L}$ . The limits of detection achieved were  $4.7 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$  for  $\lambda$ -cialotrina and  $12 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$  for permethrin. In order to make the working routine more efficient it was also studied a possible reutilization of the disks of SPE up to four utilizations.

Once the cork parameters were characterized and the analytical method for pyrethroids determination validated, the studies of pyrethroids adsorption to cork proceeded, determining the isotherms of absorption at 25 °C for cork granules with different diameters  $1 < d < 2 \text{ mm}$  and  $3 < d < 4 \text{ mm}$ , in a monocomponent system with bifenthrin or with  $\alpha$ -cypermetrin. The absorption efficiency of cork was further compared to the adsorption

## ABSTRACT

efficiency of granulated activated carbon (universal adsorbent) in a similar study. The Langmuir and Freundlich models have been applied to experimental data. In the studied systems, it was verified a reduced capacity of adsorption equivalent to the monolayer formation with the increase of granule size.

The desorption experiments in cork granule of  $1 < d < 2$  mm and  $3 < d < 4$  mm revealed a possible reutilization of the cork granules. Hysteresis has been shown in cork granule  $3 < d < 4$  mm at equilibrium time.

In order to study the cork's absorption capacity in a more complex situation the equilibrium isotherms have also been determined at 25 °C with cork granule of  $6 < d < 8$  mm and  $3 < d < 4$  mm in a multicomponent systems with seven pyrethroids simultaneous: bifenthrin, fenprothrin,  $\lambda$ -cyalothrin, permethrin,  $\alpha$ -cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin. In these systems it has also been shown that the adsorption capacity equivalent to monolayer formation decreases with the size of the granule. The adsorption of bifenthrin and  $\alpha$ -cypermethrin, in multicomponent system was not decreased comparatively to monocomponent system, which shows no competition phenomena.

Finally, adsorption studies with cork granules of  $1 < d < 2$  mm and with a bifenthrin solution, were also performed in a fixed bed column, a system that is generally used in the treatment of effluents. The cork's absorption efficiency in a fixed bed column was compared with the granulated activated carbon through a similar study. It can be concluded from the analysed volumes either at pH 4 or with pH 7, that cork granule is more efficient than granulated activated carbon.

The relevance of this work arises from the plain demonstration of the great potential of cork as an absorbent for the treatment of contaminated waters with pyrethroid pesticides. The cork's residues have advantages in comparison to the generally used granulated activated carbon, in terms of efficiency of removal and costs, being an alternative that opens future perspectives of high economic interest (valorisation of this material) and of significant environmental impact.

## RESUME

L'activité de l'industrie du liège au Portugal apporte une grande quantité de résidus. Malgré l'effort de réduction et recyclage il existe encore un grand potentiel pour la valorisation de ces matériaux à explorer. Le développement de stratégies pour le traitement d'effluents souillés a assumé une importance croissante dans le domaine de la Chimie Environnemental. Par ailleurs, l'investigation de la remotion de pesticides pyréthrinoides assume une importance cruciale due à la dispersion de ces composés dans l'environnement, aux niveaux de la contamination des sols et des effluents et aussi à la consommation chaque fois plus élevée en applications domestiques, industrielles, agricoles, vétérinaires et pharmaceutiques. L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel de valorisation des résidus industriels du liège en les utilisant comme adsorbants pour la remotion des pyréthrinoides des effluents contaminés.

Ce travail a commencé par la caractérisation des paramètres physiques et chimiques du liège (numéro d'iode, contenu en charbon organique, le contenu en nitrogène total, l'énergie de surface, l'aire de surface, contenu en humidité et le pH de charge zéro) qui influencent le processus d'adsorption. On a montré que l'aire de superficie des granules de liège se varie inversement avec le diamètre du granule. Par contre, le teneur en humidité augmente avec la taille du granule. La valeur d'énergie libre obtenue pour le liège a été de 29,29 mN/m, pour le contenu en nitrogène 0,38 % (m/m) et pour le contenu en charbon 68 % (m/m).

Le stage suivant été le développement et validation d'une technique analytique capable d'évaluer le contenu de pyréthrinoides dans l'eau, notamment la bifenthrine, la fenpropathrine, la  $\lambda$ -cyhalothrine, la permethrine, la  $\alpha$ -cipermethrine, la fenvalérate et la deltaméthrine. On a fait l'extraction en phase solide (SPE), avec des disques, comme prétraitement des échantillons, et on a utilisé la chromatographie gazeuse associé a un détecteur de capture électronique pour la détermination analytique. Les concentrations évaluées ont variés entre 0,10  $\mu\text{g/L}$  et 5,0  $\mu\text{g/L}$ . Les limites de détection ont été  $4,7 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g/L}$  pour  $\lambda$ -cyhalothrin et  $12 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g/L}$  pour la permethrine. Pour rentabiliser la routine laboratorial, on a étudié aussi la possibilité de re-utilisation des disques de SPE, et on a considéré viable son utilisation jusqu'à quatre fois.

## RÉSUMÉ

Après avoir caractérisé les paramètres physiques et chimiques et avoir validé la méthode analytique pour la détermination des pyréthrinoides, on a procédé à l'étude d'adsorption des pyréthrinoides au liège déterminant les isothermes d'adsorption à 25 °C avec des granulés de liège de différentes diamètres  $1 < d < 2$  mm et  $3 < d < 4$  mm, dans un système mono component ayant la bifenthrine ou la  $\alpha$ -cipermethrine. L'efficace d'adsorption du liège dans ces conditions a été comparée avec celle de charbon activé (l'adsorbant universel) à travers la réalisation d'une étude identique. On a appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich aux résultats expérimentaux. Dans les systèmes étudiés, il se vérifie que la capacité d'adsorption correspondant à la formation de monocouche diminue avec l'augmentation de la granulométrie.

Les essais de désorption réalisés avec des granules de liège  $1 < d < 2$  mm et  $3 < d < 4$  mm ont révélés la possibilité de réutilisation de ce matériel. On a aussi observée de l'hystérèse dans le granule  $3 < d < 4$  mm dans le temps d'équilibre établi.

Pour étudier la capacité d'adsorption du liège dans une situation plus complexe, les isothermes d'adsorption ont été déterminées à 25 °C avec des granules de liège  $6 < d < 8$  mm et  $3 < d < 4$  mm dans un système multi component avec sept pyréthrinoides simultanément: bifenthrine, fenpropathrine,  $\lambda$ -cyhalothrine, permethrine,  $\alpha$ -cipermethrine, fenvalérate et deltaméthrine. Dans ces systèmes, on a aussi vérifié que la capacité d'adsorption correspondant à la formation de la monocouche diminue avec l'augmentation de la taille des granules. On n'a pas observé une diminution de l'adsorption due à la compétition entre les deux pyréthrinoides comparativement au système en mono component.

L'étude a été finalisée avec la réalisation d'essais en colonne de lit fixe, un système utilisé dans le traitement d'effluents, utilisant des particules de liège  $1 < d < 2$  mm et une solution de bifenthrine. L'efficace d'adsorption en colonne de lit fixe a été comparée avec celle du charbon activé granulaire à travers la réalisation d'une étude identique. On a pus conclure que pour les volumes analysés à pH 4 et pH 7, le granule de liège est plus efficient que le charbon activé granulaire.

L'importance de ce travaille réside dans la claire démonstration du potentiel d'utilisation du liège comme adsorbent pour le traitement d'eaux contaminées avec des pesticides pyréthrinoides. Les résidus de liège ont plus d'avantages en relation au charbon activé granulaire, utilisé habituellement pour enlever les pesticides, en efficace de remotion et coûts constituant une alternative qui ouvre des perspectives futures d'élevé intérêt économique (valorisation de ce matériel) et de significatif impacte environnemental.

# ÍNDICE

<b>Resumo</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumé</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de abreviaturas</b> .....	<b>xi</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Lista de tabelas</b> .....	<b>xvii</b>
<b>Prefácio</b> .....	<b>xixi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 PESTICIDAS</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Classificação de pesticidas .....	2
1.1.2 Impacto ambiental dos pesticidas .....	3
1.1.3 Métodos de remoção de pesticidas em efluentes .....	6
1.1.3.1 Remoção por adsorção .....	7
1.1.3.1.1 Modelos de equilíbrio .....	9
1.1.3.1.2 Adsorção com materiais alternativos .....	12
1.1.3.1.3 Biossorção .....	12
1.1.3.2 Outros métodos de remoção .....	13
1.1.3.2.1 Remoção biológica .....	14
1.1.3.2.2 Remoção fotoquímica .....	14
1.1.3.2.3 Remoção por ozonização e outros processos avançados de oxidação .....	14
1.1.3.2.4 Remoção por nanofiltração .....	17
<b>1.2 PESTICIDAS PIRETRÓIDES</b> .....	<b>18</b>
1.2.1 Origem .....	18
1.2.2 Caracterização física e química .....	21
1.2.3 Aplicação .....	23
1.2.3.1 Impacto a nível ambiental .....	27
1.2.4 Mecanismos de actuação e metabolização .....	27
1.2.5 Toxicidade em mamíferos .....	29
1.2.5.1 Toxicidade aguda .....	31

1.2.5.2	Toxicidade crónica e sub-crónica.....	31
1.2.5.3	Potencial de mutagénese e carcinogénese .....	32
1.2.5.4	Interferência hormonal.....	32
1.2.6	Análise de piretróides em águas .....	34
1.2.6.1	Métodos de extracção .....	34
1.2.6.1.1	Extracção líquido-líquido.....	35
1.2.6.1.2	Extracção em fase sólida.....	35
1.2.6.1.3	Microextracção em fase sólida.....	37
1.2.6.1.4	Extracção sorptiva em barra de agitação.....	38
1.2.6.2	Métodos cromatográficos .....	45
1.2.6.2.1	Cromatografia gasosa.....	45
1.2.6.2.2	Cromatografia líquida.....	50
1.2.6.3	Métodos imunoenzimáticos .....	53
1.2.6.4	Outros métodos de análise.....	57
1.2.7	Remoção de piretróides em efluentes aquosos .....	58
1.2.7.1	Remoção por adsorção .....	58
1.2.7.2	Remoção por floculação de poluentes adjacentes .....	58
1.2.7.3	Remoção biológica .....	59
1.2.7.4	Remoção fotoquímica.....	60
<b>1.3</b>	<b>CORTIÇA.....</b>	<b>61</b>
1.3.1	Estrutura e origem da cortiça.....	61
1.3.2	Composição química da cortiça.....	63
1.3.3	Importância económica da cortiça .....	64
<b>2</b>	<b>ENQUADRAMENTO DO TRABALHO E OBJECTIVOS.....</b>	<b>67</b>
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>69</b>
<b>3.1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>3.2</b>	<b>REAGENTES E CONSUMÍVEIS .....</b>	<b>69</b>
<b>3.3</b>	<b>PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES .....</b>	<b>70</b>
<b>3.4</b>	<b>EQUIPAMENTO .....</b>	<b>71</b>
<b>3.5</b>	<b>AMOSTRAS E SUA PREPARAÇÃO .....</b>	<b>71</b>
<b>3.6</b>	<b>METODOLOGIA ANALÍTICA PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CORTIÇA .....</b>	<b>72</b>
3.6.1	Determinação do número de iodo .....	72
3.6.2	Determinação da área superficial e outras características físicas .....	73
3.6.3	Determinação do teor de carbono orgânico .....	73
3.6.4	Determinação do teor de azoto total .....	74
3.6.5	Determinação do teor de humidade .....	74
3.6.6	Determinação de pH de carga nula.....	75
3.6.7	Determinação da energia livre de superfície .....	75
<b>3.7</b>	<b>METODOLOGIA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE PIRETRÓIDES.....</b>	<b>76</b>
3.7.1	Análise por cromatografia gasosa com detector de captura electrónica .....	76
3.7.2	Extracção em fase sólida.....	77

3.7.3	Extracção líquido-líquido .....	78
<b>3.8</b>	<b>ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>79</b>
3.8.1	Em adsorvedor fechado .....	79
3.8.1.1	Ensaio de cinética de adsorção .....	80
3.8.1.2	Ensaio de equilíbrio de adsorção .....	80
3.8.1.3	Ensaio de dessorção .....	80
3.8.2	Em coluna de leito fixo .....	81
<b>3.9</b>	<b>VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA .....</b>	<b>84</b>
<b>3.10</b>	<b>METODOLOGIA DE ANÁLISE ESTATÍSTICA .....</b>	<b>85</b>
<b>3.11</b>	<b>TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS E MEDIDAS PREVENTIVAS.....</b>	<b>85</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>87</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA CORTIÇA .....</b>	<b>87</b>
4.1.1	Caracterização física da cortiça .....	87
4.1.1.1	Número de iodo.....	88
4.1.1.2	Área superficial e outros parâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio ..	89
4.1.1.3	Energia livre de superfície.....	91
4.1.2	Caracterização química da cortiça .....	95
4.1.2.1	Teor de carbono orgânico .....	95
4.1.2.2	Teor de azoto .....	97
4.1.2.3	Teor de humidade .....	98
4.1.2.4	pH de carga nula.....	99
4.1.3	Conclusões.....	100
<b>4.2</b>	<b>OPTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE PIRETRÓIDES POR GC-ECD E DA METODOLOGIA DE EXTRACÇÃO DE PIRETRÓIDES POR SPE .....</b>	<b>101</b>
4.2.1	Análise cromatográfica.....	101
4.2.2	Optimização e validação da metodologia de extracção de piretróides por SPE	105
4.2.2.1	Determinação do volume de ruptura.....	105
4.2.2.2	Avaliação da reutilização dos discos de SPE .....	106
4.2.2.3	Validação do método de extracção.....	111
4.2.2.4	Conclusões.....	115
<b>4.3</b>	<b>AVALIAÇÃO DE SORÇÃO EM ADSORVEDOR FECHADO .....</b>	<b>116</b>
4.3.1	Tempos de equilíbrio .....	116
4.3.2	Isotérmicas de adsorção em monocomponente .....	120
4.3.2.1	Adsorção em monocomponente da $\alpha$ -cipermetrina .....	120
4.3.2.1.1	Estudo do efeito da granulometria da cortiça na adsorção de $\alpha$ -cipermetrina .....	120
4.3.2.1.2	Comparação com carvão activado .....	122
4.3.2.2	Adsorção em monocomponente da bifentrina .....	126
4.3.2.2.1	Estudo do efeito da granulometria da cortiça na adsorção de bifentrina .....	126
4.3.2.2.2	Comparação com o carvão activado .....	127

## ÍNDICE

4.3.2.3	Balanços de adsorção e dessorção da bifentrina em granulados de cortiça	130
4.3.3	Isotérmicas de adsorção multicomponente de sete piretróides em granulados de cortiça.....	136
4.3.4	Conclusões .....	146
<b>4.4</b>	<b>ADSORÇÃO DE BIFENTRINA EM COLUNA DE LEITO FIXO.....</b>	<b>148</b>
4.4.1	Coluna de leito fixo com granulado de cortiça.....	148
4.4.1.1	Coluna de leito fixo com granulado de cortiça e efluente com pH 4.....	149
4.4.1.2	Coluna de leito fixo com granulado de cortiça e efluente com pH 7.....	150
4.4.2	Coluna de leito fixo com GAC.....	152
4.4.2.1	Coluna de leito fixo com GAC e efluente a pH 4.....	152
4.4.2.2	Coluna de leito fixo com GAC e efluente a pH 7.....	153
4.4.3	Análise comparativa .....	154
4.4.4	Conclusões .....	157
<b>5</b>	<b>Conclusões gerais, impacto do estudo e perspectivas futuras.....</b>	<b>159</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>163</b>
	<b>ANEXO .....</b>	<b>192</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

a. c. - antes de Cristo  
AC - Carvão activado  
BET - Brunauer-Emmet-Teller  
d - Diâmetro  
*et al* - e colaboradores  
DAD - Detector de matriz de díodos  
DDT - Dicloro-Dibifenil-Tricloroetano  
ELISA- *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*  
EPA - *Environmental Protection Agency*  
GABA - Ácido  $\gamma$ -aminobutírico  
GAC - Carvão activado granulado  
GC - Cromatografia gasosa  
h - Horas  
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*  
LC - Cromatografia líquida  
LD - Dessorção líquida  
LLE - Extracção líquido-líquido  
LOD - Limites de detecção  
min - Minutos  
MS - Espectroscopia de massa  
OMS - Organização Mundial de Saúde  
PAC - Carvão activado em pó  
PDMS - Polidimetilsiloxano  
 $\text{pH}_{\text{PZC}}$  - Valor de pH ao qual o adsorvente tem carga nula  
SBSE - Extracção sorptiva em barra de agitação  
SPE - Extracção em fase sólida  
SPME - Microextracção em fase sólida  
TCD - Detector de condutividade térmica  
UE - União Europeia  
UV - Ultra Violeta  
 $V_r$  - Volume de ruptura  
 $\mu\text{LLE}$  - Microextracção líquido-líquido



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Quantidade de pesticidas mais utilizados nos EUA em 1998 .....	3
<b>Figura 1.2</b> Pesticidas consumidos em Portugal como produtos fitofarmacêuticos vendidos durante 2000.....	4
<b>Figura 1.3</b> Modelos das isotérmicas de Freundlich com $n > 1$ e $n < 1$ , de Langmuir e linear .....	11
<b>Figura 1.4</b> Estruturas químicas dos compostos activos do piretro; piretrina I, piretrina II, cinerina I, cinerina II, jasmolina I e jasmolina II .....	19
<b>Figura 1.5</b> Estrutura química de um piretróide de 2ª geração, a bioaletrina.....	19
<b>Figura 1.6</b> Efeitos dos piretróides na excitabilidade neuronal. Este esquema mostra os efeitos dos piretróides num canal de sódio, na corrente de sódio em toda a célula e ainda a sua acção nos potenciais celulares. Numa situação normal para limitar a entrada de sódio e a despolarização, os canais de sódio ficam inactivos e têm de entrar num estado de repouso antes de abrir. Numa situação com piretróides estes inibem a função dos canais de sódio atrasando a sua inactivação e permitindo o fluxo de sódio. A corrente de sódio percorre toda a célula levando a uma despolarização .....	29
<b>Figura 1.7</b> Representação esquemática dos constituintes de uma barra de agitação usada na SBSE (a) e durante o processo de extracção (b) .....	38
<b>Figura 1.8</b> Esquema representativo de um ensaio ELISA para a determinação de piretróides em águas.....	54
<b>Figura 1.9</b> a) Desenho realizado por Robert Hook na observação de cortes de cortiça ao microscópio em 1664 e b) fotografia obtida através de microscópio confocal demonstrando a estrutura tridimensional de cortiça .....	62
<b>Figura 1.10</b> Fotografia de cortiça obtida através de um microscópio electrónico de varrimento .....	62
<b>Figura 1.11</b> Produção mundial de cortiça no ano 2002 .....	65
<b>Figura 1.12</b> Área ocupada por montados, em termos mundiais, no ano 2002 .....	65
<b>Figura 3.1</b> Programação de temperatura utilizada na separação dos sete piretróides.....	76
<b>Figura 3.2</b> Fotografia do sistema de filtração utilizado com os discos C18 .....	78

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.3</b> Fotografia do adsorvedor fechado utilizado nos ensaios de sorpção .....	79
<b>Figura 3.4</b> Fotografia da instalação dos ensaios em coluna.....	81
<b>Figura 3.5</b> Pormenor da coluna de leito fixo com lã de vidro a aprisionar o granulado de cortiça .....	82
<b>Figura 3.6</b> Esquema da instalação com coluna: (1) frasco de âmbar com a solução de bifentrina; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de vidro; (4) fragmento de lã de vidro; (5) placa porosa que faz parte da própria coluna de vidro; (6) kitasato; (7) balão volumétrico e (8) bomba de vácuo .....	83
<b>Figura 4.1</b> Gota de um líquido na superfície de um sólido.....	91
<b>Figura 4.2</b> Esquema provável da estrutura da suberina, o constituinte maioritário da cortiça .....	96
<b>Figura 4.3</b> Estrutura da celulose .....	97
<b>Figura 4.4</b> Determinação dos valores de $pH_{PZC}$ de granulado de cortiça $0,5 < d < 1$ mm. A linha a tracejado representa os valores de pH de carga nula ( $pH_{inicial}=pH_{final}$ ). A linha a cheio representa a correlação obtida entre o pH inicial e final para o granulado de cortiça.....	99
<b>Figura 4.5</b> Cromatograma obtido por GC-ECD (nas condições operatórias descritas em 3.7.1) de uma solução padrão de pesticidas com uma concentração de 200 $\mu\text{g/L}$ em cada piretróide: bifentrina, 1; fenpropatrina, 2; $\lambda$ -cialotrina, 3; permetrina ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ), 4; $\alpha$ -cipermetrina, 5; fenvalerato ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ), 6; deltametrina, 7; PI, padrão interno, usado inicialmente no trabalho .....	102
<b>Figura 4.6</b> Determinação experimental do volume de ruptura dos discos C-18 para o piretróide $\lambda$ -cialotrina.....	106
<b>Figura 4.7</b> Recuperações da deltametrina em função de quatro concentrações 5 $\mu\text{g/L}$ , 20 $\mu\text{g/L}$ , 50 $\mu\text{g/L}$ e 100 $\mu\text{g/L}$ com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 9 % de etanol .....	107
<b>Figura 4.8</b> Recuperações da deltametrina em função de duas concentrações 5 $\mu\text{g/L}$ e 100 $\mu\text{g/L}$ , da percentagem de etanol (9 % e 12 %) e de metanol (5 %) e de utilizações de cada disco /1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■) .....	109
<b>Figura 4.9</b> Cinética da adsorção de piretróides aos granulados de cortiça $3 < d < 4$ mm e $6 < d < 8$ mm.....	117
<b>Figura 4.10</b> Cinética de adsorção de bifentrina (a) e $\alpha$ -cipermetrina (b) em GAC e granulados de cortiça $6 < d < 8$ mm e $3 < d < 4$ mm .....	119
<b>Figura 4.11</b> Cromatogramas dos extractos obtidos a partir de 200 mL de uma solução com concentração inicial de 30 $\mu\text{g/L}$ em $\alpha$ -cipermetrina em agitação 24 horas, com granulado de cortiça $3 < d < 4$ mm (-) e sem granulado de cortiça (-).....	121
<b>Figura 4.12</b> Isotérmicas de adsorção a 25 °C do piretróide $\alpha$ -cipermetrina em granulado de cortiça $1 < d < 2$ mm (■) e granulado $3 < d < 4$ mm (◆). As linhas contínuas são os ajustes do modelo de Langmuir e a tracejado são os ajustes do modelo de Freundlich aos dados experimentais.....	122

<b>Figura 4.13</b> Isotérmicas de adsorção a 25 °C do pesticida $\alpha$ -cipermetrina em granulado de cortiça 1 < d < 2 mm (■) e 3 < d < 4 mm (◆) e GAC (●), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais .....	123
<b>Figura 4.14</b> Cromatogramas dos extractos obtidos a partir de 200 mL de soluções com concentração inicial de 40 µg/L em bifentrina mantidas em agitação 24 horas, com granulado de cortiça 1 < d < 2 mm (←) e sem granulado de cortiça (→) e após extracção por SPE.....	126
<b>Figura 4.15</b> Isotérmicas de adsorção a 25 °C da bifentrina em granulados de cortiça 1 < d < 2 mm (■) e 3 < d < 4 mm (◆). As linhas contínuas são os ajustes ao modelo de Langmuir e as linhas a tracejado são os ajustes ao modelo de Freundlich aos dados experimentais .....	127
<b>Figura 4.16</b> Isotérmicas de adsorção a 25°C do pesticida bifentrina em granulado de cortiça 1 < d < 2 mm (■) e 3 < d < 4 mm (◆) e GAC (●), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais.....	128
<b>Figura 4.17</b> Pontos experimentais das isotérmicas de adsorção (■) e dessorção (□) da bifentrina em granulado de cortiça 1 < d < 2 mm .....	133
<b>Figura 4.18</b> Pontos experimentais das isotérmicas de adsorção (◆) e dessorção (◇) a 25 °C da bifentrina em granulado de cortiça 3 < d < 4 mm.....	133
<b>Figura 4.19</b> Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da bifentrina nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais.....	137
<b>Figura 4.20</b> Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da fenpropatrina nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais .....	137
<b>Figura 4.21</b> Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da $\lambda$ -cialotrina nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais.....	138
<b>Figura 4.22</b> Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da <i>cis</i> -permetrina nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais .....	138
<b>Figura 4.23</b> Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da <i>trans</i> -permetrina nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais ....	139
<b>Figura 4.24</b> Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C do $\alpha$ -cipermetrina nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais .....	139
<b>Figura 4.25</b> Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C do <i>cis</i> -fenvalerato nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais .....	140

LISTA DE FIGURAS

**Figura 4.26** Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C do *trans*-fenvalerato nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais. .... 140

**Figura 4.27** Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da deltametrina nos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm (◆) e 6 < d < 8 mm (X), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (– –) aos dados experimentais. .... 141

**Figura 4.28** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de granulado de cortiça 1 < d < 2 mm e bifentrina, a pH 4 ..... 150

**Figura 4.29** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de granulado de cortiça/bifentrina a pH 7 ..... 151

**Figura 4.30** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de carvão activado e bifentrina em solução a pH 4 ..... 153

**Figura 4.31** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de carvão activado e bifentrina em solução a pH 7 ..... 154

**Figura 4.32** Adsorção em colunas de leito fixo de GAC (—) e granulado de cortiça (—) de soluções aquosas de bifentrina, a pH 4. .... 155

**Figura 4.33** Adsorção em colunas de leito fixo de GAC e granulado de cortiça (1 < d < 2 mm) de soluções aquosas de bifentrina, a pH=7 ..... 156

**Figura 4.34** Representação simultânea da adsorção de bifentrina em coluna de leito fixo a pH 4 (—) e a pH 7 (—)..... 157

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> Características dos processos de adsorção. ....	8
<b>Tabela 1.2</b> Processos de oxidação mais utilizados para degradação de pesticidas em águas. ....	16
<b>Tabela 1.3</b> Lista de piretróides manufacturados até 1997. ....	20
<b>Tabela 1.4</b> Estruturas químicas dos piretróides seleccionados para este trabalho. ....	22
<b>Tabela 1.5</b> Parâmetros físico-químicos de alguns piretróides. ....	24
<b>Tabela 1.6</b> Piretróides autorizados em Portugal como produtos fitofarmacêuticos, com recomendação de utilização e respectivos intervalos de segurança. ....	25
<b>Tabela 1.7</b> Sintomas de toxicidade, tipo I e tipo II, obtidos em ratos. ....	30
<b>Tabela 1.8</b> Métodos de extracção, de eliminação de interferentes e concentração, aplicados a extractos destinados à análise de piretróides em águas. ....	39
<b>Tabela 1.9</b> Condições de análise de cromatografia gasosa para quantificação de piretróides em águas. ....	46
<b>Tabela 1.10</b> Condições de análise de cromatografia líquida para determinação de piretróides em águas. ....	51
<b>Tabela 1.11</b> Desenvolvimento de anticorpos e de ensaios ELISA para detecção de piretróides em águas. ....	55
<b>Tabela 1.12</b> Composição química da cortiça. ....	63
<b>Tabela 1.13</b> Monossacáridos constituintes da cortiça. ....	64
<b>Tabela 4.1</b> Número de iodo para granulados de cortiça $1 < d < 2$ mm e $3 < d < 4$ mm e GAC. ....	88
<b>Tabela 4.2</b> Propriedades físicas obtidas através da porosimetria de mercúrio para granulados de cortiça $1 < d < 2$ mm e $3 < d < 4$ mm. ....	90
<b>Tabela 4.3</b> Ângulos de contacto para água e diiodometano em cortiça. ....	92
<b>Tabela 4.4</b> Resultados de energias de superfície obtidos na cortiça. ....	93
<b>Tabela 4.5</b> Energias livres de superfície de alguns materiais. ....	94
<b>Tabela 4.6</b> Teores de humidade obtidos em granulados de cortiça $0,5 < d < 1$ mm, $3 < d < 4$ mm e $6 < d < 8$ mm. ....	98

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.7</b> Tempos de retenção, curvas de calibração, coeficientes de regressão, gama de linearidade, LOD e CV % obtidos para 7 piretróides, por GC-ECD.....	104
<b>Tabela 4.8</b> Valores de F tabelados e obtidos após aplicação do teste ANOVA, com um factor de dupla repetição, aos resultados de recuperação da deltametrina em soluções com 9 % de etanol, com quatro utilizações do mesmo disco e quatro concentrações diferentes.....	108
<b>Tabela 4.9</b> Resultados obtidos com a aplicação de ANOVA com os valores de recuperação dos piretróides em estudo, na reutilização dos discos até quatro vezes, em soluções hidro-alcoólicas a 9 %.....	110
<b>Tabela 4.10</b> Percentagens de recuperação e respectivo desvio padrão, obtidos para os piretróides em cinco amostras (ensaios em triplicado).....	112
<b>Tabela 4.11</b> Parâmetros de validação do método analítico.....	114
<b>Tabela 4.12</b> Parâmetros de Langmuir e de Freundlich obtidos para a $\alpha$ -cipermetrina através do ajuste aos dados experimentais para o carvão activado e granulados de cortiça $1 < d < 2$ mm e $3 < d < 4$ mm.....	124
<b>Tabela 4.13</b> Parâmetros de Freundlich para a cipermetrina e as energias livres de superfície dos adsorventes em análise.....	125
<b>Tabela 4.14</b> Parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais da bifentrina em relação ao carvão activado e aos granulados de cortiça $1 < d < 2$ mm e $3 < d < 4$ mm.....	129
<b>Tabela 4.15</b> Valores de $q_m$ de Langmuir, obtidos no estudo da adsorção de alguns compostos em AC.....	130
<b>Tabela 4.16</b> Parâmetros de Freundlich (KF e n) da dessorção da bifentrina e histerese (H e HI) em granulado de cortiça $1 < d < 2$ mm e $3 < d < 4$ mm.....	134
<b>Tabela 4.17</b> Parâmetros obtidos, com o programa SPSS, pelo ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais das isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C dos vários piretróides estudados em granulado de cortiça $3 < d < 4$ mm.....	142
<b>Tabela 4.18</b> Parâmetros obtidos, com o programa SPSS, pelo ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais das isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C dos vários piretróides estudados em granulado de cortiça $6 < d < 8$ mm.....	143
<b>Tabela 4.19</b> Valores de $q_m$ da bifentrina e $\alpha$ -cipermetrina em sistema monocomponente e em multicomponente (com mais seis pesticidas).....	145

*... part of wine's appeal is its aura of tradition, and the subtle sense of ceremony that accompanies the soft, musical "thwock" of a pulled cork. Extracting a plastic stopper just sort of drains all the romance from a bottle before a single drop of wine even splashes into the glass.*

John Pollack, em "Cork Boat"

## **Prefácio**

A ideia inicial deste projecto surge do desafio lançado pela empresa Amorim & Irmãos S.A. no sentido de valorização da cortiça, estudando as suas propriedades de adsorção na remoção de pesticidas eventualmente existentes nos vinhos. No entanto, por um lado, os resultados preliminares, cedo indicaram que o projecto poderia ter uma maior abrangência com uma extensa aplicabilidade no domínio ambiental e por outro lado os resultados de uma equipa de investigadores que procedia à pesquisa de pesticidas em vinhos num outro projecto, mostraram uma reduzida probabilidade da presença destes contaminantes (consequência da fermentação). Assim, desde logo se reconheceu que a estratégia de abordagem ao desafio lançado (valorização da cortiça) deveria ser reavaliada, direccionando o desenvolvimento para uma nova área de maior potencial. A presente Tese reflecte toda a evolução de um trabalho de investigação, constituindo um exemplo paradigmático para futuros interfaces de colaboração entre a indústria portuguesa e o Ensino Superior. A flexibilidade na abordagem do projecto por ambas as partes, permitiu grande autonomia à conceptualização e execução científicas, sem interferir com a sua aplicabilidade ao objectivo inicialmente proposto de valorização da cortiça.



*A história do homem é a das suas utopias. Mas é decerto também a do que nelas se conquistou. Somente a utopia não pretende realizar-se como o desejo que se cumpre não esgota o desejar.*

Vergílio Ferreira, em “Pensar”

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 PESTICIDAS

Os organismos vegetais estão na base da quase totalidade das cadeias tróficas no nosso planeta. Nos últimos dois séculos a evolução da população humana tem obrigado a esforços significativos de optimização da produtividade agrícola de forma a suportar as crescentes necessidades alimentares. Actualmente são produzidos mais alimentos a partir de menores áreas de cultivo e com menos trabalho dispendido do que jamais alguma vez aconteceu. Parte deste desenvolvimento pode ser atribuído à aplicação de técnicas agrícolas sofisticadas e ao melhoramento e selecção das variedades vegetais <sup>[1]</sup>. Uma das práticas agrícolas que teve, sem dúvida, um papel muito significativo no aumento de produção de alimentos foi o uso intensivo de pesticidas.

Nos ecossistemas agrícolas, as espécies vegetais de interesse económico estão muitas vezes sujeitas a vários tipos de associações negativas com outras espécies do ecossistema. A competição, o herbivorismo e o parasitismo são interacções responsáveis por grandes prejuízos económicos. Estudos de fitossanidade descreveram cerca de 80.000 a 100.000 doenças causadas por vírus, bactérias, fungos, algas e outros parasitas. Situações de competição negativa ocorrem com cerca de 1.800 espécies de ervas daninhas. Cerca de 1.000 espécies de nemátodes e 10.000 espécies de insectos estão descritas actualmente como fitófagos de elevado impacto nas produções agrícolas <sup>[2]</sup>. Tendo em conta estes dados, não é de surpreender que desde sempre o homem tenha tentado minimizar estes danos, recorrendo a pesticidas.

## INTRODUÇÃO

É considerado pesticida qualquer substância ou mistura de substâncias que seja utilizada com o intuito de prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer peste <sup>[1,3]</sup>. Podem ser consideradas pestes insectos, ratos e outros animais, plantas não desejáveis, fungos ou microorganismos como bactérias e vírus.

### 1.1.1 Classificação de pesticidas

Os pesticidas podem ter várias classificações quanto ao tipo de risco envolvido, quanto ao tipo de organismo alvo, quanto à sua origem ou ainda quanto à família química dos compostos. A Organização Mundial de Saúde (OMS) <sup>[4,5]</sup> desde 1975 que classifica os pesticidas quanto ao risco envolvido no seu manuseamento, nomeadamente, em extremamente perigoso (classe Ia), muito perigoso (classe Ib), moderadamente perigoso (classe II) e ligeiramente perigoso (classe III).

É muito usual classificá-los quanto ao tipo de organismo alvo. Os pesticidas que actuam em microorganismos podem ser fungicidas, bactericidas ou algicidas. Os pesticidas que actuam nas plantas são herbicidas. Se os organismos são vertebrados, os pesticidas podem ser rodenticidas, avicidas e piscicidas. Finalmente os que controlam invertebrados podem ser classificados como insecticidas, acaricidas, moluscidas e nematocidas.

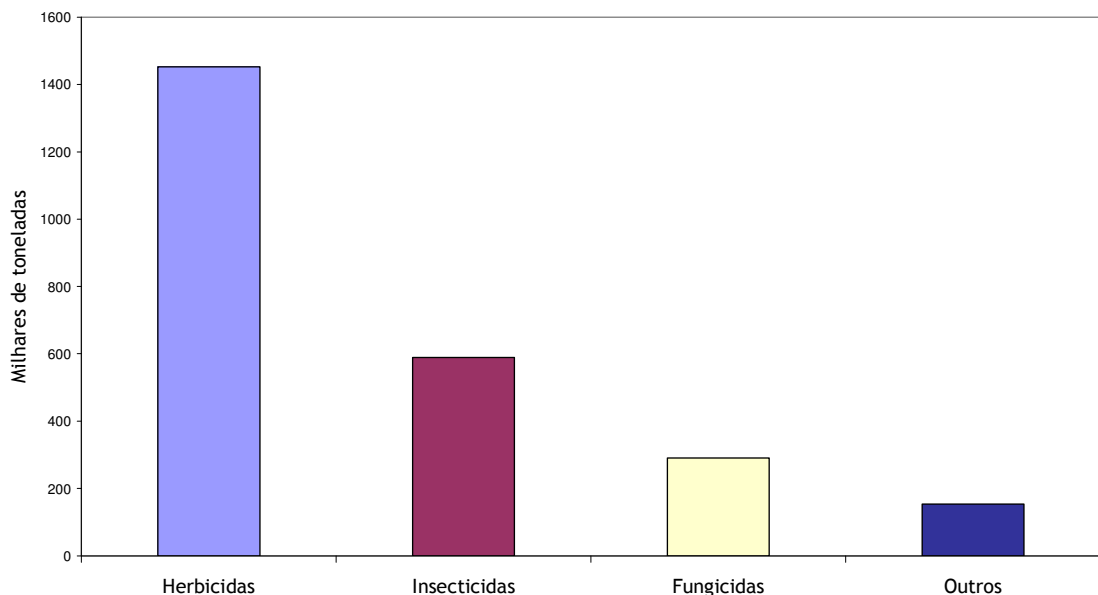
Quanto à origem os pesticidas podem ser botânicos, obtidos a partir de plantas, como por exemplo o piretro e os nicotinóides; antibióticos, que são compostos obtidos a partir dos produtos de fermentação do *Streptomyces avermitilis*, com propriedades insecticidas; e sintéticos que são compostos fabricados pelo homem com propriedades pesticidas.

Finalmente, um tipo de classificação mais específica diz respeito às famílias químicas e neste caso a lista é muito extensa. Refere-se aqui apenas, a título de exemplo, algumas famílias: as triazinas (herbicidas) a que pertence a muito utilizada atrazina; os carbamatos (insecticidas, acaricidas, fungicidas e moluscidas) a que pertence o carbaril, aldicarbe e tirame; os organoclorados (insecticidas e acaricidas) em que o mais conhecido é o célebre dicloro-dibifenil-tricloroetano (DDT); os organofosforados (insecticidas) onde consta a fosalona, dimetoato e fosfamidão; as sulfonilureias (herbicidas) a que pertence o bensulfurão bastante utilizado no nosso país; e a família dos piretróides (insecticidas e acaricidas) onde estão incluídos cipermetrina e a deltametrina.

### 1.1.2 Impacto ambiental dos pesticidas

Actualmente, é de consenso geral, que a primeira regra para o controlo de uma peste é o conhecimento do problema como um todo. O ecossistema agrícola integra uma complexa rede de interacções envolvendo relações entre os seres vivos e entre estes e os factores do habitat (temperatura, solo, água).

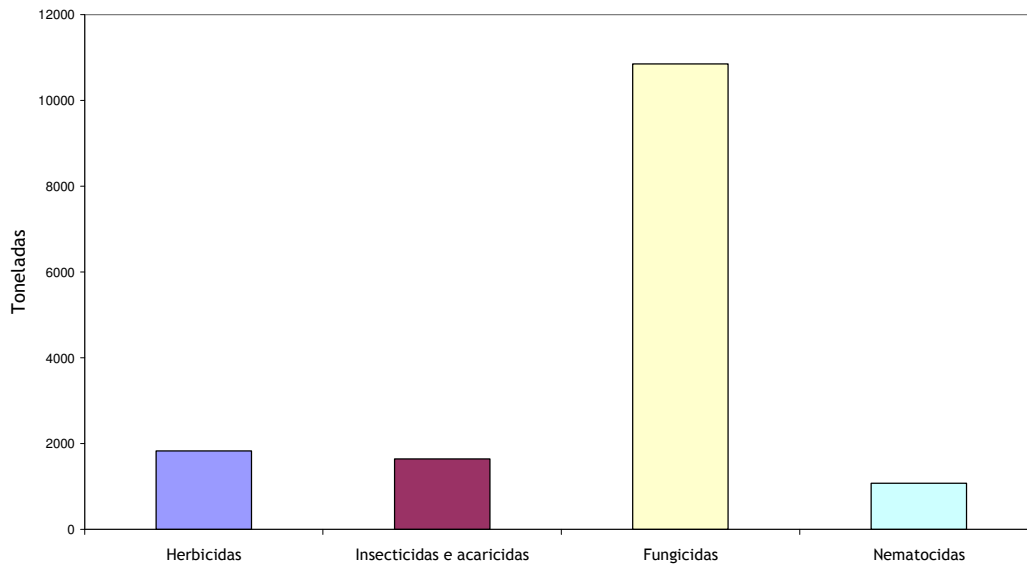
Actualmente os pesticidas são uma ferramenta essencial para a agricultura, mas a sua utilização ocorre também a nível industrial e a nível doméstico. A Figura 1.1 ilustra a quantidade de herbicidas, insecticidas e fungicidas utilizados nos EUA em 1998 <sup>[6]</sup>.



**Figura 1.1** Quantidade de pesticidas mais utilizados nos EUA em 1998 (adaptado <sup>[6]</sup>).

A realidade em termos de consumo de pesticidas dos EUA é bastante diferente da realidade europeia e, obviamente, de Portugal. Na Europa consome-se uma maior quantidade de fungicidas <sup>[7]</sup>. Na Figura 1.2 está representado o consumo de pesticidas em Portugal no ano 2000, em que se destaca o grande consumo de fungicidas comparativamente a outros pesticidas <sup>[8]</sup>.

## INTRODUÇÃO



**Figura 1.2** Pesticidas consumidos em Portugal como produtos fitofarmacêuticos vendidos durante 2000 (adaptado <sup>[8]</sup>).

A utilização em larga escala aumenta significativamente a probabilidade de permanência dos pesticidas no meio ambiental. As emissões associadas à produção industrial de pesticidas, à sua utilização de um modo não adequado, à limpeza de equipamentos de aplicação e ao descarte de resíduos são outros factores que promovem a contaminação ambiental por pesticidas.

Os pesticidas tornam-se problemáticos quando permanecem nos ecossistemas e/ou se dispersam para além das áreas de aplicação. A dispersão de pesticidas pode ocorrer por via aérea, através de águas superficiais ou águas subterrâneas por lixiviação, existindo já estudos que mostram a presença de pesticidas na água da chuva na Dinamarca <sup>[9]</sup>, nos EUA <sup>[10]</sup>, e Canadá <sup>[11]</sup>.

As possibilidades de transferência de pesticidas, no meio ambiente, são muito elevadas ocorrendo continuamente através dos diversos compartimentos ambientais. Estas trocas não ocorrem apenas em áreas contíguas, envolvendo por vezes o transporte de pesticidas a longa distância. Um exemplo disso é a distribuição global do DDT e a sua presença em zonas do Ártico, longínquas dos locais da sua aplicação <sup>[12]</sup>.

A permanência e dispersão dos pesticidas no meio ambiente são o resultado de modelos complexos onde intervêm as características físico-químicas dos pesticidas, factores dos próprios habitats e interações entre ambos <sup>[13]</sup>. A maior volatilidade de um pesticida determinará o seu maior potencial para o ambiente atmosférico possibilitando a sua dispersão a longas distâncias, enquanto a solubilidade e o potencial de lixiviação ( $K_{oc}$ ) podem determinar a afinidade na dispersão através do ambiente aquático. As características de

biodegradabilidade e de bioacumulação de alguns pesticidas podem ser determinantes para a sua permanência nos habitats. A nível dos ecossistemas terrestres e aquáticos, factores como a composição química, o pH, a temperatura, o vento, a humidade, a profundidade, as correntes e as partículas em suspensão, entre outros, irão afectar o modelo de dispersão do pesticida.

A complexidade do modelo impede a determinação prévia do que acontecerá a um determinado pesticida quando contacta com o meio ambiente. Neste contexto, torna-se necessário limitar as descargas destes compostos no meio ambiente e simultaneamente promover a eficácia da sua remoção.

A segurança em termos ambientais é um dos critérios determinantes, tanto na aceitação de novos pesticidas como na manutenção de autorização de venda de pesticidas já anteriormente autorizados. O efeito em organismos não alvo e a exposição do homem a outras vias sem ser a cadeia alimentar são outros factores a considerar. Devido ao conhecimento geral sobre todos estes factores gerou-se uma crescente preocupação na opinião pública acerca de exposições não desejáveis, promovendo-se uma grande monitorização por parte das entidades competentes, de várias substâncias químicas <sup>[1]</sup>.

Desde o fim dos anos 70 existe o cuidado de estudar possíveis vias de exposição a pesticidas. Um aspecto importante no que diz respeito à segurança alimentar é o possível aparecimento nos alimentos de resíduos de pesticidas ou metabolitos destes compostos. Até 1990 a legislação na União Europeia (UE), para os pesticidas estava a cargo de cada país. A partir de 1991 a UE legislou sobre quais os pesticidas autorizados e os seus valores máximos admissíveis, harmonizando assim os valores para todos os países <sup>[14]</sup>. Os principais objectos da avaliação de pesticidas são essencialmente frutos e vegetais, mas também produtos de origem animal que devido a práticas veterinárias possam originar preocupações em termos de segurança alimentar.

Em termos ambientais a água e o solo são os principais alvos de interesse. Em 1998 a UE também legislou restritamente a ocorrência de pesticidas em águas para utilização de consumo humano, em que a concentração máxima de um pesticida não poderia exceder 0,1 µg/L, enquanto que o somatório de todos os pesticidas não poderia estar acima de 0,5 µg/L <sup>[15,16]</sup>. Os piretróides encontram-se abrangidos por esta legislação. Em 2003 o Governo Português deu orientações precisas sobre quais os pesticidas a pesquisar conforme a zona do país <sup>[17]</sup>. Ainda o Parlamento Europeu, no que respeita à política da água, estabeleceu que devem ser adoptadas medidas específicas contra a poluição da água por poluentes individuais ou grupos de poluentes que apresentem um risco significativo para o meio aquático <sup>[18]</sup>. Posteriormente a UE incorporou na legislação <sup>[19]</sup> considerações sobre a toxicidade de substâncias presentes não só na água mas também em sedimentos aquáticos. A nova directiva da UE <sup>[19]</sup> indica quais os requisitos dos testes de toxicidade em sedimentos. Esta última

## INTRODUÇÃO

directiva considera a qualidade dos sedimentos como uma análise retrospectiva ambiental considerando a quantificação da toxicidade com monitorização química e biológica.

Actualmente uma das principais preocupações, a nível mundial, é o tratamento de efluentes, especialmente quando estes contêm várias espécies de contaminantes <sup>[20,21]</sup>, incluindo pesticidas. Existem inúmeras situações complexas que ficam, no mínimo, pendentes, até encontrar solução para os resíduos de pesticida. Um exemplo é o que fazer com as soluções de lavagem de alguns animais como as ovelhas que sofrem infestações por vários ectoparasitas. Os maiores causadores de um tipo de “sarna” nestes animais são o *Psoroptes ovis* e *Sarcoptes scabiei*. O tratamento mais utilizado consiste na passagem do animal por uma solução com insecticida(s) piretróides. A UE legislou favoravelmente a utilização deste tratamento através da directiva EC/82/2001 <sup>[22]</sup>. Verificou-se, no entanto, que os criadores de gado muitas vezes utilizam estas soluções mais concentradas do que o necessário numa tentativa de garantir o não aparecimento destas doenças. Estas práticas por parte dos criadores originaram danos ambientais evidenciados pela morte de peixes e pela redução da biodiversidade nas áreas envolventes <sup>[23]</sup>. Em 1998 a UE reduziu em larga escala os níveis máximos aceitáveis de pesticidas que podem ser lançados em efluentes ou mesmo no solo <sup>[24]</sup>.

### 1.1.3 Métodos de remoção de pesticidas em efluentes

Diariamente coloca-se a questão de como minimizar a quantidade de poluentes libertados nos efluentes. Quanto aos pesticidas não existe um tratamento universal aplicável na remoção de todo o tipo <sup>[25]</sup>. Adicionalmente, os pesticidas comerciais contêm excipientes tais como solventes, agentes tensioactivos, veículos e intensificadores, tendo como resultado a existência de uma variedade de subprodutos, para além dos próprios pesticidas <sup>[26]</sup>.

Subjacente ao problema da existência de diferentes pesticidas com diferentes propriedades está a ocorrência de grandes oscilações na concentração das soluções compostas por um elevado teor de matéria orgânica. Normalmente, a concentração de matéria orgânica natural é cerca de 1000 vezes superior à concentração dos pesticidas <sup>[27]</sup>. Isso dificulta a selecção de um método que remova pesticidas neste tipo de efluentes.

Tem sido demonstrado que a adsorção é o método mais promissor para a remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis a partir de fontes de água contaminada <sup>[28,29]</sup>. De seguida referem-se métodos de remoção de pesticidas, nomeadamente métodos de remoção biológica, fotoquímica, filtração, ozonização e outros processos avançados de oxidação dando-se algum destaque à adsorção.

Não existe um método ideal para remoção de pesticidas pois este dependerá entre vários factores do tipo de pesticida e da concentração. Os métodos e materiais de que dispomos à partida poderão também influenciar na escolha.

### 1.1.3.1 Remoção por adsorção

Actualmente, com a crescente preocupação ambiental da população, a adsorção toma um papel de relevo, na indústria, especialmente no campo da engenharia de protecção ambiental <sup>[30]</sup>. A utilização dos processos de adsorção usada em larga escala em aplicações bioquímicas, químicas, na protecção ambiental e processos de purificação. As operações de adsorção sólido-líquido têm a capacidade de concentrar preferencialmente substâncias específicas das soluções na superfície de materiais adsorventes.

A **adsorção** é um processo no qual um material se acumula numa interface entre duas fases. Estas fases podem ter as seguintes combinações: líquido- líquido, líquido-sólido, gás-líquido e gás-sólido. A fase que adsorve é designada por adsorvente e a substância que é adsorvida é designada por adsorbato <sup>[31]</sup>.

Nas interfaces, as forças moleculares de atracção são compensadas em todas as direcções, resultando forças residuais dirigidas para o exterior. Estas são anuladas quando as moléculas se fixam nessa superfície, sendo adsorvidas.

As forças envolvidas neste processo são geralmente forças electrostáticas, como as forças de Coulomb, as interacções dipolo-dipolo (se existirem moléculas polares), as forças de dispersão ou forças de London - van der Waals (entre partículas neutras) e as pontes de hidrogénio. Nestes casos, pode considerar-se que a adsorção é de natureza física, caracterizada por baixas energias de adsorção, predominante a temperaturas baixas e podendo ocorrer adsorção em multicamada.

Se ocorrerem ligações químicas entre a espécie adsorvida e o adsorvente, a adsorção é de natureza química, ou quimiossorção, caracterizando-se por energias de ligação mais elevadas, uma maior especificidade entre os compostos adsorvidos e os locais de adsorção, apenas uma monocamada de adsorbato e uma menor reversibilidade. Na Tabela 1.1 estão descritas as diferenças entre quimiossorção e fisiossorção quanto à variação de temperatura, entalpia de adsorção, natureza de adsorção, nível de saturação e cinética de adsorção.

## INTRODUÇÃO

Tabela 1.1 Características dos processos de adsorção <sup>[32]</sup>.

	Quimiossorção	Fisiossorção
Variação da temperatura	Praticamente ilimitada (mas uma dada molécula pode absorver efectivamente dentro de uma pequena gama de temperaturas).	Perto ou abaixo do ponto de condensação do gás.
Entalpia de adsorção	Grande gama (relacionada com a força de ligação química) habitualmente entre 40 - 80 KJ/mol.	Relacionado com factores como a massa molecular e polaridade. Habitualmente entre 5 - 40 KJ/mol.
Natureza da adsorção	Por vezes dissociativa. Pode ser irreversível.	Não dissociativa. Reversível.
Nível de saturação	Limitada a monocamada.	Possibilidade de múltiplas camadas.
Cinética de adsorção	Muito variável, por vezes é um processo com activação.	Rápida, já que é um processo sem activação

Uma vez que a maioria dos fenómenos de adsorção resulta de uma combinação entre o tipo de forças normalmente envolvido na adsorção física e na adsorção química, não é fácil distingui-las.

São vários os factores que influenciam o processo de adsorção:

- A área superficial - sendo a adsorção um fenómeno de superfície, assim a extensão de adsorção é proporcional à área superficial específica (superfície total activa por unidade de massa de adsorvente);
- As características e propriedades do adsorbato - geralmente, quanto menos uma substância é solúvel na solução, melhor é adsorvida. O tamanho da molécula também é importante sempre que a velocidade é dependente do transporte intraparticular. A polaridade do adsorbato também influencia já que um soluto polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme o que for mais polar;
- As características e propriedades do adsorvente - A natureza físico-química do adsorvente influencia enormemente a capacidade de adsorção assim como a própria velocidade de adsorção. Para perceber o comportamento cinético do adsorvente é necessário a sua caracterização textural. A caracterização física do adsorvente

normalmente envolve a determinação da área específica, porosidade, volume específico de poros e distribuição do tamanho de poros;

- A temperatura, a quantidade total de calor envolvido na adsorção de uma quantidade definida de soluto, denominado calor de adsorção em fase gasosa, é superior à correspondente na fase líquida. Geralmente as variações de temperatura não têm efeitos significativos no processo de adsorção em tratamento de águas e águas residuais;

- pH - o pH afecta também a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. Este efeito pode ser mais ou menos intenso conforme o adsorvente, uma vez que as cargas à superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da sua superfície;

- A adsorção de uma mistura de solutos - geralmente, a presença de outros solutos na mistura afecta negativamente a adsorção de um dado soluto, conduzindo a uma saturação muito mais rápida do material adsorvente.

#### 1.1.3.1.1 Modelos de equilíbrio

Para se ter uma representação do comportamento adsorptivo dinâmico de qualquer substância de um fluido numa fase sólida, é importante ter uma descrição do estado de equilíbrio entre estas duas fases, que compõem o sistema de adsorção, representada pela isotérmica de adsorção [33].

Um meio rápido de determinação da adsorção consiste em adicionar uma massa conhecida de adsorvato numa massa conhecida de adsorvente. Após equilíbrio, a temperatura constante e conhecida, a concentração da solução é quantificada e a diferença entre a concentração inicial e final, ajustada com o volume é assumida como a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente. Algebricamente é (1.1):

$$\text{Quantidade adsorvida no adsorvente} = q = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}) \times V_{\text{solução}}}{\text{massa}_{\text{adsorvente}}} \quad (1.1)$$

Obtém-se a isotérmica de adsorção, conhecendo a quantidade de sorbato por unidade da massa de adsorvente ( $q$ ), e correlacionando-a com a concentração em equilíbrio ( $C_{\text{eq}}$ ).

O **modelo linear** é a forma mais simples da isotérmica em que a quantidade adsorvida é directamente proporcional à concentração em equilíbrio [31]. É representado pela expressão 1.2:

$$q = K_d \times C_{\text{eq}} \quad (1.2)$$

## INTRODUÇÃO

em que  $K_d$  é o coeficiente de partição do adsorvato entre a solução e a fase sólida.

Um dos modelos de adsorção mais habituais é o **modelo de Langmuir**. Langmuir <sup>[34]</sup> propôs uma teoria para descrever a adsorção de moléculas de gases em superfícies metálicas. O modelo, ao qual corresponde a equação 1.3, relaciona a concentração na solução em equilíbrio com a concentração no adsorvente.

$$q = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1.3)$$

sendo,  $q$  a quantidade de soluto, à concentração  $C_{eq}$ , adsorvido por unidade de massa de adsorvente;  $C_{eq}$  a concentração de soluto na solução, em equilíbrio;  $q_m$  a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (capacidade máxima de adsorção);  $K_L$  a constante relacionada com a energia ou calor de adsorção.

Este modelo teórico é válido para adsorção em monocamada em presença das seguintes condicionantes <sup>[35]</sup>: i) a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente; ii) a energia de adsorção é uniforme em toda a superfície; iii) não há transmigração de adsorbato no plano da superfície.

Quando a adsorção está de acordo com a equação de Langmuir, a capacidade total do adsorvente para um adsorbato é dada pelo valor limite  $q_m$  que corresponde à concentração de saturação do soluto, isto é, neste modelo o adsorvente tem uma capacidade finita de adsorção para o adsorvato.

Este modelo tem sido particularmente útil na descrição dos dados de equilíbrio nos sistemas de tratamento de águas e águas residuais, embora as condições do desenvolvimento do modelo de equilíbrio de Langmuir não se encontrem na maior parte dos sistemas de adsorção <sup>[36-38]</sup>.

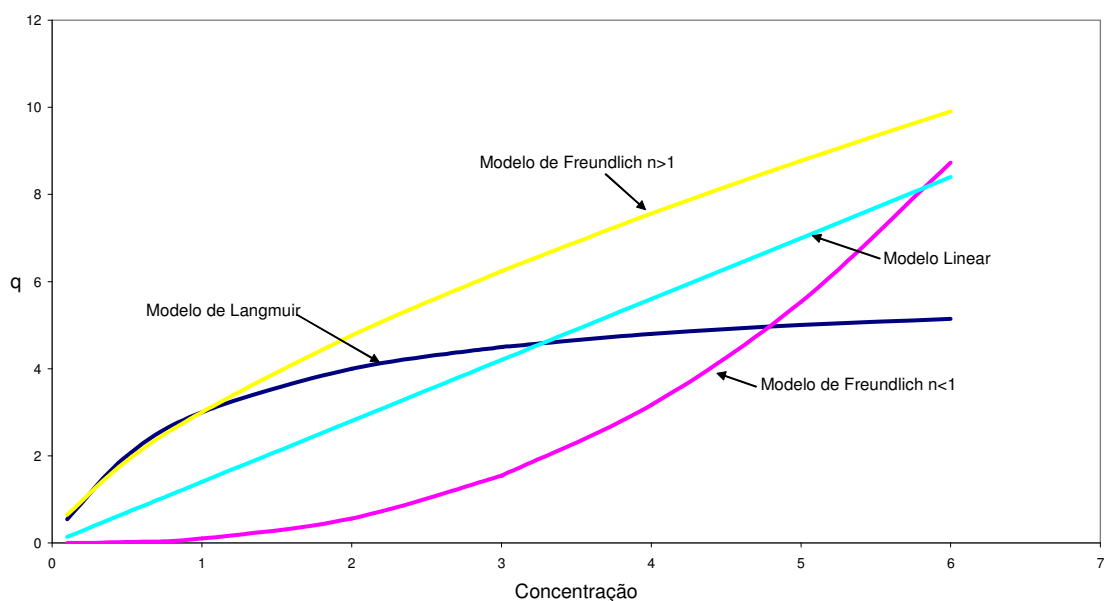
Apesar das limitações da não aplicabilidade a sistemas heterogêneos, a equação de Langmuir pode ser utilizada para descrever as condições de equilíbrio para a adsorção, para fornecer determinados parâmetros ( $q_m$  e  $K_L$ ), com os quais se pode comparar o comportamento de adsorção em diferentes sistemas adsorbato-adsorvente e estudar diferentes condições para um dado sistema.

Outro modelo que descreve os processos de adsorção é o **Modelo de Freundlich**. Freundlich propôs em 1907 uma equação empírica <sup>[39]</sup>, aplicável ao caso especial de energias de sistemas caracterizados pela sua heterogeneidade. Tal como o modelo de Langmuir, também considera uma cobertura em camada monomolecular do soluto pelo adsorvente. A isotérmica de Freundlich é traduzida pela expressão 1.4.

$$q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (1.4)$$

Sendo  $q$  a quantidade de soluto, à concentração  $C_{eq}$ , que é adsorvido por unidade de massa de adsorvente;  $C_{eq}$  a concentração de soluto na solução, em equilíbrio;  $n$  a constante, indicador aproximado da intensidade da adsorção e  $K_F$  a constante de Freundlich.

Na Figura 1.3 estão representadas isotérmicas de adsorção do modelo linear, do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich com valores de  $n$  diferentes.



**Figura 1.3** Modelos das isotérmicas de Freundlich com  $n > 1$  e  $n < 1$ , de Langmuir e linear.

A equação de Freundlich é usualmente coincidente com a equação de Langmuir para concentrações de gamas moderadas. A discordância entre as duas equações ocorre sobretudo para as concentrações mais elevadas: a equação de Langmuir tende para um patamar que corresponde à saturação da monocamada, contrariamente à equação de Freundlich que apresenta uma assíptota para concentrações muito elevadas.

Existem vários outros modelos, nomeadamente o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Redlich-Peterson <sup>[35]</sup> mas entendeu-se não efectuar um estudo exaustivo dos modelos de isotérmicas actualmente descritos em literatura pois não foi esse o objectivo do trabalho.

## INTRODUÇÃO

### 1.1.3.1.1 Adsorção com carvão activado

O carvão activado (AC) é o adsorvente mais utilizado no processo de remoção de pesticidas em águas devido à sua eficiência e versatilidade <sup>[40-42]</sup>. As duas formas de carvão activado, em pó (PAC) e granular (GAC), têm sido consideradas como as mais fidedignas e eficientes para remover compostos orgânicos em solução aquosa <sup>[43,44]</sup>. Enquanto o GAC é essencialmente utilizado em adsorvedores de leito fixo em colunas, o PAC é essencialmente utilizado para controlo de odores e sabores. No entanto o AC é dispendioso e o seu custo aumenta com a qualidade <sup>[45]</sup>. Tanto a regeneração térmica como química do AC é possível mas dispendiosa e impraticável em larga escala obtendo-se uma perda considerável do adsorvente <sup>[28]</sup>. Outro factor desfavorável no recurso à dessorção térmica para o caso concreto de alguns pesticidas é a formação de dioxinas neste processo <sup>[46]</sup>. Todos estes factores contribuíram para a pesquisa de materiais alternativos mais baratos e eficientes.

No caso concreto dos pesticidas piretróides não foi encontrada na bibliografia qualquer referência à sua remoção por AC.

### 1.1.3.1.2 Adsorção com materiais alternativos

A tecnologia de adsorção com corantes como adsorvatos tem sido muito estudada com materiais alternativos como solos, fracções de sedimentos, gel de sílica, micromicetes, polímeros, detergentes, zeólitos, diferentes tipos de resinas <sup>[47]</sup>, turfa, moinha de milho e casca de cereais <sup>[48]</sup> restos de fibra de côco <sup>[49]</sup>, seivas <sup>[38]</sup>, quitinas <sup>[35]</sup>, osso de choco e pena de lula <sup>[50]</sup>.

Materiais alternativos e excedentários foram estudados para a remoção de pesticidas por adsorção nomeadamente casca de pinheiro <sup>[44,51]</sup>, bentonite <sup>[52]</sup>, cinzas <sup>[53]</sup> caulino, terra de diatomáceas, solos, resinas orgânicas poliméricas <sup>[47,54]</sup> e farelo de arroz <sup>[55]</sup>.

Estão descritos muitos estudos de adsorção e dessorção de pesticidas a vários tipos de solos <sup>[56-63]</sup> cuja avaliação dos resultados é realizada numa perspectiva de transferência e possível lixiviação, com a consequente contaminação de lençóis freáticos, e não na perspectiva de remoção dos pesticidas.

Foram realizados alguns estudos de adsorção de pesticidas em eventuais adsorventes existentes em linhas de água como argilas, ácidos húmicos <sup>[64]</sup> e óxidos de ferro <sup>[65]</sup>, para antever os possíveis mecanismos de deslocação de pesticidas.

Quanto a materiais alternativos, o farelo de arroz <sup>[55]</sup> e a espuma de poliuretano <sup>[66]</sup>, foram aplicados na remoção da cipermetrina em águas.

### 1.1.3.1.3 Bioadsorção

O termo Biossorção refere-se a processos, independentes do metabolismo, como adsorção física e química, complexação, quelatação e microprecipitação mas que ocorrem nas paredes celulares sem que ocorra oxidação através de metabolismo aeróbio ou anaeróbio (degradação). Podem ser utilizadas células vivas ou mortas de microorganismos como bactérias, fungos ou algas [28,67].

Apesar da biossorção ser utilizada essencialmente no tratamento de metais pesados em águas residuais [67,68] pode ser considerada uma tecnologia promissora para a remoção de poluentes orgânicos de águas residuais.

Hong *et al* [69] demonstraram uma maior taxa de remoção de dioxinas e dibenzofuranos policlorados com biomassa morta de *Bacillus pumilus* comparativamente com a biomassa viva.

Em células de *Rhizopus arrhizus*, mortas ou vivas, foi observado a biossorção de lindano, diazinão, malatião, 2-clorobifenil e outros organoclorados e organofosforados [28].

Ju *et al* [70] avaliaram a biossorção do lindano em bactérias desidratadas Gram-negativas (*Escherichia coli* e *Zooglea ramigera*) e Gram-positivas (*Bacillus megaterium* e *B. subtilis*), indicando as forças de van der Waals e interações hidrofóbicas como as responsáveis na remoção do lindano. Por outro lado, Young e Banks [71] utilizaram uma suspensão de células mortas do fungo *R. oryzae* na remoção deste composto em baixas concentrações em soluções aquosas.

A remoção de pentacloronitrobenzeno (fungicida), foi avaliada usando micélios mortos de *Mucor racemosus*, *R. arrhizus* e *Sporothrix cyanescens* concluindo-se que o tamanho da célula, morfologia, composição química e conseqüente número de locais activos e sua distribuição têm um papel muito importante na capacidade de remoção [72].

Benoit *et al* [73] investigaram as características de biossorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético e atrazina por micélios mortos de *Emericella nidulans* e de *Penicillium miczynskii*. Registraram uma baixa adsorção do primeiro composto devido a repulsões electrostáticas.

Uma desvantagem relacionada com o processo de biossorção é a separação das células do efluente. A centrifugação e filtração rotineiramente utilizadas no laboratório, acarretam custos consideráveis nos processos industriais. Como alternativa, a biomassa morta pode ser imobilizada num material de suporte. No entanto, quando a biomassa é fixada num material, o número de locais de ligação acessíveis a compostos orgânicos fica reduzido [74].

### 1.1.3.2 Outros métodos de remoção

Outros métodos, que não adsorção, poderão ser utilizados na remoção de pesticidas, de seguida destacam-se alguns desses processos.

## INTRODUÇÃO

### 1.1.3.2.1 Remoção biológica

Nos últimos anos, a capacidade de microorganismos metabolizarem alguns pesticidas, tem chamado a atenção devido à persistência ambiental e toxicidade de alguns compostos. No entanto, nalguns casos os metabolitos produzidos são igualmente tóxicos. Estão descritos vários microorganismos que utilizam pesticidas orgânicos como fonte de carbono ou de energia como a *Pseudomonas pickettii*, *Alcaligenes eutrophus*, *Desulfomonile tiedjei* e *Phanerochaete chrysosporium* [28]. Todavia, com a utilização destes microorganismos em sistemas convencionais de lamas activadas com lindano e malatião e vários herbicidas como a atrazina, tem-se obtido uma baixa eficiência na remoção de pesticidas a partir de águas residuais devido à sua reduzida biodegradabilidade [28].

Avaliou-se a remoção de pesticidas como a trifluralina (7 µg/L), fenitrotião (7,6 µg/L) e endossulfão (10,9 µg/L) por bactérias desnitrificadoras, apesar das bactérias não utilizarem estes pesticidas como fonte de carbono, obtendo-se eficiências de remoção de cerca de 100 % para um tempo de residência de 12 h [75].

No caso concreto dos piretróides sintéticos, existem várias bactérias que degradam os piretróides mas este tema irá ser desenvolvido no capítulo 1.2.7.

### 1.1.3.2.2 Remoção fotoquímica

Doll *et al* [76] demonstraram que é possível tratar águas com xenobióticos não pesticidas (carbamazepina, iomeprol entre outros) e matéria orgânica natural com radiação UV em presença de TiO<sub>2</sub>. Todavia, na fotodegradação do pesticida metilparatião, verificou-se o aparecimento de produtos de maior toxicidade [77].

A reacção fotoquímica com radiação UV, para ocorrer com uma extensão razoável, necessita de catalizadores dispendiosos como TiO<sub>2</sub> e PtO<sub>2</sub> [55] e, tal como noutros métodos, acarreta custos.

No caso concreto dos piretróides a maior via de degradação no meio ambiente é a fotólise, tendo a fotoxidação um papel muito importante [78].

### 1.1.3.2.3 Remoção por ozonização e outros processos avançados de oxidação

O ozono é um forte oxidante, tem um potencial de oxidação mais elevado (2,07 V relativamente ao eléctrodo de hidrogénio) do que os oxidantes químicos convencionais como o permanganato de potássio [26]. É essencialmente utilizado na desinfecção de águas residuais após tratamento biológico [79,80], para reduzir a cor, sabor e a matéria orgânica (< 1% matéria

orgânica) mas tem dificuldade em reduzir a quantidade de compostos orgânicos com requisitos de oxigénio especiais <sup>[81,82]</sup>.

Para ser utilizado como desinfectante para microorganismos resistentes como o *Cryptosporidium parvum* é necessário elevadas concentrações de ozono, originando a formação de produtos de reacção com bromo, potencialmente cancerígenos <sup>[80]</sup>. Ohashi *et al* <sup>[83]</sup> descreveram a formação de produtos com maior toxicidade do que os organofosforados originais.

Foi demonstrado <sup>[80,84]</sup> que a junção dos dois métodos, ozonização e radiação UV, é extremamente eficaz na mineralização de certos compostos orgânicos, assim como utilizar carvão activado para adsorver poluentes, extrai-los e posteriormente utilizar o ozono na sua decomposição <sup>[80,85]</sup>.

Os processos avançados de oxidação, não englobam o processo fotoquímico; são caracterizados pela produção de radicais hidroxilo através das várias reacções químicas. Os radicais hidroxilo produzidos por estes compostos têm um potencial de oxidação mais elevado do que o ozono e podem atacar de um modo não selectivo moléculas orgânicas e inorgânicas. Entre os formadores de radicais hidroxilo destaca-se o reagente de Fenton <sup>[86]</sup>. O reagente de Fenton é uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a que é adicionada a um catalisador de ferro (FeSO<sub>4</sub>) sendo muito utilizado na oxidação de contaminantes em águas residuais, lamas, ou mesmo solos e sedimentos contaminados <sup>[87,88]</sup>. Na Tabela 1.2 estão listadas as substâncias mais utilizadas como oxidantes, na degradação de pesticidas.

## INTRODUÇÃO

Tabela 1.2 Processos de oxidação mais utilizados para degradação de pesticidas em águas [26].

Processos	Oxidante(s)	Outros compostos	Outras fontes de energia	Nota
Ozonização (pH > 8)	Ozono (O <sub>3</sub> )	lão hidroxilo	Não	
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub>	Não	Radiação UV	λ = 258 - 260 nm para O <sub>3</sub>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Não	Não	
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Não	Radiação UV	
Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	lão ferro (Fe <sup>2+</sup> )	Não	Formação de lamas
Tipo fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	lão férrico (Fe <sup>3+</sup> )	Não	
Foto-fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup>	Radiação ultravioleta/ Radiação visível (UV/Vis) ou Radiação solar	λ < 400 nm para Fe <sup>3+</sup>
Foto-ferrioxalato/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> , oxalato	Radiação UV/Vis (solar)	λ < 550 nm
Fenton anódico	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eléctrodo de ferro	Corrente eléctrica	
Fenton electroquímico	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eléctrodo de ferro	Corrente eléctrica	Formação de lamas
Fenton fotoeléctrico	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eléctrodo de ferro	Radiação UV/Vis (solar), corrente eléctrica	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Não	Radiação UV	λ = 250 - 254 nm
TiO <sub>2</sub> /hv	Não	Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	Radiação solar ou UV/Vis	λ < 400 nm
Radiólise-γ	Não	Não (água)	Radiação γ	
Sonólise	Não	Não (água)	Ultra sons	

Não foi encontrada na bibliografia nenhuma referência em particular à remoção de piretróides por este processo.

#### 1.1.3.2.4 Remoção por nanofiltração

Este método de nanofiltração tem atraído interesse essencialmente para a remoção de bactérias, vírus e nitratos, embora tenha também revelado rejeições, em larga escala, de outros poluentes <sup>[89]</sup>.

Existem essencialmente dois mecanismos para reter solutos: exclusão pela carga e exclusão pelo tamanho. A exclusão pela carga é devido a interações electrostáticas entre a carga da membrana e a carga do soluto. A exclusão pelo tamanho baseia-se na relação entre o tamanho do poro e o tamanho das partículas. Uma membrana com carga elevada é capaz de excluir melhor os iões, particularmente os co-iões enquanto que uma membrana com poros pequenos retém melhor os solutos sem carga e tamanho elevado.

Num estudo com diclorvos, atrazina, diazinão e triadimefão concluiu-se que além do tamanho da partícula, a hidrofobicidade das moléculas e/ou os seus momentos dipolo intervêm para as elevadas taxas de retenção destes compostos <sup>[90]</sup>. Kiso *et al* <sup>[91]</sup> num estudo com 14 pesticidas (simazina, simetrina, atrazina malatião, molinato, clorpirifos ...) concluíram que, além do tamanho molecular influenciar a filtração, todos os pesticidas adsorviam às nanomembranas, sendo esta adsorção controlada pela hidrofobicidade do composto, significando que um soluto com elevado  $pK_{ow}$  será mais facilmente rejeitado pela membrana.

Não foi detectada até à data qualquer referência bibliográfica para remoção de piretróides por este método.

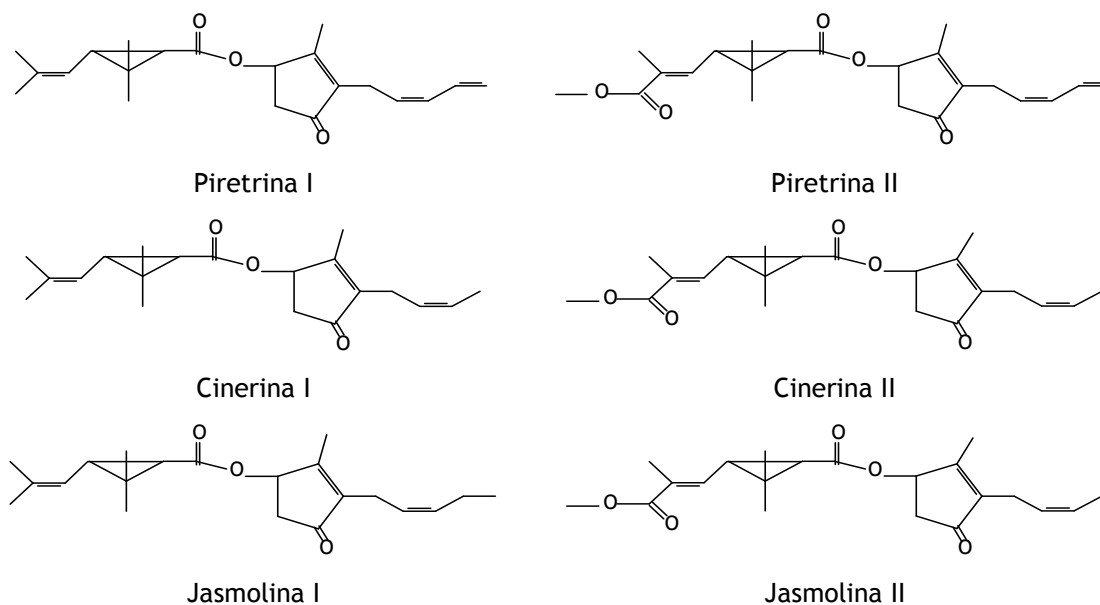
# 1.2 PESTICIDAS PIRETRÓIDES

## 1.2.1 Origem

As piretrinas naturais eram já conhecidas na China desde o século I a. c.. O piretro, o pó das flores de *Chrysanthemum cinerariaefolium* (agora *Tanacetum cinerariaefolium* <sup>[23]</sup>) e as piretrinas extraídas destas flores têm sido utilizadas como insecticidas há centenas de anos <sup>[92]</sup>. O termo piretro refere-se ao extracto de plantas, enquanto o termo piretrina refere-se aos constituintes activos do piretro. Datam do século XVII os primeiros dados sobre estes compostos. O piretro é utilizado há mais de 60 anos para impedir pragas em produtos armazenados e cereais <sup>[92]</sup>. É eficaz contra inúmeras espécies de insectos e inofensivo em mamíferos em circunstâncias normais.

As piretrinas são muito instáveis à luz solar, o que restringe a sua utilização. No entanto, as propriedades notórias das piretrinas naturais atraíram a atenção de químicos orgânicos, dirigindo a pesquisa no sentido de clarificar a estrutura destes ésteres naturais. Este primeiro período de investigação da química dos piretróides iniciou-se em meados de 1910 e concluiu-se em 1958 com a descoberta das estruturas de seis compostos activos, a piretrina I e II, cinerina I e II e a jasmolina I e II <sup>[93]</sup> (Figura 1.4).

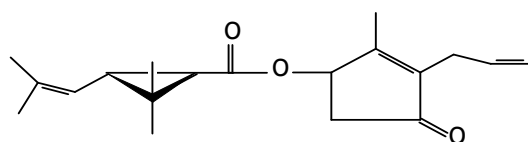
No período seguinte, foram sintetizados vários piretróides, com base nos conhecimentos adquiridos anteriormente. Desde essa época designaram-se por piretróides, as piretrinas naturais e os seus derivados sintéticos. Foi demonstrado que os centros fotoestáveis da estrutura molecular dos piretróides poderiam ser substituídos por unidades alternativas, produzindo compostos mais estáveis à luz, mantendo a sua capacidade insecticida e continuando a ser pouco nocivos para os mamíferos <sup>[92]</sup>.



**Figura 1.4** Estruturas químicas dos compostos activos do piretro; piretrina I, piretrina II, cinerina I, cinerina II, jasmolina I e jasmolina II.

A 1ª geração de piretróides, contém apenas a aletrina, um duplicado sintético de um constituinte do piretro, a cinerina I. Foi comercializado em 1949 e marcou uma era de síntese muito complexa, envolvendo 22 reacções químicas [2].

Com o desenvolvimento dos conhecimentos de síntese surgiu a 2ª geração de piretróides, mais eficazes que os piretróides naturais; não são, no entanto, tão fotoestáveis e eficientes para serem utilizados na agricultura. Em contrapartida, são utilizados para uso doméstico, como a bioaletrina, fenotrina, sendo a resmetrina o mais frequente. Na Figura 1.5 está representada a estrutura química da bioaletrina, um piretróide de 2ª geração.



**Figura 1.5** Estrutura química de um piretróide de 2ª geração, a bioaletrina.

## INTRODUÇÃO

O primeiro piretróide sintético fotoestável, o fenvalerato, foi descoberto em 1976, e imediatamente a seguir surge a permetrina (1977). A 3ª geração inclui estes últimos compostos que são estáveis à luz solar e pouco voláteis podendo ser, estes sim, utilizados na agricultura.

Posteriormente, foram descobertos e sintetizados sucessivamente outros piretróides, partindo de compostos com ciclopropano. A 4ª geração de piretróides destaca-se pela diferença na quantidade necessária para produzir efeito insecticida (cerca de 10 vezes menos). São exemplo a ciflutrina (1980), a flumetrina (1982), o fenpropatíon e fluvalinato (1983), a cialotrina e bifentrina (1985) e a teflutrina (1987) <sup>[92]</sup>. Todos estes compostos são fotoestáveis e com uma volatilidade muito reduzida <sup>[2]</sup>.

Na Tabela 1.3 estão listados por ordem alfabética os piretróides listados até 1997 <sup>[94]</sup>

**Tabela 1.3** Lista de piretróides manufacturados até 1997 <sup>[94]</sup>.

Piretróides		
Acrinatrina	Θ-Cipermetrina	τ-Fluvalinato
Aletrina	Ζ-Cipermetrina	Halfenproxe*
Bifentrina	Cifenotrina	Imiprotrina
Bioaletrina	Deltametrina	Permetrina
Bioresmetrina	Empetrina	Piretrina
Cadetrina (RU 15525)	Esdepaletrina	Praletrina
Cicloprotrina	Esfenvalerato	Resmetrina
Ciflutrina	Etofenproxe*	Silafluofeno*
β-Ciflutrina	Fenotrina (sumitrina)	Teflutrina
Cialotrina	Fenpropatrina	Tetrametrina
λ-Cialotrina	Fenvalerato	δ-tetrametrina
Cipermetrina	Flucitrinato	Tralometrina
α-Cipermetrina	Flufenproxe*	Transflutrina
β-Cipermetrina	Flumetrina	ZXI 8901

\* Piretróides não ésteres

Os piretróides sintéticos podem-se dividir ainda em duas categorias distintas, tipo I e tipo II, com base nos sintomas em animais de laboratório, a quem forem administrados em doses tóxicas. Do tipo I fazem parte a bifentrina e a permetrina enquanto do tipo II a fenpropatrina, λ-cialotrina, cipermetrina e deltametrina. Os piretróides tipo II contêm um grupo ciano <sup>[95,96]</sup> e normalmente são insecticidas mais potentes <sup>[97]</sup>. Na Tabela 1.4 estão

listados os piretróides seleccionados para este trabalho, sendo o fenvalerato (tipo II) e a permetrina (tipo I) de 3ª geração e, os restantes, são todos da 4ª geração, nomeadamente a bifentrina (tipo I), a fenpropratrina, a  $\lambda$ -cialotrina, a  $\alpha$ -cipermetrina e a deltametrina, em que os respectivos nomes estão de acordo com as regras da “International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC).

A estereoisomeria destes compostos tem grande importância na sua eficácia. Vários piretróides têm diferentes formas isoméricas demonstrando toxicidades distintas e intensidade insecticida diferente. Estes compostos insecticidas são sintetizados e vendidos com apenas um isómero (o mais activo), ou então misturas contendo dois, quatro ou oito estereoisómeros diferentes [98]. Geralmente os isómeros *cis* são mais tóxicos do que os *trans* [99]. A perturbação na função dos canais de sódio é estereoespecífica [100]. Os estereoisómeros que actuam mais intensamente nas funções dos canais de sódio têm uma actividade toxicológica e insecticida mais potente.

### 1.2.2 Caracterização física e química

As características físico-químicas dos piretróides são determinantes para a sua dispersão ambiental, transporte e mesmo metabolização e toxicidade.

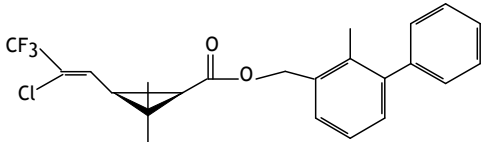
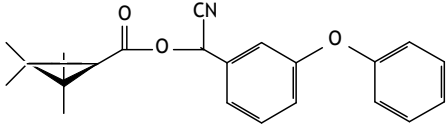
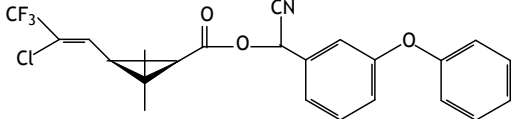
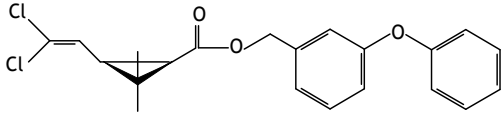
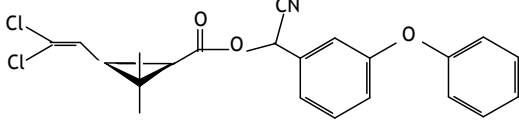
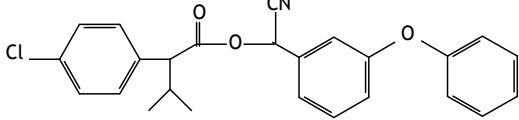
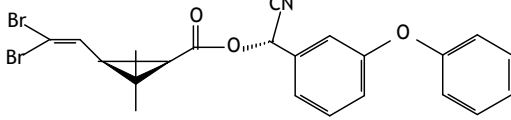
Na Tabela 1.5 estão representados os parâmetros físico-químicos dos piretróides em estudo (bifentrina, fenpropratrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina,  $\alpha$ -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina) nomeadamente solubilidade, massa molecular, pressão de vapor e  $pK_{ow}$ .

Os piretróides sintéticos são muito hidrofóbicos, o que se reflecte na sua baixa solubilidade e elevado coeficiente de partilha octanol/água [101].

Apresentam também elevados pontos de ebulição e uma baixa pressão de vapor o que diminui as possibilidades de volatilização.

## INTRODUÇÃO

Tabela 1.4 Estruturas químicas dos piretróides seleccionados para este trabalho.

Nome do Piretróide	Estrutura Nome da IUPAC	Tipo
Bifentrina	 <p>2-metilbifenil-3- ilmetil (Z)-(1RS)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-prop-1-enil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato</p>	I
Fenpropatrina	 <p>(RS)-α-ciano-3-fenoxibenzil 2,2,3,3,-tetrametilciclopropanocarboxilato</p>	II
λ-Cialotrina	 <p>(S)-α-ciano-3-fenoxibenzil (Z)-(1R)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoropro-penil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato</p>	II
Permetrina	 <p>3-fenoxibenzil (1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato</p>	I
α-Cipermetrina	 <p>(S)-α-ciano-3-fenoxibenzil (1R)-cis-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato</p>	II
Fenvalerato	 <p>(RS)-α-ciano-3-fenoxibenzil (RS)-2-(4-clorofenil)-3-metilbutirato</p>	II
Deltametrina	 <p>(S)-α-ciano-3-fenoxibenzil (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato</p>	II

### 1.2.3 Aplicação

Os piretróides sintéticos actuam sobre um largo espectro de pragas. Devido à necessidade de usar pequenas quantidades (10 g ingrediente activo/ha), à selectividade, ao reduzido risco para os utilizadores (rápida biotransformação e excreção pelos mamíferos) e ao baixo impacto ambiental, os piretróides começaram a ser extensamente utilizados <sup>[102]</sup>. Actualmente os piretróides sintéticos são utilizados em todo o mundo no controlo de pestes, a nível da agricultura, da actividade florestal, uso doméstico, industrial, veterinário e armazenamento de produtos, estando incluídos no Sistema de Protecção Integrada\*. Na Tabela 1.6 estão descritos os piretróides com venda autorizada em Portugal, utilizados como produtos fitofarmacêuticos e o respectivo prazo de segurança.

Como se pode verificar, alguns piretróides nomeadamente a fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato e permetrina deixaram de ter venda autorizada. Estas substâncias foram retiradas do mercado comunitário ou por desinteresse por parte das empresas em notificá-las ou por decisão desfavorável da Comissão após reavaliação, por se ter reconhecido representarem um risco para o homem, animais ou ambiente inaceitável de acordo com a Directiva 91/414/CEE <sup>[14]</sup>.

Cronologicamente os piretróides constituem o 4º maior grupo de insecticidas (depois dos organoclorados, organofosforados e carbamatos) <sup>[102]</sup>. Os pesticidas piretróides tornaram-se a classe mais significativa de insecticidas agrícolas, sobretudo após restrição aos organofosforados <sup>[103]</sup>. Considerados os insecticidas lipofílicos mais potentes <sup>[104]</sup>, a sua aplicação estendeu-se rapidamente pelo mundo inteiro <sup>[105,106]</sup>.

Praticamente todos os países produtores de algodão recorrem à utilização de piretróides <sup>[107-114]</sup> no algodoeiro, assim como no armazenamento de produtos com algodão e lãs <sup>[106]</sup>, sendo ainda utilizados no armazenamento do trigo e arroz <sup>[115]</sup> e directamente em grãos de cereais <sup>[116]</sup>.

---

\* Sistema de Protecção Integrada é a entidade que coordena a informação relativamente a pestes e ambiente em associação com métodos de controlo de pestes nomeadamente métodos biológicos, agrícolas, genéticos e químicos para prevenir níveis inaceitáveis de destruição por pragas utilizando o método mais económico, com menor risco possível para pessoas, bens e ambiente.

## INTRODUÇÃO

**Tabela 1.5** Parâmetros físico-químicos de alguns piretróides.

Composto	CAS No.	Massa molecular (g/mol)	Solubilidade em água	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (mPa)	K <sub>ow</sub>	pK <sub>a</sub>
Bifentrina	82657-04-3	422,9	0,1 mg/L	51 - 66		0,024 (25°C)	pK <sub>ow</sub> >6	n.a.
Fenpropatrina	64257-84-7	349,4	14,1 µg/L (25°C)	45 - 50		0,730 (20°C)	pK <sub>ow</sub> =6 (20°C)	n.a.
λ-cialotrina	91465-08-6	449,9	0,005 mg/L (pH 6,5) 0,004 mg/L (pH 5,0)	47,5 - 48,5		2 x 10 <sup>-4</sup> (20°C)	pK <sub>ow</sub> =7 (20°C)	n.a.
Permetrina	52645-53-1	391,3	0,2 mg/L (20°C)	34 - 35	>290	0,07 (20°C)	pK <sub>ow</sub> =6,1 (20°C)	n.a.
α-cipermetrina	52315-07-8	416,3	0,01 mg/L (25°C)	78 - 81	200 (9,3 Pa)	2,3 x 10 <sup>-2</sup> (20°C)	pK <sub>ow</sub> =6,94 (pH 7)	n.a.
Fenvalerato	51630-58-1	419,9	< 10 µg/L	39,5 - 53,7	Decompõe-se	1,92 x 10 <sup>-2</sup> (20°C)	pK <sub>ow</sub> =5,01 (23°C)	n.a.
Deltametrina	52918-63-5	505,2	<0,2 µg/L	100-102		1,24 x 10 <sup>-5</sup> (25°C)	pK <sub>ow</sub> =4,6 (25°C)	n.a.

pK<sub>ow</sub> valor do coeficiente de partilha n-octanol/água

n.a. - Não aplicável

**Tabela 1.6** Piretróides autorizados em Portugal como produtos fitofarmacêuticos, com recomendação de utilização e respectivos intervalos de segurança <sup>[117-119]</sup>.

Piretróides autorizados	Utilização recomendada e intervalo de segurança
Acrinatrina	Feijoeiro, meloeiro, pepino, pimenteiro e tomateiro - 3 dias Macieira, pereira e videira - 21 dias.
$\alpha$ -Cipermetrina	Beringela, couves, pimento, tomateiro, alface - 4 dias. Alface <sup>a)</sup> , macieira, pereira e pessegueiro - 1 semana. Batateira, ervilheira e videira - 2 semanas.
$\beta$ -Ciflutrina	Tomateiro - 2 dias. Couve-flor, couve lombarda, couve repolho, macieira e pereira - 7 dias. Batateira e videira - 2 semanas.
Bifentrina	Feijoeiro, meloeiro, morangueiro e tomateiro - 3 dias. Macieira e pereira - 3 semanas.
Ciflutrina	Tomateiro e couves <sup>b)</sup> - 2 dias. Macieira, pereira - 7 dias Batateira e videira - 2 semanas
Cipermetrina	Couves, melancia, meloeiro, pepino, pimenteiro e tomateiro - 2 dias. Alface <sup>a)</sup> , couve de folha, macieira, marmeleiro <sup>a)</sup> e pereira - 1 semana Batateira, ervilheira, faveira, feijoeiro e videira - 2 semanas. Morangueiro - 3 semanas
Deltametrina	Beringelas, cogumelos, couves, ervilheira, faveira, feijoeiro, morangueiro e tomateiro - 2 dias. Citridos - 4 dias. Alface, aipo, alho, cebola, cerejeira, meloeiro, macieira, oliveira, pereira e pessegueiro - 1 semana. Batateira <sup>b)</sup> , tabaco e videira - 2 semanas. Aveia, centeio, cevada, trigo e triticale - 3 semanas. Aveleira - 8 semanas
Esfenvalerato	Tomateiro - 2 dias. Couves - 7 dias. Batateira, macieira e pereira - 15 dias. Aveia <sup>c)</sup> , centeio <sup>c)</sup> , cevada <sup>c)</sup> e trigo <sup>c)</sup> - 56 dias.
Fenpropatrina <sup>d)</sup>	Tomateiro, meloeiro e feijoeiro - 2 dias. Macieira, pereira e pessegueiro - 1 semana.

Continua

## INTRODUÇÃO

---

<b>Fenvalerato</b> <sup>e)</sup>	Couve e pessegueiro - 1 semana. Batateira, macieira, pereira e videira - 2 semanas.
<b>Flucitrinato</b> <sup>f)</sup>	Tomateiro - 2 dias. Macieira, pereira e pessegueiro - 1 semana. Batateira e videira - 2 semanas.
<b>λ-Cialotrina</b>	Couves, feijoeiro, pimenteiro e tomateiro - 2 dias. Batateira, macieira, milho <sup>g)</sup> , pereira e videira - 14 dias. Aveia, cevada e trigo - 21 dias.
<b>Permetrina</b> <sup>h)</sup>	Couves e tomateiro - 2 dias. Macieira e pereira - 1 semana. Videira - 2 semanas.
Piretrinas com butóxido de piperonilo	-
τ-fluvalinato <sup>i)</sup>	Macieira, pereira e pessegueiro - 1 semana.
Teflutrina	Milho - não necessita de intervalo de segurança

---

<sup>a)</sup> Autorizado neste produto até 2002.

<sup>b)</sup> Prazo de segurança alterado para 7 dias em 2003.

<sup>c)</sup> Autorizado a partir de 2005

<sup>d)</sup> Data de cancelamento em 31/12/2002 com data limite para utilização até 31/12/2003

<sup>e)</sup> Deixou de estar em qualquer lista a partir de 1997.

<sup>f)</sup> Data de cancelamento em 31/12/2001 com data limite para utilização até 31/12/2002.

<sup>g)</sup> Prazo de segurança alterado para 60 dias.

<sup>h)</sup> Data de cancelamento em 27/06/2001 com data limite para utilização até 27/06/2002.

<sup>i)</sup> Data de cancelamento em 31/12/2001 com data limite para utilização até 31/12/2003

São ainda normalmente veiculados em fumigadores como importantes armas na defesa do homem para a doença das Chagas e na melhoria de outros aspectos de saúde pública <sup>[120]</sup>. São uma das armas mais utilizadas no combate à malária <sup>[121]</sup> e são fundamentais a nível veterinário, no tratamento de doenças e manutenção da saúde de ovelhas, cabras, cavalos e cães <sup>[23]</sup>.

A utilização crescente de piretróides foi notável nas últimas décadas. Só entre 1989 e 1990 foram produzidas cerca de 1000 toneladas (ton) de fenvalerato, 600 ton de permetrina, 340 ton de cipermetrina, 250 ton de deltametrina e algumas centenas de ton de tetrametrina.

Consequentemente as flores (apenas as brancas) do *Tanacetum cinerariaefolium* atingiram um grande valor comercial. O mercado mundial consome cerca de 20.000 ton de

flores secas/ ano enquanto as suas necessidades são de 25.000 ton /ano, sendo o preço do extracto de flores cerca de 413 € /Kg <sup>[122]</sup>. Actualmente os grandes produtores destas flores são países Africanos como o Quênia, Tanzânia e Ruanda <sup>[93]</sup>, superando o Japão que foi o impulsionador desta produção.

### 1.2.3.1 Impacto a nível ambiental

Tal como os pesticidas em geral, os piretróides partilham alguns efeitos colaterais não desejáveis. Uma das implicações da utilização dos pesticidas relaciona-se com os efeitos nocivos em insectos não alvo. A toxicidade em insectos polinizadores como as abelhas implica grandes prejuízos económicos e ambientais. Com excepção do fluvalinato, os piretróides sintéticos são muito tóxicos para as abelhas <sup>[123]</sup>.

Têm sido detectados pesticidas em águas subterrâneas e superficiais com níveis até cerca de 10 µg/L e com os mais variados pesticidas <sup>[124]</sup>. Os piretróides são extremamente tóxicos para os organismos aquáticos <sup>[125,126]</sup>. Apesar da sua reduzida solubilidade em água <sup>[94,125]</sup> a toxicidade dos piretróides sintéticos para peixes, em ensaios laboratoriais, situa-se numa escala abaixo dos ppb <sup>[127]</sup>. É por isso, necessário um completo conhecimento do destino, em termos ambientais, destes pesticidas, principalmente nos ecossistemas aquáticos, para uma avaliação do risco ecológico associado <sup>[124]</sup>.

### 1.2.4 Mecanismos de actuação e metabolização

As piretrinas e piretróides actuam como tóxicos de contacto ou ingestão afectando o sistema nervoso central e periférico dos insectos, mesmo em doses reduzidas <sup>[102]</sup>. No entanto, não são inibidores das colinesterases como os insecticidas organofosforados e carbamatos. A acção dos piretróides ocorre a nível dos canais de sódio, num ambiente lipofílico da membrana e interferem na permeabilidade aos iões sódio, originando descargas sinápticas, repetitivas, despolarização da membrana e por último a morte <sup>[128]</sup>.

Os efeitos de toxicidade dependem essencialmente da toxicidade do composto, da capacidade das formulações penetrarem mais ou menos rapidamente no corpo do insecto e ainda, de interagirem com os sistemas nervoso central e periférico.

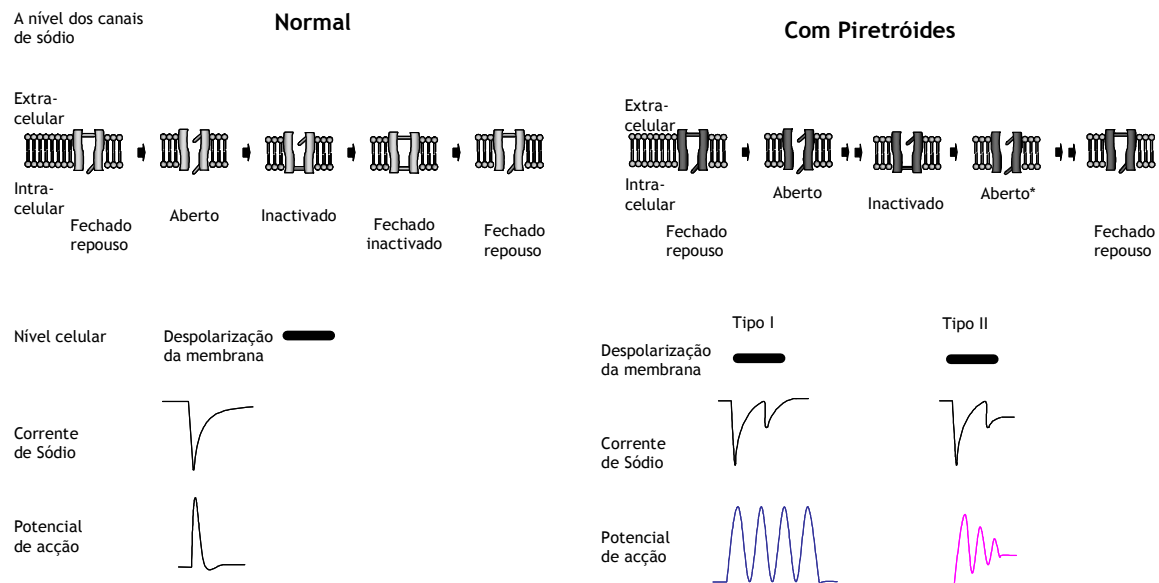
As células nervosas, no estado normal, têm uma determinada diferença de potencial. Se se alterar a quantidade de iões que passam através dos respectivos canais irá originar uma despolarização da membrana, provocando por sua vez uma libertação de neurotransmissores. São estes neurotransmissores que intervêm na comunicação entre as células. Estas mensagens

## INTRODUÇÃO

eléctricas enviadas entre neurónios permitem gerar uma resposta, como por exemplo, um movimento.

Os canais de sódio estão normalmente fechados, existindo uma diferença de potencial na membrana neuronal. Durante a despolarização da membrana, uma fracção dos canais de sódio abrem gerando um gradiente de corrente de sódio. Este processo designa-se por activação dos canais de sódio, e depende do potencial de membrana. No entanto, uma vez abertos, mantêm-se assim apenas por aproximadamente 1 milissegundo antes de ocorrer a inactivação. Este processo envolve uma alteração conformacional nas proteínas dos canais de sódio, que apesar de abertos estão bloqueados. Esta inactivação também é dependente do potencial. Quando a diferença de potencial de membrana é restabelecida os canais de sódio são desactivados ou fechados <sup>[129]</sup>. Na Figura 1.6 estão representados os canais de sódio, assim como o potencial de membrana numa célula com e sem piretróides.

Pode-se observar a alteração da despolarização da célula quando em presença de piretróides tipo I e tipo II. Geralmente, os compostos tipo II atrasam a inactivação dos canais de sódio mais tempo do que os do tipo I <sup>[95]</sup>.



**Figura 1.6** Efeitos dos piretróides na excitabilidade neuronal. Este esquema mostra os efeitos dos piretróides num canal de sódio, na corrente de sódio em toda a célula e ainda a sua acção nos potenciais celulares. Numa situação normal para limitar a entrada de sódio e a despolarização, os canais de sódio ficam inactivos e têm de entrar num estado de repouso antes de abrir. Numa situação com piretróides estes inibem a função dos canais de sódio atrasando a sua inactivação e permitindo o fluxo de sódio. A corrente de sódio percorre toda a célula levando a uma despolarização (adaptado <sup>[95]</sup>).

Ambos os tipos de piretróides I e II inibem o sistema nervoso dos insectos, e a diferença está no modo como se ligam aos canais de sódio. Alguns piretróides tipo II também têm um modo de acção que afecta o neurotransmissor ácido  $\gamma$ -aminobutírico (GABA). No entanto, ambos provocam uma despolarização na célula nervosa: os tipo I, como a permetrina, originam sinais repetitivos com variações de potencial; os piretróides tipo II, ou ciano-piretróides, originam uma despolarização mais longa após cada variação de potencial, tendo como consequência não sinais repetitivos, mas um aumento da despolarização resultando numa falência na transmissão nervosa <sup>[130]</sup>.

Normalmente as formulações com piretróides têm um agente sinérgico, habitualmente o butóxido de piperonilo. Estes agentes sinérgicos actuam pela inibição de uma enzima que os insectos possuem que lhes permite metabolizar, em pequenas escala, os piretróides. A adição de um agente sinérgico permite aumentar a potência dos piretróides entre 10 a 300 vezes <sup>[131]</sup>.

A temperatura ambiente tem também um efeito marcado na actividade insecticida dos piretróides. A actividade insecticida aumenta quando baixa a temperatura <sup>[132]</sup>.

A metabolização mais frequente dos piretróides inclui a hidrólise da ligação éster <sup>[133]</sup>, produção de ácidos e álcoois, oxidação e/ou conjugação de várias partes da molécula. O grau destas transformações e o tipo de metabolismo envolvido varia com o organismo <sup>[130]</sup>. Os metabolitos formados, sendo mais hidrófilos, são eliminados facilmente na urina antes que possam atingir locais sensíveis no organismo <sup>[104,128]</sup>. Estas vias metabólicas presentes nos mamíferos contrastam no entanto com a não metabolização nos insectos.

Apenas os piretróides lipofílicos não metabolizados actuam nas membranas neuronais. Esta biotransformação dos piretróides ocorre essencialmente a nível hepático.

A razão de segurança (expressa em termos de dose letal média representativa para insectos/dose letal média representativa para mamíferos) é 500 para as piretrinas e 1.300 para a deltametrina, valores muito superiores, por exemplo, em relação aos organofosforados (paratião e dimetoato, 5 e 37, respectivamente) <sup>[128]</sup>. A susceptibilidade dos insectos pode ser explorada utilizando os piretróides em doses baixas, porque teoricamente têm um risco menor para os mamíferos <sup>[134,135]</sup>.

### 1.2.5 Toxicidade em mamíferos

Apesar dos piretróides terem um elevado nível de toxicidade e selectividade para o sistema nervoso dos insectos e baixa acção nos mamíferos, podem provocar alguns sintomas nestes últimos, nomeadamente se há sobre-exposição através da pele. No entanto, a reduzida toxicidade nos mamíferos sugere que os metabolitos não são muito tóxicos.

## INTRODUÇÃO

Contudo, os piretróides têm vindo a ser objecto de alguma controvérsia pelo efeito tóxico ao longo do tempo no homem <sup>[104,130]</sup>.

Como já foi referido, estão descritos dois tipos de manifestações de toxicidade em mamíferos de laboratório <sup>[95,136]</sup>. Os piretróides tipo I produzem uma síndrome pouco agressiva, aumentando a sensibilidade a estímulos externos e pequenos tremores que se vão espalhando por todo o corpo com prostração (ou síndrome T). Este efeito é mediado pela estimulação repetitiva dos canais de sódio axonais. O envenenamento com piretróides tipo II provoca ataxia, convulsões, hiperactividade, coreatetose e uma profunda salivação (CS síndrome). Estão descritos na Tabela 1.7 alguns piretróides tipo I e tipo II, com os respectivos valores de LD<sub>50</sub> para ratos e seus sintomas.

**Tabela 1.7** Sintomas de toxicidade, tipo I e tipo II, obtidos em ratos <sup>[137]</sup>.

Tipo	Piretróide	<i>cis:trans</i>	LD <sub>50</sub> mg/Kg oral	Sintomas
I: Sem grupo ciano	Piretrina	20:80	584-900	“Síndrome T”.
	Permetrina		>6000	Espasmos agressivos
	Aletrina			Aumento de sensibilidade a estímulos externos.
	Tetrametrina			Prostração Tremor
II: Com grupo ciano	Cipermetrina	47:44	200-800	“Síndrome CS”
	Deltametrina			Coreoatetose
	Fenvalerato			Salivação

Os efeitos tóxicos são causados essencialmente através de uma indução repetitiva da actividade nervosa, mediada pela interacção do piretróide com os canais de sódio da membrana. Os efeitos adversos induzidos pelos piretróides são consequência da hiperexcitabilidade neuronal <sup>[96]</sup>.

Verificou-se em trabalhadores, encarregados de administrar piretróides, vários sintomas que incluíam sensações anormais (zumbidos e ardor), dores de cabeça, vertigens, náuseas e fadiga associadas com a exposição <sup>[96,138]</sup>. Estão descritos algumas síndromes

nomeadamente de fadiga crónica, de uma forma endémica. Estes factos levam à hipótese da existência de um causador de origem química que se suspeita ser um piretróide <sup>[130]</sup>.

Os piretróides têm uma pressão de vapor baixa e têm uma elevada tendência para serem adsorvidos por materiais como têxteis e poeiras. São muito persistentes no interior das casas: a deltametrina tem um tempo de semi-vida estimado em cerca de 10 anos <sup>[130]</sup>. Sendo lipofílicos, possuindo baixas pressões de vapor, reduzem a possibilidade de inalação, mas por outro lado estas propriedades físico-químicas favorecem a absorção através da pele <sup>[130,139]</sup>.

### 1.2.5.1 Toxicidade aguda

A toxicidade aguda associada a piretrinas parece estar relacionada com as propriedades alergénicas destes compostos. A exposição humana a piretrinas naturais pode causar dermatites, ataques de asma e reacções anafilácticas <sup>[137]</sup>. Não há muitos registos de respostas alérgicas a piretróides sintéticos. Todavia foram detectadas respostas imunológicas e alérgicas em linfócitos e basófilos humanos *in vitro*, na presença de piretróides e butóxido de piperonilo <sup>[140]</sup>.

Os piretróides que têm uma toxicidade aguda mais elevada são o esfenvalerato, deltametrina, bifentrina, teflutrina, flucitrinato, cialotrina e fenpropatrina, todos pertencentes à 4ª geração.

Estudos de toxicidade aguda e sub-aguda demonstraram a neuro-toxicidade em doses elevadas e hipertrofia hepática em animais <sup>[123]</sup>.

Tem sido descrito no homem uma forma de toxicidade a estes compostos, nomeadamente a parestesia (ardor e formigueiro) registada em trabalhadores que pulverizam pesticidas piretróides contendo o grupo ciano <sup>[141]</sup>. Os piretróides estão descritos como severamente irritantes para pele e olhos <sup>[123]</sup> mas normalmente a acção é reversível.

### 1.2.5.2 Toxicidade crónica e sub-crónica

Em animais testados para avaliação da toxicidade crónica e sub-crónica, verificou-se uma diminuição do crescimento e também hipertrofia hepática.

Dependendo do piretróide e do organismo em estudo, outros efeitos possíveis são a supressão do sistema imune, danos no sistema nervoso e alteração na reprodução <sup>[123]</sup>.

Existem evidências de danos irreversíveis causados em pacientes com intoxicação a piretróides, apesar de os metabolizarem. Têm sido observadas alterações após dois anos de

exposição, como perturbações visuais e desordens do sistema nervoso vegetativo. Muitos destes doentes exibem também uma patologia auto-imune.

Surgiram sintomas neuronais não específicos nos soldados enviados para a Guerra do Golfo, expostos a misturas de pesticidas, como acção preventiva contra a malária. O aparecimento destes sintomas pode estar correlacionado com a exposição simultânea a vários agentes nomeadamente permetrina, brometo de piridostigma e um repelente de insectos. O efeito combinado destes três agentes provocou lesões neuropatológicas evidenciadas em 5 % dos soldados <sup>[142]</sup>.

### 1.2.5.3 Potencial de mutagénese e carcinogénese

Foram realizados vários estudos para avaliação do potencial mutagénico dos piretróides cipermetrina, aletrina, cismetrina, permetrina e fenpropratrina. Os resultados foram positivos, no entanto o potencial mutagénico destes piretróides foi considerado baixo <sup>[123]</sup>.

Estudos de carcinogénese utilizando permetrina, resmetrina, fenvalerato e deltametrina revelaram um aumento de vários tipos de cancro, no entanto apenas a permetrina foi considerada pela EPA um potencial carcinogénio <sup>[123]</sup>. Esta avaliação foi também corroborada pela demonstração que a permetrina afecta a síntese de DNA em estudos com hepatócitos <sup>[143]</sup>. No entanto, Gandhi *et al* <sup>[144]</sup> propõem que a deltametrina também seja considerada carcinogénica atendendo ao seu efeito na indução de divisão de células anormais.

Num hospital pediátrico de Los Angeles, em que se estudou a associação entre o aparecimento de tumores cerebrais em crianças e a frequência e a forma de administração de pesticidas pelas mães, verificou-se que não existe associação entre a ocorrência daqueles tumores e a frequência de exposição aos pesticidas. No entanto, foi encontrada uma associação positiva, com aumento de risco, entre a ocorrência dos tumores e a exposição a pesticidas em spray <sup>[145]</sup>.

### 1.2.5.4 Interferência hormonal

Os disruptores endócrinos normalmente actuam a níveis de concentração muito mais baixos do que os toxicológicos, mas podem mimetizar ou interferir com compostos endócrinos <sup>[146]</sup>.

Uma exposição perinatal a fenvalerato em níveis bem mais baixos do que os tóxicos, durante o período de diferenciação sexual do cérebro terá efeitos em termos fisiológicos e

comportamentais de ratos machos <sup>[147]</sup>. Em linhas celulares de carcinoma da mama a sumitrina, fenvalerato e aletrina afectam o sistema endócrino, actuando como disruptores endócrinos <sup>[148]</sup>. A aletrina, cipermetrina, empenrina, fenvalerato, permetrina, imiprotrina, fenotrina e praletrina têm efeitos estrogénicos dependentes não só do pesticida mas também do tipo de células utilizadas <sup>[149]</sup>.

Considerando os resultados até à data os piretróides são colocados na lista dos disruptores endócrinos por vários investigadores <sup>[150]</sup>.

## 1.2.6 Análise de piretróides em águas

A água é um constituinte de vital importância para os ecossistemas no nosso planeta. A importância da qualidade, preservação e melhoramento da água tem aumentado diariamente.

O impacto ambiental dos pesticidas está numa escalada devido ao crescente número de substâncias activas utilizadas. A análise de resíduos destas substâncias requer uma contínua evolução das técnicas para detecção do maior número possível de compostos, e para uma redução do número de extracções e passos de limpeza <sup>[151]</sup>.

O enorme crescimento da utilização dos piretróides impôs a necessidade da sua análise, integrada por vezes numa perspectiva de análise multi-resíduos.

Referem-se de seguida métodos de análise de piretróides em águas com particular destaque para os métodos cromatográficos e métodos imunoenzimáticos, todos eles precedidos de métodos de extracção.

### 1.2.6.1 Métodos de extracção

Geralmente a análise de piretróides em águas não se pode efectuar sem uma prévia preparação da amostra, devido a esta se encontrar muito diluída ou ser muito complexa. Esta preparação consiste em extrair os piretróides do meio aquoso, concentrando-os e removendo outros compostos que tenham sido co-extraídos e/ou co-concentrados e que possam interferir na análise <sup>[152]</sup>.

Os métodos recomendados para extracção e concentração de piretróides são a extracção líquido-líquido (LLE) e a extracção em fase sólida (SPE). Recentemente a microextracção líquido-líquido também é recomendada pela “Environmental Protection Agency” (EPA) <sup>[152]</sup>.

Na Tabela 1.8 estão resumidas as principais condições de vários métodos de extracção, eliminação de interferentes e concentração aplicados a extractos que têm sido propostos por diversos autores para a análise de piretróides em águas.

### 1.2.6.1.1 Extracção líquido-líquido

A técnica LLE está descrita em muitos métodos recomendados pela EPA e é utilizada há décadas devido à sua simplicidade [153].

Nos protocolos laboratoriais a LLE recorre a ampolas de decantação requerendo, para ganho de sensibilidade, volumes consideráveis de amostra (0,5 - 1 L) e de solvente orgânico (5 - 100 mL), para a recuperação eficaz dos piretróides [125,154,155].

Um aspecto importante na determinação de poluentes em águas é a sua partição entre a matéria suspensa e a água. Um argumento a favor da utilização da LLE é que os contaminantes são extraídos tanto da água como da matéria suspensa, enquanto que por SPE apenas os contaminantes dissolvidos em água são analisados.

A miniaturização da LLE tem vindo no entanto a assumir-se como uma alternativa importante em química analítica. Um exemplo é a utilização da microextracção líquido-líquido ( $\mu$ LLE) no enriquecimento de analitos para injeção directa no instrumento de análise [156]. A miniaturização permite reduzir simultaneamente o tempo analítico e o consumo de solventes orgânicos.

### 1.2.6.1.2 Extracção em fase sólida

Na actual era da “química verde” as técnicas de preparação de amostras já não se compadecem com o consumo excessivo de solventes orgânicos tóxicos, considerando o impacto ambiental que isso acarreta.

A técnica de extracção em fase sólida (SPE) é uma técnica de preparação de amostra que se tornou-se disponível no mercado em 1978, como técnica alternativa à LLE [151].

A extracção em fase sólida é baseada no princípio de que os componentes de interesse, principalmente moléculas orgânicas, são retidos num sorbente específico, com partículas de tamanhos diferentes. Existem diferentes tipos de sorbentes, entre os quais a sílica modificada ou não modificada, a alumina, polímeros, octadecil, octil e ciclohexil.

Existem no mercado dois formatos de invólucros para implementar a SPE, nomeadamente, o cartucho (polipropileno ou vidro) e o disco, possuindo este último, enchimentos com tamanho de partícula inferior (8 - 40  $\mu$ m) à dos cartuchos. Esta característica proporciona uma maior capacidade de retenção e maior reprodutibilidade com redução do tempo analítico quando são utilizados grandes volumes de amostra [157].

## INTRODUÇÃO

Os discos estão disponíveis com diferentes diâmetros (4,6 mm, 47 mm e 93 mm). A principal vantagem de usar discos em vez de cartuchos está relacionada com o facto de se poderem usar caudais mais elevados o que reduz significativamente o tempo de análise <sup>[158]</sup>. Em geral as recuperações são também mais elevadas quando se utiliza discos em vez de cartuchos <sup>[159]</sup>. Está descrito que a extracção por discos utiliza menos 90 % do solvente do que o utilizado na LLE e menos 20 % do solvente utilizado com cartuchos <sup>[151]</sup>.

A técnica SPE tem ainda sobre a extracção líquido-líquido as vantagens de conferir maior selectividade à extracção, de possibilitar uma maior segurança para quem trabalha e para o ambiente do laboratório, de possibilitar a automatização <sup>[160]</sup>, de ter um protocolo analítico simples, de ser rápida e com menor manuseamento, reduzindo as probabilidades de perdas e/ou contaminações, de ter boas recuperações e reprodutibilidade; de reduzir as reacções cruzadas com extractos altamente purificados, e de ser compatível com qualquer tipo de análise instrumental <sup>[161]</sup>.

São actualmente muito numerosas as publicações que referem o recurso a esta técnica, existindo vários artigos de revisão, abordando tanto os princípios como as aplicações da metodologia <sup>[162,163]</sup>. Actualmente, a SPE é uma técnica muito utilizada para extracção, concentração e limpeza de analitos de diversos tipos de matrizes. Deve-se começar por escolher o formato e a capacidade do dispositivo de SPE e a selecção do enchimento adequado. Também deve ser considerado o volume de ruptura ( $V_r$ ) o qual está relacionado com a ineficiente retenção dos analitos ou com fenómenos de saturação do enchimento quando são eluídos grandes volumes de amostra, com o conseqüente prejuízo nas recuperações <sup>[157]</sup>.

Um conjunto de várias etapas constituem o procedimento de SPE: 1- lavagem do sorbente com um solvente orgânico seguido de secagem; 2- condicionamento que consiste na solvatação dos grupos funcionais do sorbente (por exemplo cadeias de 18 carbonos), por passagem de um solvente orgânico adequado (o metanol é o utilizado normalmente para abrir as cadeias hidrofóbicas C18 aumentando a área superficial) a uma velocidade baixa e constante, de forma a garantir que os analitos em estudo adsorvam ao sorbente aquando da passagem da amostra; 3- lavagem para retirar o excesso de solvente orgânico (o sorbente não deve secar entre as operações com os diferentes solventes); 4- extracção por a passagem da amostra pelo sorbente, recorrendo a um sistema de vácuo (teoricamente, os analitos com maior afinidade para o sorbente ficam retidos neste, enquanto os outros constituintes da amostra não são retidos); 5- lavagem para remover alguns interferentes da amostra; 6- secagem do sorbente; 7- eluição com um solvente orgânico adequado <sup>[7]</sup>.

A técnica SPE é uma alternativa para conservar e armazenar a matriz original, reduzindo assim o espaço requerido para armazenamento <sup>[7,164]</sup>.

### 1.2.6.1.3 Microextração em fase sólida

Apesar das vantagens inerentes da SPE, a preparação de amostras direcciona-se cada vez mais no sentido da diminuição do volume de amostra, redução do número de passos analíticos e tempos envolvidos, isenção de solventes orgânicos tóxicos e miniaturização dos sistemas extractivos <sup>[157]</sup>. A microextração em fase sólida (SPME) surge em 1990, como uma técnica alternativa. Os autores salientam ainda a redução do tempo de análise, redução de passos (com diminuição do respectivo erro) na preparação da amostra, contribuindo para a simplificação da preparação de amostra, tendo em conta a miniaturização e diminuição de consumo de solventes.

O equipamento de SPME consiste numa microseringa reutilizável, composta por uma fibra revestida por polidimetilsiloxano (PDMS) ou poliacrilato e, mais recentemente carbowax-divinilbenzeno ou PDMS-divinilbenzeno <sup>[163]</sup>.

A técnica consiste em duas fases:

1- adsorção dos analitos da matriz aquosa pela imersão da fibra de SPME (no caso concreto dos piretróides não é conveniente utilizar a técnica de adsorção no espaço de cabeça devido à reduzida volatilidade);

2- dessorção dos analitos da camada polimérica, numa corrente de gás, num injectador aquecido de GC <sup>[151]</sup>.

A extracção sorptiva é um fenómeno de equilíbrio, no qual o processo de enriquecimento é controlado pelo coeficiente de partição dos analitos entre a fase polimérica e a matriz da amostra <sup>[157]</sup>.

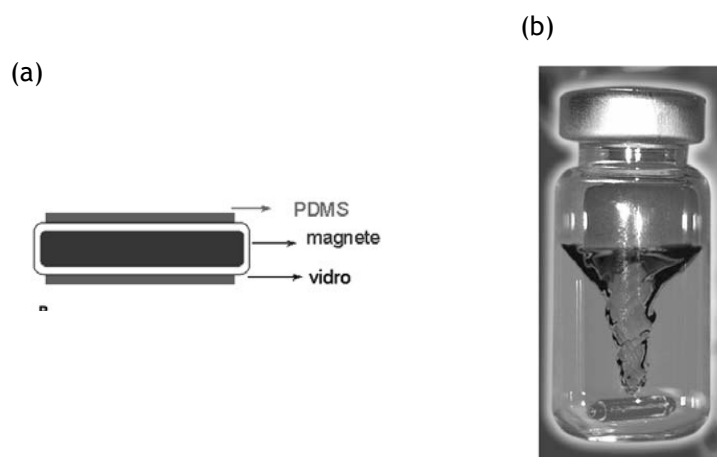
Para além da polaridade dos analitos e das características da fase de revestimento, a eficiência de extracção é influenciada por diversos parâmetros, nomeadamente, volume da amostra, tempo de extracção, velocidade de agitação, temperatura, força iónica, pH, bem como as condições associadas à dessorção térmica ou líquida na instrumentação cromatográfica. O tempo de extracção deve, em regra geral, ser suficiente para que uma quantidade significativa do(s) analito(s) seja extraída e idealmente, durante esse período, atingir-se o equilíbrio de distribuição dos mesmos entre a amostra e o revestimento da fibra. O tempo necessário para atingir o equilíbrio estático é geralmente longo, podendo ser reduzido por agitação magnética ou ultra-sónica de forma a acelerar o processo de difusão dos componentes orgânicos na matriz <sup>[157]</sup>.

Actualmente, apesar da técnica de SPME já permitir automatização, a grande limitação que apresenta é a reduzida quantidade de material polimérico envolvido. Para uma fibra típica de 100 µm em PDMS (a mais utilizada) o correspondente volume a injectar é de aproximadamente 0,5 µL. Consequentemente, a eficiência de extracção de analitos ao nível vestigial de matrizes complexas pode ser drasticamente limitada. Com base nestas considerações, foi recentemente concebida e desenvolvida a extracção sorptiva em barra de agitação, como técnica inovadora.

#### 1.2.6.1.4 Extracção sorptiva em barra de agitação

A extracção sorptiva em barra de agitação (SBSE) é uma técnica proposta por Soniassy *et al* <sup>[165]</sup> nos anos noventa, para enriquecimento de compostos orgânicos de matrizes aquosas.

Uma barra de agitação, constituída por magnete envolto numa fina película de vidro revestida por um filme de 50 a 300  $\mu\text{L}$  de PDMS como é representado na Figura 1.7(a), é colocada na amostra sob agitação, por forma a promover o movimento de rotação da matriz líquida e simultaneamente a extracção dos analitos para a camada polimérica (Figura 1.7(b)) <sup>[166]</sup>.



**Figura 1.7** Representação esquemática dos constituintes de uma barra de agitação usada na SBSE (a) e durante o processo de extracção (b) (adaptado <sup>[157]</sup>).

Tal como com a SPME, as condições experimentais da SBSE têm de ser optimizadas para cada tipo específico de aplicação. Além das características de polaridade dos analitos e da fase de revestimento, a eficiência de recuperação é igualmente influenciada por parâmetros como o tempo de extracção, a velocidade de agitação, temperatura, força iónica e pH, no sentido do(s) analito(s) atingirem o equilíbrio de distribuição entre a matriz da amostra e o revestimento polimérico <sup>[157]</sup>.

Após o período de agitação, a barra é inserida num tubo de vidro e colocada numa unidade de dessorção térmica com um injector de temperatura programada, onde os analitos voláteis e semivoláteis são termicamente dessorvidos e analisados por cromatografia gasosa. Alternativamente, a barra pode ser colocada num volume reduzido (0,1 - 2 mL) de um solvente orgânico compatível com o PDMS para dessorção líquida (LD), de forma a promover a

retroextração eficaz dos analitos da barra sem destruir a fase polimérica, seguindo-se a análise por cromatografia gasosa ou líquida <sup>[157]</sup>.

## INTRODUÇÃO

**Tabela 1.8** Métodos de extracção, de eliminação de interferentes e concentração, aplicados a extractos destinados à análise de piretróides em águas.

Piretróide	Volume de amostra (mL)	Método de extracção	Solventes utilizados	Concentração e/ou eliminação de interferentes	Retoma	Recp. <sup>a)</sup> (%)	Ano Pb <sup>b)</sup>	Ref. <sup>c)</sup>
Tralometrina e deltametrina	1000 (pH 2,5 - 3)	LLE	200 mL hexano/ acetato de etilo (1:1)	Filtração por sulfato de sódio anidro	1 mL de n-hexano		1993	[125]
Tetrametrina, aletrina, fenproprina, cipermetrina, fenvalerato, permetrina e bifentrina	100 (Brij 1×10 <sup>-3</sup> mol/L)	SPE Cartuchos Baker bond (silica octadecil 10 µm)	Condicionamento com 12 mL de metanol, 3 mL de água ultra pura Eluição com a fase móvel da cromatografia líquida			88 - 101	1994	[160]
Tetrametrina, aletrina, fenproprina, cipermetrina, fenvalerato, permetrina e bifentrina	100 (Brij 1×10 <sup>-3</sup> mol/L)	SPE Cartuchos Baker High Hydrophobic (40 µm)	Condicionamento com 12 mL de metanol, 3 mL de água ultra pura Eluição com a fase móvel da cromatografia líquida			55 - 102	1994	[160]
Cipermetrina, fenvalerato e permetrina ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ).	500	SPE Cartuchos C8	Condicionamento com 5 mL acetonitrilo, 5 mL água ultra pura. Eluição com 5 mL acetonitrilo			36 - 40	1996	[154]
Cipermetrina, fenvalerato e permetrina ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ).	500	SPE Cartuchos C18	Condicionamento com 5 mL acetonitrilo, 5 mL água ultra pura. Eluição com 5 mL acetonitrilo			26 - 34	1996	[154]

Continua

Piretróide	Volume de amostra (mL)	Método de extracção	Solventes utilizados	Concentração e/ou eliminação de interferentes	Retoma	Recp. <sup>a)</sup> (%)	Ano Pb <sup>b)</sup>	Ref. <sup>c)</sup>
Cipermetrina, fenvalerato e permetrina ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ).	500	LLE	2 × 50 mL n-hexano	Filtração por sulfato de sódio anidro. Evaporação à secura com rotavapor.	1 mL de acetonitrilo	95 - 101	1996	[154]
Fenpropratrina, permetrina, cipermetrina e deltametrina	19 (8 mL metanol)	SPE Cartuchos C18	Condicionamento: 5mL acetona, 5 mL metanol, 5 mL metanol/água (3:7). Eluição: até 1300 µL tolueno	Recolhido com 1,5 g de sulfato de sódio anidro		55 - 116	1996	[167]
Deltametrina	1000 (pH 6,5)	SPE Cartuchos C18	Condicionamento com 5 mL isooctano, 5 mL acetato de etilo, 5 mL de metanol, 10 mL água.  Eluição com 3 × 0,5 mL acetato de etilo, 3 × 0,5 mL isooctano	Filtração por sulfato de sódio anidro. Evaporado à secura	1 mL de n-hexano		1996	[168]
Esfenvalerato, permetrina ( <i>cis</i> e <i>trans</i> )	100	SPE Cartuchos C18	Condicionamento com 12 mL de metanol, 12 mL de água ultra pura.  Eluição com 2 × 6 mL de acetato de etilo			85 - 97	1997	[169]
Bifentrina, λ-cialotrina, B-ciflutrina e esfenvalerato	1000 (filtração prévia)	SPE Cartuchos ENV <sup>+</sup>	Condicionamento com 10 mL acetona, 10 mL água  Eluição com acetato de etilo até 3 mL			44 - 75	1997	[170]

Continua

## INTRODUÇÃO

Piretróide	Volume de amostra (mL)	Método de extracção	Solventes utilizados	Concentração e/ou eliminação de interferentes	Retoma	Recp. <sup>a)</sup> (%)	Ano Pb <sup>b)</sup>	Ref. <sup>c)</sup>
Bifentrina, permetrina, cipermetrina, fenvalerato e deltametrina	500	μLLE	n-hexano		0,5 mL		1998	[156]
Bifentrina, ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ) permetrina, ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ) cipermetrina e deltametrina	5	SPME PDMS (7 μm) a 90°C					2000	[171]
Bifentrina, permetrina, cipermetrina e deltametrina	5	SPME PDMS					2000	[171]
Bifentrina, permetrina e deltametrina	500	LLE	3 × 100 mL de acetato de etilo	Filtração por 30 g de sulfato de sódio anidro Evaporação com rotavapor a 60°C	5 mL de hexano/acetona (1:1)	100	2002	[172]
Bifentrina, permetrina, cipermetrina e deltametrina	500	LLE	6 × 50 mL diclorometano	Filtração por sulfato de sódio Evaporação à secura	1 mL de etanol		2002	[155]

Continua

Piretróide	Volume de amostra (mL)	Método de extracção	Solventes utilizados	Concentração e/ou eliminação de interferentes	Retoma	Recp. <sup>a)</sup> (%)	Ano Pb <sup>b)</sup>	Ref. <sup>c)</sup>
Bifentrina, permetrina, cipermetrina e deltametrina	2000	SPE Cartuchos Florisil	Condicionamento com 10 mL n-hexano Eluição com 20 mL de acetonitrilo	Evaporação à secura	1 etanol		2002	[155]
Bifentrina, permetrina, cipermetrina e deltametrina	5	SPME					2002	[155]
Esfenvalerato	500 (pH 4)	SPE Cartuchos C18	Condicionamento com 3 mL acetona-hexano (1:1) + 3 mL de metanol Eluição com 5 mL acetona-hexano (1:1) + 5 mL diclorometano.		Reduzido até 1 mL em corrente de N <sub>2</sub>		2003	[173]
Esfenvalerato	500 (pH 4)	SPE Cartuchos C18	Condicionamento com 3 mL acetona/hexano (1:1), 3 mL metanol, 5 mL ácido ascórbico 0,5 % (m/v). Eluição com 5 mL acetona/hexano (1:1) e 5 mL de diclorometano	Evaporação com corrente de azoto até 1,0 mL		121 - 168	2003	[173]
Enantiómeros da cipermetrina e enantiómeros da ciflutrina	40	LLE	2 × 30 mL de acetato de etilo	Evaporação com rotavapor até à secura	4 mL acetona/hexano (1:1)		2004	[174]
Enantiómeros da <i>cis</i> -bifentrina e enantiómeros das <i>cis</i> -permetrina	15	SPME PDMS 100µm					2004	[175]

Continua

## INTRODUÇÃO

Piretróide	Volume de amostra (mL)	Método de extracção	Solventes utilizados	Concentração e/ou eliminação de interferentes	Retoma	Recp. <sup>a)</sup> (%)	Ano Pb <sup>b)</sup>	Ref. <sup>c)</sup>
Enantiómeros da <i>cis</i> -bifentrina e enantiómeros das <i>cis</i> -permetrina	200	LLE	3 × 30 mL de acetato de etilo	Filtração por de sulfato de sódio anidro. Evaporação até 2 mL.			2004	[175]
T-fluvalinato e ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ) permetrina	500	SPE Cartuchos C18	Condicionamento com 10 mL n-hexano + 10 mL água ultra-pura. Eluição com 20 + 20 + 10 mL n-hexano	Filtração por sulfato de sódio anidro. Evaporação sob vácuo	1 mL n-hexano	103 - 123	2004	[176]
Acinatrina, α-cipermetrina, permetrina, deltametrina, esfenvalerato, fenpropratrina e fenvalerato.	30 (pH 7)	SBSE PDMS	1,5 mL acetonitrilo	Evaporação com corrente de N <sub>2</sub> .	0,080 mL acetato de etilo	67 - 103	2005	[177]

<sup>a)</sup> Recuperação

<sup>b)</sup> Ano de publicação

<sup>c)</sup> Referência bibliográfica

## 1.2.6.2 Métodos cromatográficos

A cromatografia em fase gasosa (GC) e a cromatografia em fase líquida (LC) são actualmente as técnicas mais utilizadas para a determinação de resíduos de pesticidas. Os métodos cromatográficos permitem, em muitos casos, analisar amostras muito complexas, constituídas por compostos de classes diferentes e em quantidades muito variáveis <sup>[162]</sup>.

### 1.2.6.2.1 Cromatografia gasosa

A GC é a técnica de eleição e a mais utilizada para a determinação de piretróides em variadas matrizes: sangue <sup>[178]</sup>, urina <sup>[179,180]</sup>, ovos <sup>[181]</sup>, frutos <sup>[182,183]</sup>, vegetais <sup>[184-188]</sup>, chá <sup>[133]</sup>, mel <sup>[189]</sup>, solos <sup>[190]</sup>, vinhos <sup>[191]</sup>, azeite <sup>[192]</sup> e lã <sup>[193]</sup>. A GC, recorrendo a colunas capilares com fases estacionárias apolares, consegue normalmente a separação de piretróides. A maioria dos piretróides sintéticos são moléculas que contêm halogéneos e por isso, o detector de captura electrónica (ECD) é o detector de referência para estes pesticidas. A espectrometria de massa (MS) com a sua capacidade de garantir, com um elevado grau de segurança a identidade do piretróide é o detector ideal para uma análise confirmativa.

A Tabela 1.9 resume os dados bibliográficos, mais pertinentes sobre a separação e detecção de piretróides por GC em águas. Nesta tabela estão especificados o tipo e tamanho da coluna, o gás de arraste e o detector utilizado, o volume injectado (excepto quando se usa SPME), as temperaturas do forno, injector e detector e sempre que possível os valores de LOD. Os dados estão listados por ano de publicação.

## INTRODUÇÃO

**Tabela 1.9** Condições de análise de cromatografia gasosa para quantificação de piretróides em águas.

Piretróide	Tipo de coluna capilar	Tamanho da coluna analítica	Gás de arraste	Detector	Volume injectado	Temperatura			LOD	Ano	Rf <sup>c)</sup> Pb <sup>b)</sup>
						Coluna	Injector	Det. <sup>a)</sup>			
Fenproprtrina, permetrina, cipermetrina e deltametrina	HP-1	22 m × 0,32 mm i.d. × 0,17 µm de filme	Hélio	ECD	13-120 µL	108°C (4') → 220°C (20°C/min) 220°C → 260°C (10') (2°C/min)	200°C		0,05 - 0,1 µg/L	1996	[167]
Deltametrina	Ultra - 2	25 m × 0,32 mm i.d. × 0,33 µm de filme	Hélio	ECD	1	160°C (1') → 230°C (2') (4°C/min) 230°C → 280°C (6') 20°C/min	250°C	300°C		1996	[168]
Bifentrina, λ-cialotrina, β-ciflutrina e esfenvalerato	PAS-1701	25 m × 0,32 mm i.d. × 0,32 µm de filme	Azoto	MS Quadrupólo	2 µL	90°C (1') → 180°C (0,5') (30°C/min) 180°C → 260°C (10') (10°C/min) 260°C → 280 °C (11,8') (30°C/min)	250°C	200-250°C	0,045 - 2,25	1997	[170]
Esfenvalerato e (cis e trans)-permetrina	Rtx-1	15 m × 0,53 mm i.d. × 1,5 µm de filme	Hélio	TCD*	3 µL	200°C → 250°C (1') (5°C/min)	250°C	280°C		1997	[169]

\*TCD-detector de condutividade térmica

Continua

Piretróide	Tipo de coluna capilar	Tamanho da coluna analítica	Gás de arraste	Detector	Volume injectado	Temperatura			LOD	Ano	Rf <sup>c)</sup> Pb <sup>b)</sup>
						Coluna	Inject.	Det. <sup>a)</sup>			
Bifentrina, λ-cialotrina, B-ciflutrina e esfenvalerato	SE-30	25 m × 0,32 mm i.d. × 0,52 μm de filme	Azoto	ECD	3 μL	90°C (4') → 180°C (30°C/min) 180°C → 260°C (12') (4°C/min)	250°C	300°C	0,05 - 0,1 μg/L	1997	[170]
Bifentrina, permetrina, cipermetrina, fenvalerato e deltametrina	HP-5MS	30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm de filme	Hélio	MS (SIM*)	2 μL	140°C (2') → 270°C (50°C/min) 270 (10')	240°C	280°C	0,003 - 0,035 μg/L	1998	[156]
Bifentrina, (cis e trans) permetrina, (cis e trans) cipermetrina e deltametrina	LM-5	30 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm de filme	Hélio	ECD		150°C (5') → 250°C (5') (15°C/min) 250 → 270 (5') (3°C/min)	250°C	280°C	0,1 ng/L	2000	[171]
Bifentrina, permetrina e deltametrina	Agilent-5	30 m × 0,32 mm i.d. × 0,25 μm de filme	Hélio	ECD	1 μL	150°C (1') → 280°C (5') (15°C/min)	250°C	300°C		2002	[172]

\*SIM - Monitorização de apenas um ião

Continua

## INTRODUÇÃO

Piretróide	Tipo de coluna capilar	Tamanho da coluna analítica	Gás de arraste	Detector	Volume injectado	Temperatura			LOD	Ano	Rf <sup>c)</sup>
						Coluna	Injector	Det. <sup>a)</sup>			
Esfenvalerato	DB-608	30 m × 0,32 mm i.d. × 1,00 µm de filme	Hélio	ECD	2 µL	90°C → 160°C (7°C/min) 160°C (10') → 220°C (20°C/min) 220°C (5') → 270°C (5') (20 °C/min)	220°C	300°C	2003	[173]	
Enantiómeros da permetrina e enantiómeros da ciflutrina	BGB-172	30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 µm de filme	Hélio	MS (SIM)	1 µL	160°C (2') → 220°C (1°C/min) 220°C (60') → 230°C (5°C/min)	260°C	230°C	2004	[174]	
Enantiómeros da cis-bifentrina e enantiómeros da cis-permetrina	BGB-172	30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 µm de filme	Hélio	ECD		180°C (2') → 230°C (1°C/min)	260°C	310°C	2004	[175]	
Enantiómeros da permetrina e enantiómeros da ciflutrina	BGB-172	30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 µm de filme	Hélio	ECD	1 µL	160°C (2') → 220°C (1°C/min) 220°C (60') → 230°C (5°C/min)	260°C	310°C	2004	[174]	

Continua

Piretróide	Tipo de coluna capilar	Tamanho da coluna analítica	Gás de arraste	Detector	Volume injectado	Temperatura			LOD	Ano	Rf <sup>c)</sup> Pb <sup>b)</sup>
						Coluna	Injector	Det. <sup>a)</sup>			
Acrinatrina, $\alpha$ -cipermetrina, permetrina, deltametrina, esfenvalerato, fenpropatrina e fenvalerato.	TRB-5MS	30 m $\times$ 0,25 mm i.d. $\times$ 0,25 $\mu$ m de filme	Hélio	MS (SCAN/SIM)	20 $\mu$ L	70°C (2') $\rightarrow$ 200°C (25°C/min) 200°C $\rightarrow$ 280°C (10') (8°C/min)	40°C (0,35') $\rightarrow$ 320 (3') (600°C/min) 320°C $\rightarrow$ 200°C (50°/min)	Fonte de iões - 230°C Quadru- polo - 150	1 - 2,5 ng/L	2005	[177]

a) Detector

b) Ano de publicação

c) Referência bibliográfica

### 1.2.6.2.2 Cromatografia líquida

Também é possível a determinação de piretróides por cromatografia líquida (LC), tendo este método alguma vantagem sobre a GC na separação dos enantiómeros <sup>[176]</sup> e na determinação dos seus metabolitos <sup>[194]</sup>.

O detector de matriz de díodos (DAD) combinado com a SPE <sup>[154,176]</sup> ou com LLE é utilizado tanto na determinação como na confirmação de resíduos de piretróides em concentrações a nível dos  $\mu\text{g/L}$  <sup>[176]</sup>. A LC também é utilizada na determinação de piretróides em matrizes como urina <sup>[195]</sup>, frutos e vegetais <sup>[102,106,128,196]</sup>.

A Tabela 1.10 resume os dados bibliográficos, mais pertinentes sobre a separação e detecção de piretróides, por LC, em águas. Nesta tabela foram especificados o tipo e tamanho da coluna utilizada, a fase móvel e o seu caudal, o volume injectado, o tipo de detector e comprimento de onda utilizado e os valores de LOD.

A detecção de piretróides pode ainda ser efectuada associando à LC um detector de fluorescência <sup>[102]</sup>, um detector de UV <sup>[196]</sup> ou um detector MS <sup>[195]</sup> como foi efectuada em amostras que não águas.

**Tabela 1.10** Condições de análise de cromatografia líquida para determinação de piretróides em águas.

Piretróide	Tipo de coluna	Tamanho da coluna  Comp. <sup>(a)</sup> (cm) × d.i. <sup>(b)</sup> (mm)	Fase móvel	Caudal da fase móvel  (mL/min)	Volume injectado  (µL)	Detector	Comp. de onda  (nm)	LOD	Ano	Ref.
Tralometrina e deltametrina	Silica Phenomenex Zorbax	25 × 4,6  (tamanho das partículas 5 µm)	0' - hexano/dioxano (96/4) 10' - hexano/dioxano (96/4) 11' - hexano/dioxano (50/50) 20' - hexano/dioxano (50/50) 22' - hexano/dioxano (96/4)	2,0	200	UV  Cintilador radiométrico	220		1993	[125]
Tetrametrina, aletrina, fenpropatrina, cipermetrina, fenvalerato, permetrina e bifentrina	Supelcosil LC-PAH octodecil bonded silica	25 × 4,6	0' - Água/acetoneitrilo (35/65) 12,5' - Água/acetoneitrilo (35/65) 20' - Água/acetoneitrilo (20/80)	1	15	UV - DAD	235	0,05 - 0,4 µg/L	1994	[160]
Cipermetrina, fenvalerato, permetrina (cis e trans)	Hypersil C18	15 × 0,46  (tamanho das partículas 5 µm)	Acetoneitrilo/água (85:15)	1,5	20	UV - DAD	210		1996	[154]

Continua

## INTRODUÇÃO

Piretróide	Tipo de coluna	Tamanho da coluna  Comp. <sup>(a)</sup> (cm) × d.i. <sup>(b)</sup> (mm)	Fase móvel	Caudal da fase móvel  (mL/min)	Volume injectado  ( $\mu$ L)	Detector	Comp. de onda  (nm)	LOD	Ano	Ref.
Cinerina (I e II), piretrina (I e II) e jasmolina (I e II)	C18 Lichrospher 100	25 × 4,6  (tamanho das partículas 5 $\mu$ m)	Acetonitrilo/água (70:30)	1,0		UV	235		2003	[197]
$\tau$ -Fluvalinato e (cis e trans) permetrina	Chiralcel OD-R	250 × 4,5	Metanol/água	0,3	20	UV-DAD	210	0,12 - 0,14 $\mu$ g/L	2004	[176]

<sup>(a)</sup> Comprimento

<sup>(b)</sup> Diâmetro interno

### 1.2.6.3 Métodos imunoenzimáticos

Os métodos experimentais como GC-ECD, GC-MS ou LC-DAD permitem a determinação de resíduos de pesticidas a níveis abaixo do que é exigido por lei. Contudo, compreendem processos de análise demorados e requerem equipamento dispendioso e manuseamento por técnicos especializados. Os piretróides com átomos de halogéneos, como a  $\lambda$ -cialotrina, são vulgarmente analisados por GC-ECD, os piretróides como a aletrina, sem átomos de halogéneos, têm valores de LOD muito superiores aos outros piretróides. Esta questão motivou a pesquisa de técnicas alternativas para a detecção de piretróides <sup>[198]</sup>. Foram desenvolvidos ensaios imunoenzimáticos, (ELISA- *Enzyme-linked immunosorbent assay*) que têm vindo a ter uma aceitação crescente, nomeadamente como técnicas de despiste. O teste ELISA é também utilizado para a detecção de piretróides em variadas matrizes como carne <sup>[199]</sup>, cereais <sup>[116,200]</sup>, vinhos e legumes <sup>[201]</sup>, urina <sup>[202,203]</sup> e solos <sup>[204,205]</sup>.

O teste ELISA indirecto é o mais utilizado para a detecção de piretróides, em que o procedimento experimental é executado na seguinte sequência (Figura 1.8): 1- aplicar a amostra numa placa de poços que já contém o anticorpo anti-piretróide aderido; 2- lavar, para retirar tudo o que não se ligou; 3- aplicar um segundo anticorpo (anti-piretróide) ligado a uma enzima; 4- lavar, para retirar todo o anticorpo que não se ligou; 5- aplicar um substrato que seja convertido pela enzima num composto fluorescente ou com cor; 6- ler os resultados, se estiver com cor ou fluorescente (dependendo do substrato adicionado) é indicativo da presença do piretróide a pesquisar.

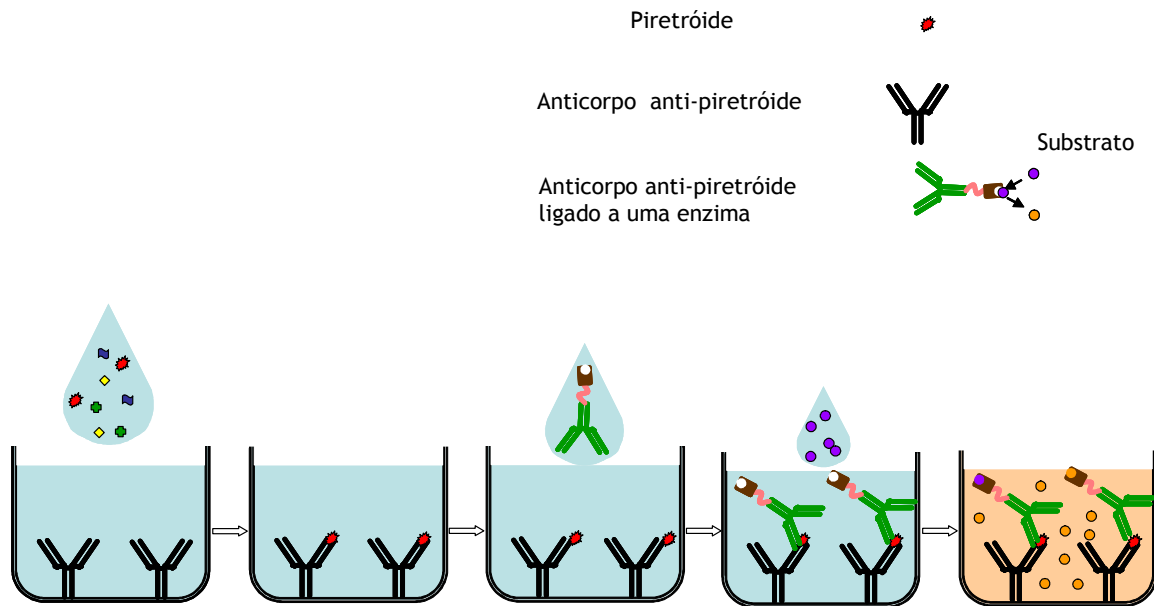
As moléculas, como os piretróides, não são por si só imunogénicas, mas podem tornar-se se forem conjugadas com uma proteína. O local de ligação dos piretróides às proteínas determina o tipo de anticorpos que se produzem <sup>[199]</sup>.

De facto, o uso de anticorpos como sondas, nos ensaios imunológicos, permite uma rapidez de análise considerável, por ser possível omitir passos de purificação e concentração da amostra, contribuindo para a redução dos custos <sup>[206]</sup>.

Apesar do interesse da técnica ELISA na detecção expedita de resíduos de pesticidas, particularmente em águas, esta técnica apresenta algumas limitações, como seja não permite a análise de resíduos múltiplos, pertencentes a diferentes famílias de pesticidas. Pode também ser limitativa quando se pretende dosear um pesticida individualmente, devido à ocorrência de reacções cruzadas com outras moléculas da mesma família. Outra condicionante desta técnica é a possibilidade de ocorrência de interferências consoante as características das amostras de água. De facto, existe a possibilidade de se verificarem

## INTRODUÇÃO

interferências não específicas devido a diversos factores como pH, solventes, substâncias húmicas e outros efeitos da matriz <sup>[207]</sup>.



**Figura 1.8** Esquema representativo de um ensaio ELISA para a determinação de piretróides em águas.

Em certas situações, todavia, a reactividade cruzada pode ser considerada vantajosa na prospecção de água contaminada com pesticidas, quando se pretende uma detecção não selectiva.

Os testes de imunoenaios, quando comparados com os métodos experimentais dão uma resposta mais rápida, permitem a análise de um maior número de amostras por unidade de tempo e consequentemente transformam-se em alternativas menos dispendiosas.

A Tabela 1.11 resume os dados bibliográficos mais pertinentes sobre o desenvolvimento de anticorpos e de ensaios ELISA, para os piretróides presentes em águas, as reacções cruzadas, os valores possíveis de LOD e ainda o ano de publicação.

**Tabela 1.11** Desenvolvimento de anticorpos e de ensaios ELISA para detecção de piretróides em águas.

Desenvolvimento de anticorpos	Desenvolvimento de ensaios	Piretróides pesquisados	Reacções cruzadas	Observações	Ano <sup>a)</sup>	Ref. <sup>b)</sup>
Anticorpos para o domínio do ácido crisantémico	ELISA indirecto	Ácido crisantémico	Deltametrina, ciclotrina, cialotrina, etofenproxe, fenpropatrina, flucitrinato e $\tau$ -fluvalinato		1998	[208]
Anticorpos anti-piretróides sintéticos tipo II	ELISA indirecto	Cipermetrina, $\lambda$ -cialotrina, esfenvalerato, fluvalinato e deltametrina	Permetrina, fenotrina, tetrametrina, aletrina, bioaletrina e bifentrina		1998	[198]
Alguns dos anticorpos produzidos noutro trabalho [198]	ELISA indirecto	Bifentrina e deltametrina	Cipermetrina e $\lambda$ -cialotrina	LOD (GC-MS) = 50 $\mu\text{g/L}$ . LOD (ELISA) = 0,2 - 0,7 $\mu\text{g/L}$	1998	[204]
Anticorpos anti-fenpropatrina	ELISA indirecto	Fenpropatrina	Fenvalerato (2,3 %) e deltametrina (18,8 %)	LOD = 2,5 $\mu\text{g/L}$ .	1998	[209]
Anticorpos anti-deltametrina (monoclonais e policlonais)	ELISA indirecto	Deltametrina	Não detectada		1998	[210]
Anticorpos anti-esfenvalerato	ELISA indirecto	Esfenvalerato	Ácido fenoxibenzoico (<0,01 %)	Avaliação para níveis de 0,1 $\mu\text{g/L}$ .	1999	[211]
Anticorpos anti-permetrina	ELISA indirecto	Permetrina	Cipermetrina (65 %), deltametrina (0,3 %), fenotrina (42 %), resmetrina (3,6 %) e ciflutrina (24 %)	Comparação com GC-MS e avaliação para níveis de 0,1 $\mu\text{g/L}$ .	2000	[212]

Continua

## INTRODUÇÃO

Desenvolvimento de anticorpos	Desenvolvimento de ensaios	Piretróides pesquisados	Reacções cruzadas	Observações	Ano	Ref. <sup>a)</sup>
Cinco anticorpos monoclonais anti-flucitrinato	ELISA indirecto	Flucitrinato	Cicloprotrina (6 - 160 %), fenvalerato (1 - 40 %), fluvalinato (< 0,3 - 11 %), silafluofeno (< 0,3 - < 0,1 %)	Avaliação para níveis de 10 µg/L.	2001	[205]
Anticorpos anti-piretróides tipo I	ELISA indirecto	Permetrina	Resmetrina (0,005 - 10,9 %), cipermetrina (0,008 % - 2,4 %), fenotrina (113 - 136 %)	Avaliação para níveis de 0,1 µg/L.	2001	[213]
Anticorpos anti-deltametrina	ELISA indirecto	Deltametrina	Cipermetrina (37,3 %), permetrina (9,5 %), ciflutrina (8,5 %), fenotrina (6,8 %) e bioresmetrina (2,6 %)	LOD = 1,1 µg/L.	2002	[214]
	ELISA indirecto	Cipermetrina	Ciflutrina (7,2 %), permetrina (4,3 %), deltametrina (0,004 %), fenotrina (0,029 %), esfanvalerato (7,0 %), fenvalerato (7,7 %) e fluvalinato (0,1 %)	LOD = 1,3 µg/L.	2004	[215]
Anticorpos anti-piretróides tipo II	ELISA indirecto	Cipermetrina, fenvalerato, ciflutrina, cialotrina, deltametrina e fluvalinato		Avaliação para níveis de cipermetrina de 0,001 µg/L.	2005	[216]

<sup>a)</sup> Ano de publicação

<sup>b)</sup> Referência Bibliográfica

#### 1.2.6.4 Outros métodos de análise

Para além dos principais métodos de determinação de piretróides, já descritos, existem alguns outros métodos, que se descrevem resumidamente.

Baby *et al* <sup>[217]</sup> optimizaram um sistema de sensores (MOSES II), tipo nariz electrónico, para detectar e discriminar alguns piretróides nomeadamente permetrina, deltametrina e cipermetrina em misturas com alumina detectando misturas homogéneas de 4 % (m/m). Detecta também a cipermetrina em suspensões de 0,7 % em água destilada.

Maniasso *et al* <sup>[218]</sup> desenvolveram um sistema com análise por injeção em fluxo em meio micelar, para a determinação fluorimétrica do fenvalerato em águas. Os valores de LOD obtidos foram de 0,2 mg/L.

Oudou *et al* <sup>[219]</sup> desenvolveram um método electroanalítico para a determinação de cipermetrina e deltametrina em águas. Utilizaram diferentes técnicas voltamétricas com eléctrodo de mercúrio, para a detecção destes dois piretróides, após extracção com cartuchos C18. Parte da equipa anterior <sup>[220]</sup> através da mesma metodologia analítica adicionaram a  $\lambda$ -cialotrina à lista de piretróides e obtiveram um LOD de 2,5  $\mu$ g/L.

Foi recentemente patenteado um bioensaio para quantificar pesticidas na água, com a possibilidade de distinguir os piretróides de outros pesticidas, recorrendo à mosca da fruta <sup>[221]</sup>. Utilizaram amostras de água com etanol a 10 %, contendo um detergente não tóxico, e avaliaram o número de mortes em função do tempo, obtendo valores de LOD de 1 pg/L.

## 1.2.7 Remoção de piretróides em efluentes aquosos

Apresentam-se neste capítulo os métodos de remoção de pesticidas piretróides de águas contaminadas. Não é muito extensa a lista de trabalhos publicados com a finalidade de remoção de piretróides, dentro dos pesticidas avaliados apenas se registou cinco piretróides a cipermetrina, permetrina,  $\lambda$ -cialotrina, flumetrina e bifentrina.

### 1.2.7.1 Remoção por adsorção

A remoção da cipermetrina foi efectuada utilizando como adsorventes dois materiais alternativos ao AC, o farelo de arroz e a espuma de poliuretano. Com o farelo de arroz registou-se um tempo de equilíbrio de 1,5 h. Foi avaliada a eficiência de remoção em adsorvedor fechado usando, 100 mL de solução aquosa com 1 mg/L de cipermetrina em que a massa de adsorvente variou entre 0,1 e 1 g obtendo-se uma remoção de 88,2 % [55]. Na espuma de poliuretano o tempo de equilíbrio foi de 1 h. Estudaram-se concentrações de cipermetrina entre 0,01 - 0,1  $\mu\text{g/L}$ . Apesar dos ensaios em adsorvedor fechado terem revelado a existência de adsorção com um valor máximo de adsorção entre 20 - 30  $\mu\text{g/g}$ , nos ensaios em coluna de leito fixo recuperou-se cerca de 94,44 % da cipermetrina que entrou na coluna [66].

### 1.2.7.2 Remoção por floculação de poluentes adjacentes

Num efluente, altamente poluído, de uma indústria de tratamento de lãs com 20 % de gorduras, 40 % de matéria orgânica e 40 % de água, foi avaliada a diminuição das concentrações de  $\lambda$ -cialotrina e cipermetrina (normalmente existentes) por floculação após remoção de ceras e gorduras. As remoções de gordura variaram entre 95 - 96 % e as de cipermetrina e  $\lambda$ -cialotrina entre 98 - 99 % [21].

### 1.2.7.3 Remoção biológica

Após separação das lamas do efluente da indústria de lã anteriormente referido (1.2.7.2), foi realizada uma compostagem e monitorizado o teor de cipermetrina e  $\lambda$ -cialotrina. O tempo de semi-vida dos piretróides variou entre 31,4 e 58,7 dias, respectivamente, durante o processo de compostagem. Após os dois processos (floculação e compostagem), obtiveram-se níveis residuais baixos de piretróides após 14 semanas (0,14 - 2,01 mg/Kg), adequados para utilização do produto de compostagem na agricultura <sup>[21]</sup>.

Grant *et al* <sup>[222]</sup> demonstraram que estirpes de *Pseudomonas sp* e *Serratia sp* degradam dois piretróides sintéticos, a flumetrina e a cipermetrina, com elevado rendimento. Estas bactérias não utilizam os piretróides como fonte de carbono, mas degradam-nos como co-metabolismo. Observou-se ainda que a estirpe *Serratia sp*, tem maior rendimento a temperaturas elevadas (>30 °C) e outra a *Pseudomonas sp* tem maior rendimento a temperaturas inferiores a 20 °C.

A degradação, microbiana de piretróides, em condições anaeróbias a 75 °C (com bactérias obtidas de uma fonte geotérmica) foi também considerada <sup>[223]</sup>. Neste caso, os piretróides não eram mineralizados mas degradados por co-metabolização. Sendo frequente a utilização destes compostos insecticidas como agentes anti-traça, é vulgar encontrá-los em águas residuais de indústrias de tapetes e processadoras de lã. Muitas vezes estas indústrias efectuem descargas a temperaturas elevadas, sendo esta biomassa o processo de remoção especialmente adequado nesta situação.

Avaliaram-se estirpes de *Stenotrophomonas acidaminiphila* em fase aquosa e verificou-se que o tempo de semi-vida da bifentrina era reduzido de mais de 700 h para 30 - 131 h. Similarmente reduziu-se o tempo de semi-vida da permetrina em 10 vezes, com inóculos de *Aeromonas sobria*, *Erwinia carotovora* ou *Yersinia frederiksenii*. Todavia, não foi observada qualquer alteração na bifentrina presente em sedimentos (adsorvida) após o inoculo de *S. acidaminiphila* <sup>[224]</sup>.

Em estudos com *Vibrio hollisae*, *Burkholderia picketti* e *E. carotovora* observou-se que a degradação bacteriana dos vários isómeros da cipermetrina era mais rápida nos isómeros *trans* do que nos isómeros *cis* <sup>[225]</sup>.

Numa avaliação de diminuição de pesticidas em lamas por digestão anaeróbia, atribuiu-se a remoção da *cis*-permetrina (87 %) e da *trans*-permetrina (96 %) não por metabolismo bacteriano, mas por processos físicos e químicos <sup>[226]</sup>.

#### 1.2.7.4 Remoção fotoquímica

Apesar dos piretróides sintéticos serem muito mais estáveis do que as piretrinas naturais, ainda são sensíveis à luz solar. Inclusivamente, nalgumas formulações de piretróides, existem agentes protectores de UV-Vis para prolongar a persistência do pesticida [227].

Bi *et al* [78] estudaram as características de fotoxidação da cipermetrina e comprovaram a degradação deste piretróide com a radiação, a qual aumenta com a concentração de oxigénio.

## 1.3 CORTIÇA

### 1.3.1 Estrutura e origem da cortiça

A cortiça é um parênquima suberoso que constitui o revestimento secundário do tronco e ramos do sobreiro (*Quercus suber L.*), uma planta dicotiledónea da família das Fagáceas. Este tecido homogéneo e compacto, formado por células suberinizadas, dispostas regularmente em fiadas paralelas segundo o eixo radial da árvore, tem origem no meristema subero-felodérmico (felogénio) <sup>[228,229]</sup>. Quando a cortiça é extraída da árvore, o felogénio é destruído, mas o sobreiro tem a capacidade de o regenerar, formando-o no interior do entrecasco e recomeçando a actividade reprodutiva. Assim a parte de entrecasco que fica exterior ao novo felogénio é empurrada pelas sucessivas células de cortiça constituindo a parte exterior das pranchas de cortiça, designada raspa ou costa. As células formadas pelo felogénio morrem pouco depois e tornam-se ocas <sup>[230]</sup>.

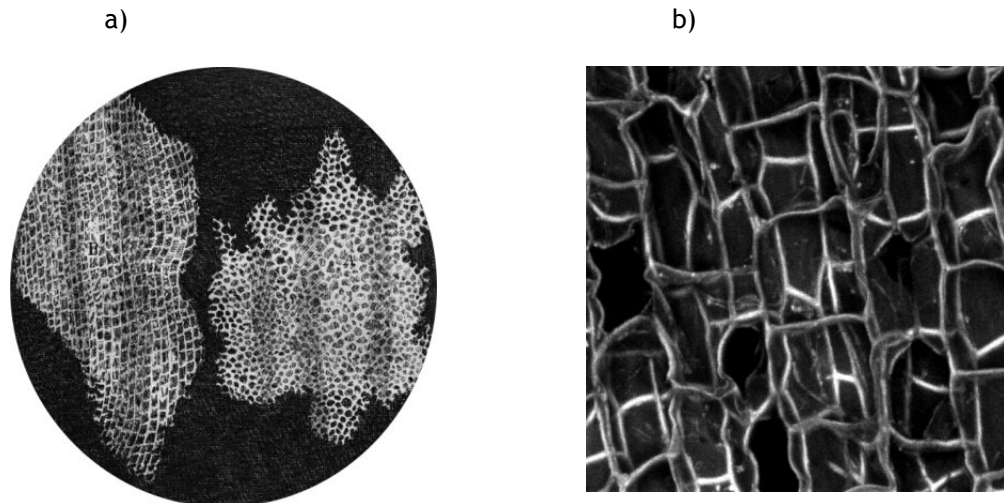
A primeira cortiça produzida pelo felogénio original do sobreiro é removida ao fim de aproximadamente 20 a 30 anos <sup>[228]</sup>. Esta cortiça, designada por “cortiça virgem” é de pobre qualidade e não é utilizada na produção de rolhas, apenas na produção de aglomerados.

A cortiça formada a seguir a ser retirada a cortiça virgem é a “cortiça segundeira” e demora 9 anos a ser formada. Embora as células deste tipo de cortiça já tenham uma estrutura uniforme, esta cortiça ainda é de baixa qualidade e tal como a anterior, é utilizada apenas na produção de aglomerados de isolamento.

Só é obtida uma cortiça com estrutura e aspecto homogéneo e regular apenas a partir da terceira extracção, isto é, 18 anos a partir da primeira extracção, a qual é designada por “cortiça anadia”. Este processo de extracção repete-se 12 a 15 vezes, até à morte natural da árvore (cerca de 150 anos).

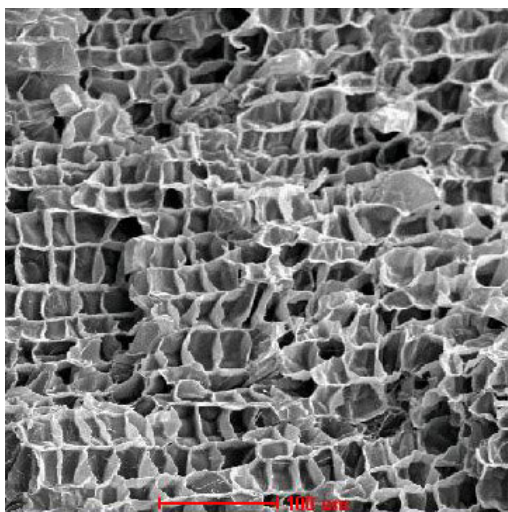
Este tipo de cortiça é utilizado na produção de rolhas, e deverá apresentar uma taxa de crescimento regular com camadas de crescimento não demasiado largas.

A observação de cortes de cortiça ao microscópio levou Robert Hook a propor no século XVII o primeiro conceito de estrutura celular (célula do latim *cella* - pequeno cubículo) representada na Figura 1.9a. As modernas técnicas de microscopia confocal permitiram recentemente confirmar, com detalhe, a estrutura tridimensional da cortiça, representadas na Figura 1.9b.



**Figura 1.9** a) Desenho realizado por Robert Hook na observação de cortes de cortiça ao microscópio em 1665 e b) fotografia obtida através de microscópio confocal demonstrando a estrutura tridimensional de cortiça <sup>[231]</sup>.

As células da cortiça são unidades fechadas <sup>[232]</sup> que possuem uma lamela mediana e uma parede primária de pequena espessura e fortemente lenhificadas, uma parede secundária bastante mais espessa, que contém suberina e ceras extraíveis e uma parede terciária, bastante fina, constituída essencialmente por polissacáridos. A sua forma é prismática rectangular, preferencialmente pentagonal e hexagonal <sup>[232,233]</sup> representada na Figura 1.10.



**Figura 1.10** Fotografia de cortiça obtida através de um microscópio electrónico de varrimento (adaptado <sup>[234]</sup>).

### 1.3.2 Composição química da cortiça

Estudos de análise química <sup>[235]</sup> realizados à cortiça, através de técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e acopladas a detecção foto acústica (FTIR/PAS) revelaram uma grande diversidade de grupos funcionais atribuídos a água, celulose, hemicelulose, polissacarídeos pépticos, lenhina, álcoois, suberina e extractivos.

Quimicamente, o constituinte maioritário é a suberina (40 %). Trata-se de uma macromolécula, com ligações entre monómeros tipo éster, que inclui uma parte aromática e uma parte alifática, sendo insolúvel praticamente em todos os solventes <sup>[236]</sup>.

Para além da suberina, importa referir que a cortiça contém uma quantidade apreciável de substâncias que não são constituintes estruturais da parede celular e que podem ser retiradas por extracção. Aproximadamente 15 % da cortiça corresponde a extractivos <sup>[232]</sup>.

A composição química da cortiça varia consoante é uma “cortiça virgem”, “cortiça segundeira” ou “cortiça anadia”<sup>[237]</sup> (Tabela 1.12). A localização geográfica dos sobreiros parece também ter influência na composição da cortiça <sup>[237]</sup>.

**Tabela 1.12** Composição química da cortiça <sup>[232]</sup>.

Composição	% na cortiça	
	Virgem	Anadia
Cinzas	0,7	1,2
Extractivos totais	15,3	14,2
diclorometano	7,3	5,4
etanol	5,2	4,8
água	2,8	4,0
Suberina	38,6	39,4
Lenhina	21,7	21,8
Polissacáridos	18,2	19,9

Vários autores apresentam valores para a composição química da cortiça, nem sempre concordantes, muitas vezes resultado de métodos de separação e análise diferentes <sup>[232]</sup>.

Em relação aos constituintes estruturais identifica-se a lenhina (22 %) e os polissacáridos (18 - 20 %). Está representada na Tabela 1.13, a composição monomérica dos polissacáridos da cortiça.

**Tabela 1.13** Monossacáridos constituintes da cortiça <sup>[232]</sup>.

Composição	% na cortiça	
	Virgem	Anadia
Glucose	50,6	45,4
Xilose	35,0	32,3
Arabinose	7,0	13,2
Galactose	3,6	5,1
Manose	2,8	3,2
Ramnose	1,7	0,8

A estrutura celular e a composição química da cortiça são responsáveis pelas propriedades únicas como baixa densidade, impermeabilidade aos líquidos, elevada elasticidade, resistência mecânica, capacidade de isolamento térmico e acústico, estabilidade química e resistência ao fogo <sup>[237-240]</sup>.

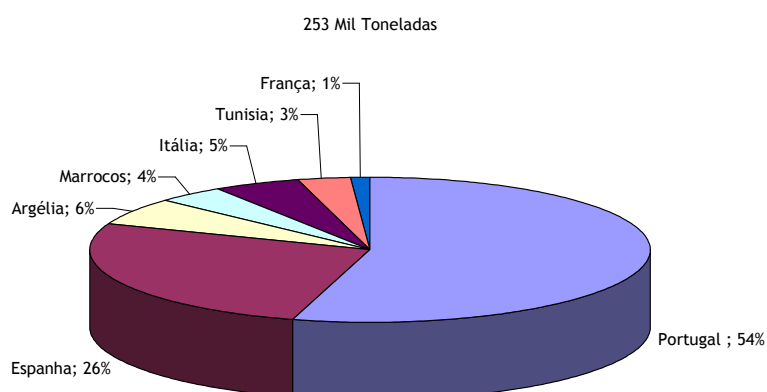
A pranchas de cortiça a nível industrial são sujeitas a uma operação de fervura antes de processadas, que consiste na imersão das placas de cortiça em água a ferver durante aproximadamente uma hora. A grande alteração estrutural deste processo é a atenuação do enrugamento das paredes celulares originando uma expansão de 10 - 15 % na direcção radial e 5 - 7 % nas direcções perpendiculares incluindo as direcções axial e tangencial. A massa não é afectada neste processo. A fervura origina uma cortiça mais macia e também reduz a anisotropia elástica <sup>[241]</sup>. O tratamento com água quente também solubiliza certos compostos, particularmente os taninos, evidenciado pela cor acastanhada da água de fervura. Quando aquecida mais que um dia, apesar da composição química não se alterar, diminui a sua compressibilidade, atribuída a perda de água <sup>[242]</sup>.

### 1.3.3 Importância económica da cortiça

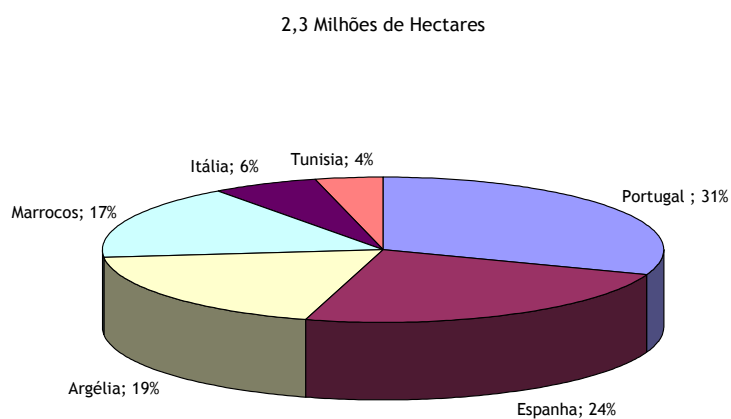
A utilização da cortiça pelo homem é já muito antiga. Está descrita por Horácio (a.c.) como vedante para recipientes de vinho e posteriormente Plínio 77 (d.C.) descreve a utilização de cortiça como vedante de garrafas, bóias para redes de pesca e flutuadores para âncoras <sup>[243]</sup>.

A cortiça tem uma importância económica muito grande para Portugal; cerca de 3 % das exportações do país são produtos de cortiça <sup>[239]</sup>. Portugal é marcadamente o líder

mundial em termos de produção de cortiça (Figura 1.11). Os montados em Portugal ocupam cerca de 21 % da área florestal Portuguesa tendo um peso também considerável em termos mundiais (Figura 1.12).



**Figura 1.11** Produção mundial de cortiça no ano 2002 <sup>[244]</sup>.



**Figura 1.12** Área ocupada por montados, em termos mundiais, no ano 2002 <sup>[244]</sup>.

Uma das áreas potenciais para o desenvolvimento da indústria da cortiça é a valorização dos seus subprodutos. A indústria corticeira consome anualmente cerca de 28 000

toneladas de cortiça dos quais 20 - 30 % é rejeitada. As aparas constituem uma matéria-prima que o mercado tradicional, especialmente a indústria de aglomerados, não consegue absorver [245]. Hoje o pó de cortiça é usado como fonte de energia [246]. A extracção de triterpenos e suberina, permitem usar os extractos como base para a síntese de produtos farmacêuticos [247]. Os poliuretanos obtidos a partir da cortiça transformam-se em matéria-prima para a indústria de plásticos [248,249].

A cortiça apresenta algumas capacidades de adsorção, nomeadamente, para odores e sabores, sendo registada histerese para alguns compostos [243]. Tudo leva a crer que é pelo processo de adsorção e dessorção que a cortiça adquire e transmite aromas [243]. Villaescusa *et al* [250] estudaram a adsorção pela cortiça de Cu(II) e Ni(II) em soluções aquosas; Chubar N. *et al* [251] realizaram um pré-tratamento (esterificação de Fisher) à cortiça promovendo também a Biossorção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II); a activação da cortiça com ácido clorídrico promove a adsorção de urânio [252]; a obtenção de carvão activado a partir da cortiça [253], confere-lhe capacidade para adsorção de gases [254]. Nenhum estudo de avaliação da cortiça como adsorvente de compostos orgânicos (pesticidas) foi efectuado até ao presente.

## 2 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO E OBJECTIVOS

Nos últimos anos, tem-se assistido a um crescimento acentuado da utilização de pesticidas piretróides, à escala mundial, resultado da sua vasta aplicabilidade e da sua reduzida toxicidade para mamíferos. Os piretróides são amplamente utilizados em quase todos os países a nível doméstico, agrícola e industrial, provocando uma significativa contaminação das águas residuais. Para cumprir as normas legais de qualidade das águas residuais a serem lançadas nos meios hídricos receptores <sup>[18]</sup>, torna-se imperioso tratar os efluentes. A adsorção é uma alternativa a considerar no tratamento de efluentes. A procura de materiais adsorventes naturais excedentários tem sido uma constante, associando os benefícios ambientais aos benefícios económicos resultantes da conversão de resíduos em matérias-primas.

O principal objectivo deste trabalho foi a avaliação do potencial da cortiça como material natural adsorvente para pesticidas piretróides em águas contaminadas. Portugal é o principal produtor mundial de cortiça, sendo a valorização dos seus subprodutos uma prioridade estratégica da indústria corticeira.

Para concretizar este objectivo, foi necessário desenvolver e validar uma metodologia analítica para avaliação de pesticidas piretróides em soluções contaminadas. Seleccionou-se a cromatografia em fase gasosa com detecção de captura electrónica, associada a um pré-tratamento por extracção em fase sólida (SPE) com discos. Por outro lado, procedeu-se à caracterização das amostras de cortiça, através da avaliação de parâmetros físico-químicos.

Finalmente, e para concretizar o objectivo fundamental deste trabalho, realizaram-se ensaios em adsorvedor fechado, para avaliação do tempo de equilíbrio e estudo da cinética de sorção, através da isotérmica de adsorção, determinando os parâmetros associados. Em particular, compararam-se os resultados obtidos para um só pesticida com aqueles que derivam da sorção simultânea de um conjunto de piretróides, bem como com a sorção em GAC. Por fim, avaliou-se a capacidade de adsorção da cortiça para a bifentrina, em colunas de leito fixo e os resultados foram comparados com os obtidos com o GAC, nas mesmas condições experimentais.



## 3 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 INTRODUÇÃO

A parte experimental deste estudo englobou as seguintes fases: i) desenvolvimento de uma metodologia para extracção (SPE) e quantificação de pesticidas piretróides em águas por GC acoplada a um detector de captura electrónica (ECD), simultaneamente foi aplicada a mesma metodologia a misturas hidro-alcoólicas; ii) caracterização química e física de amostras de granulado de cortiça; iii) avaliação da capacidade de adsorção de piretróide(s) a granulados de cortiça de vários diâmetros (d):  $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$ ,  $3 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$  e  $6 \text{ mm} < d < 8 \text{ mm}$  tendo-se efectuado, em termos comparativos a adsorção de dois dos piretróides (bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina) em carvão activado (AC); iv) realização de ensaios de adsorção em colunas de leito fixo com granulado de cortiça e carvão activado, utilizando como adsorvato o piretróide bifentrina.

### 3.2 REAGENTES E CONSUMÍVEIS

Em todo o trabalho a água desionizada tinha uma condutividade inferior a  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Os reagentes usados apresentavam um grau de pureza p.a. ou similar, não tendo sido sujeitos a nenhuma purificação adicional.

Os piretróides seleccionados: bifentrina (98 %), fenpropatrina (98,5 %),  $\lambda$ -cialotrina (99,8 %), permetrina (95,4 %),  $\alpha$ -cipermetrina (99,6 %), fenvalerato (99 %) e deltametrina (99,8 %), foram adquiridos à Riedel-de-Haën (Hanover, Alemanha).

O metanol era da Riedel-de-Haën (Hanover, Alemanha), o etanol, ácido clorídrico e n-hexano utilizados na análise por SPE eram da Merck (Darmstadt, Alemanha). O diiodometano

necessário para a determinação dos ângulos de contacto foi adquirido à Sigma-Aldrich (>99 %).

Na determinação do número de iodo utilizaram-se ampolas de soluções padrão de iodo e de tiosulfato de sódio da Riedel-de-Haën (Hanover, Alemanha). O indicador utilizado foi uma solução de amido puro.

Todos os reagentes necessários para a determinação do carbono orgânico, como o dicromato de potássio e sulfato de ferro amoniacal foram também adquiridos à Riedel-de-Haën (Hanover, Alemanha).

Os discos de extracção em fase sólida (SPE) com 47 mm de diâmetro contendo cadeias de 18 carbonos (C18) eram da Supelco.

O carvão activado granulado NORIT GAC 1240 PLUS foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Catálise de Materiais (LCM) da FEUP.

### 3.3 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

Todas as soluções padrão de pesticidas foram preparadas por pesagem rigorosa da substância pura e dissolução em n-hexano a uma concentração de cerca de 500 mg/L. A partir destas soluções concentradas, com apenas um pesticida, foram preparadas por diluição outras soluções de concentrações mais baixas (com apenas um pesticida ou mistura de pesticidas) de volumes rigorosos de cada uma das soluções originais. As soluções de n-hexano foram guardadas em frasco de vidro escuro a 4°C até 6 meses.

Para simular águas poluídas contaminaram-se amostras de água de poço, água de torneira, água desionizada e soluções hidro-alcoólicas. Na avaliação da recuperação por SPE, as contaminações foram preparadas diariamente, por adição de um volume medido rigorosamente de solução padrão misto (com vários piretróides) com concentrações entre 40 - 100 µg/L.

Nas medições de volume das soluções padrão foram utilizadas micropipetas de 200 µL - 1000 µL e 1 mL - 5 mL da Gilson e Eppendorf.

O material de vidro utilizado na preparação, armazenamento de soluções e realização de ensaios foi lavado duas vezes com detergente By-Prox da BP, de seguida com água corrente, com água desionizada, posteriormente mergulhado numa solução de ácido nítrico a 30%, lavado novamente com água desionizada e finalmente seco na estufa a 55°C.

### 3.4 EQUIPAMENTO

As análises por cromatografia gasosa (GC), foram efectuadas num equipamento Chrompack CP 9001, acoplado a um detector de captura electrónica (ECD) 63Ni e um injector em coluna (“on column”) estando ligado a um sistema de aquisição e integração de dados da Chrompack, o Maestro 2.4. As separações cromatográficas foram efectuadas numa coluna CP-SIL 8CB WCOT (25m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm de filme) da Varian. Foi utilizado azoto com um grau de pureza superior a 99,999% da Linde Sogás como gás de arraste e gás auxiliar.

Para a quantificação da área superficial dos grânulos de cortiça recorreu-se a um porosímetro de mercúrio modelo Quantachrome Poremaster-60.

Na determinação do azoto total da cortiça, utilizou-se um sistema Kjeldahl da Thompson & Capper, que contém uma unidade de digestão Tecator 2006 e uma unidade de destilação Tecator 1002. As titulações do destilado foram realizadas com uma bureta automática Metrohm 715 Dosimat.

A determinação dos ângulos de contacto, foi efectuada no equipamento OCA 15 plus, equipado com uma seringa electrónica, da Dataphysics Instruments GmbH e com uma câmara de vídeo digital.

Para os estudos de adsorção foi necessário um agitador SBS 30 Shaker Bath ligado a um refrigerador Julabo 70.

Nos ensaios em coluna em leito fixo utilizaram-se bombas peristálticas Ismatec.

Uma balança analítica Mettler AE 200, um potenciómetro Crison 2002, ligado a um eléctrodo combinado de pH Russel 7172B, uma bomba de vácuo DINKO D-95 e uma mufla modelo Eurotherm 91e da Lenton completam a lista de equipamento.

### 3.5 AMOSTRAS E SUA PREPARAÇÃO

Todos os granulados de cortiça foram fornecidos pela empresa Amorim & Irmãos, S.A. Estes granulados são resíduos da manufactura de rolhas de cortiça. Foram utilizados granulados com dimensões diferentes  $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$ ,  $3 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$  e  $6 \text{ mm} < d < 8 \text{ mm}$  e ainda o granulado utilizado para a determinação de pH de carga nula com  $0,5 < d < 1 \text{ mm}$ .

A cortiça utilizada no fabrico das rolhas é criteriosamente seleccionada de modo a evitar qualquer tipo de contaminação fúngica e química por tricloroanisol, sendo a confirmação da ausência efectuada por controlo organoléptico.

Os granulados de cortiça estudados neste trabalho foram submetidos a uma lavagem com água desionizada para retirar o pó de reduzidas dimensões sendo posteriormente secos a 55 °C durante uma semana.

A cortiça foi caracterizada quanto às suas propriedades adsorptivas ao iodo, ao teor de carbono orgânico, ao teor em azoto, à humidade, à área superficial determinada de um modo mais preciso por porosimetria de mercúrio, ao valor de pH de carga nula, e ainda quanto à energia livre de superfície.

Os discos de cortiça utilizados para a determinação dos ângulos de contacto tinham 3 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura, e foram escolhidos a partir de um lote de cortiça de 1ª qualidade (menos porosa).

## **3.6 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CORTIÇA**

Na caracterização da cortiça, utilizou-se um pó muito fino de cortiça sempre que era necessário uma digestão da amostra, como no caso da determinação do teor de azoto e do teor de carbono orgânico.

Usou-se granulado de cortiça  $0,5 < d < 1$  mm para a determinação de pH de carga nula.

Na determinação da área superficial pelo teste do número de iodo e pela técnica de porosimetria de mercúrio utilizaram-se os granulados  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm.

Na avaliação da energia livre de superfície em que há a necessidade de uma superfície lisa recorreu-se a discos de cortiça de primeira qualidade.

### **3.6.1 Determinação do número de iodo**

O número de iodo foi determinado através de um método previamente descrito pela “American Society for Testing and Materials” (ASTM) D4607-86 <sup>[255]</sup>, recomendado para a determinação do número de iodo em carvões activados. A massa utilizada de carvão activado e de granulado de cortiça foi rigorosamente pesada: cerca de 1 g para o GAC, no granulado de cortiça  $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$  próxima de 2 g e no granulado de cortiça  $3 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$  de 5 g. De acordo com o método, o GAC foi pulverizado até passar num tamiz de 325-mesh. No

entanto, o número de iodo nas amostras de cortiça foi determinado com os grânulos com as dimensões referidas, isto é sem redução a pó.

Adicionou-se um determinado volume de uma solução padrão de iodo.

O número de iodo é obtido através do quociente entre o iodo adsorvido (quantificando-se o iodo que fica livre em solução) e a massa de sorbente utilizada. Este número é expresso em mg de iodo adsorvido por g de sorbente.

Cada resultado é obtido através da média de três determinações.

### **3.6.2 Determinação da área superficial e outras características físicas**

A cortiça foi caracterizada quanto à textura através de ensaios de porosimetria de mercúrio. Foram analisados vários parâmetros em dois tipos de granulado de cortiça  $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$  e  $3 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$  nomeadamente, a densidade real, volume dos poros, área superficial e diâmetro médio dos poros.

### **3.6.3 Determinação do teor de carbono orgânico**

O teor de carbono orgânico na cortiça foi determinado através do método de Tinsley <sup>[256]</sup>. A cerca de 0,20 g de pó muito fino de cortiça adicionou-se 25 mL de solução sulfocrômica. Ligou-se o balão a um condensador e levou-se à ebulição durante 2 horas. Arrefeceu-se. Transferiu-se o conteúdo deste balão para um matraz e adicionou-se cerca de 100 mL de água desionizada. A quantificação foi efectuada por volumetria de retorno, sendo o excesso de dicromato de potássio titulado com uma solução de sulfato de ferro amoniacal (SFA) usando difenilaminossulfonato de sódio como indicador. Juntamente com a digestão das amostras fez-se sempre um ensaio em branco utilizando dicromato de potássio como padrão primário (seco a 105 °C).

### 3.6.4 Determinação do teor de azoto total

O teor de azoto total na cortiça foi determinado através do método de Kjeldahl [257]. Pesaram-se rigorosamente 5 amostras de pó de cortiça para os vasos de digestão, adicionou-se a cada vaso 12 mL de ácido sulfúrico concentrado, com duas pastilhas de selénio como catalizador. A temperatura do digestor foi de 420 °C. A digestão terminou ao fim de 10 horas. Adicionou-se 75 mL de água desionizada após arrefecimento. Alcalinizou-se com 50 mL de hidróxido de sódio a 40 %, efectuou-se uma destilação por arrastamento de vapor em que o destilado foi recolhido num matraz com 25 mL de ácido bórico a 2 %.

Titulou-se a solução obtida com uma solução padrão de ácido clorídrico 0,01 mol/L, utilizando como indicador uma mistura de vermelho de metilo e verde de bromocresol. Foi processado simultaneamente um branco contendo todos os reagentes, excepto o granulado de cortiça.

### 3.6.5 Determinação do teor de humidade

O teor de humidade foi determinado de acordo com a Norma ISO2190:1998(E) [258]. Foi determinado o teor de humidade em granulados de cortiça com três diâmetros diferentes entre 0,5 - 1 mm, 3 - 4 mm e 6 - 8 mm.

Pesou-se rigorosamente as cápsulas de porcelana ( $m_1$ ), assim como os granulados de cortiça ( $m_2$ ). As amostras foram colocadas nos recipientes de modo a cobrir a superfície até 50 mm de altura.

Os recipientes com as amostras foram colocados numa mufla a 103 °C durante uma hora. Arrefeceu-se dentro de um excicador, pesou-se. Repetiu-se este procedimento até massa constante ( $m_3$ ).

O teor de humidade, expresso em percentagem, é determinado pela seguinte expressão:

$$\text{Teor humidade} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

Cada valor de teor de humidade foi obtido através da média de três determinações.

### 3.6.6 Determinação de pH de carga nula

A avaliação do pH de carga nula ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) foi realizada através de um método já estabelecido <sup>[259]</sup>. Numa série de frascos colocou-se 20 mL de solução NaCl 0,01 mol/L, ajustou-se o pH entre 2 e 12 pela adição de soluções HCl 0,1 mol/L ou NaOH 0,1 mol/L. A cada frasco foi colocado 0,6 g de granulado de cortiça  $0,5 < d < 1$  mm. Os frascos estiveram 48 horas num agitador à temperatura ambiente. O pH destas soluções foi medido após 48 horas. O  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  é obtido através da correlação  $\text{pH}_{\text{final}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  sendo representado pelo(s) ponto(s) em que  $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ .

### 3.6.7 Determinação da energia livre de superfície

A determinação da energia livre de superfície da cortiça foi obtida através de uma correlação entre ângulos de contacto de dois líquidos; a água desionizada e o diiodometano. As determinações foram realizadas numa câmara termostaticada previamente saturada com o líquido a utilizar para garantir a saturação.

Os discos de cortiça foram sujeitos a um sopro de azoto para retirar qualquer poeira presente. Posteriormente, foram secos durante 12 horas a 60 °C sob vácuo antes de serem utilizados.

Os ângulos de contacto foram determinados pelo método da gota séssil. Utilizou-se um volume de 4  $\mu\text{L}$  de água, 4  $\mu\text{L}$  de solução aquosa com aproximadamente 20  $\mu\text{g/L}$  de bifentrina e 1  $\mu\text{L}$  de diiodometano. Para cada líquido utilizaram-se pelo menos 10 gotas em três discos de cortiça diferentes.

Os cálculos de ângulos de contacto e de energia livre de superfície foram obtidos através do perfil da gota recorrendo ao programa de aquisição e tratamento de dados SCA20 (versão 2,0 da Dataphysics). O perfil da gota foi ajustado com um modelo matemático para a determinação dos ângulos de contacto.

Os componentes polares e dispersivos que contribuem para a energia livre de superfície foram calculados de acordo com Owens e Wendt <sup>[260]</sup>.

## 3.7 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE PIRETRÓIDES

### 3.7.1 Análise por cromatografia gasosa com detector de captura electrónica

Na análise por GC-ECD o volume de injeção foi sempre 0,5  $\mu\text{L}$  (com a seringa 7000.5 KOC 0,5  $\mu\text{L}$  da Hamilton). O caudal do gás de arraste e auxiliar foi de 0,5 mL/min e 41 mL/min, respectivamente. As condições instrumentais foram optimizadas no cromatógrafo para a separação dos sete piretróides estabelecendo-se a programação representada na Figura 3.1.

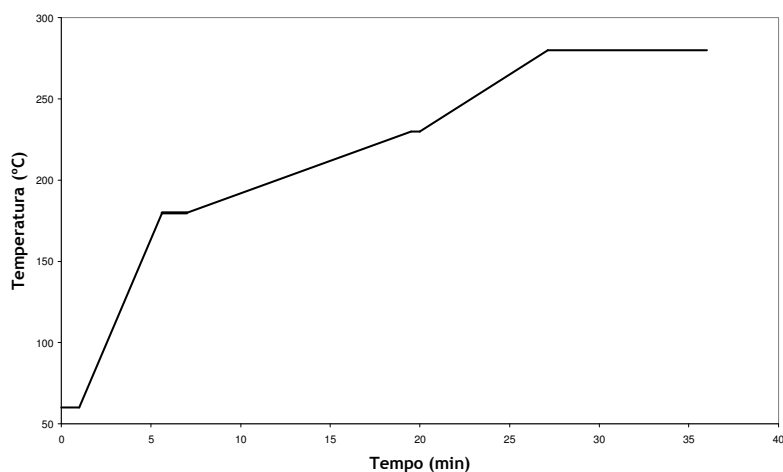


Figura 3.1 Programação de temperatura utilizada na separação dos sete piretróides.

Nas análises da bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina isoladamente utilizou-se uma outra programação optimizada com tempos de corrida mais curtos: temperatura inicial de 60  $^{\circ}\text{C}$  durante 1 minuto, depois incremento de 19  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até aos 275  $^{\circ}\text{C}$  e no final a temperatura

permanece constante durante 6 minutos na análise da bifentrina e 10 minutos na análise da  $\alpha$ -cipermetrina. A temperatura do detector foi de 310 °C.

### 3.7.2 Extração em fase sólida

Na análise de pesticidas recorrendo a discos C18 procedeu-se a uma limpeza inicial com n-hexano. No caso dos discos serem utilizados pela primeira vez, utilizou-se 5 mL de n-hexano; caso contrário, a solução de limpeza do disco foi analisada por GC-ECD e o processo de limpeza do disco foi repetido até obter uma solução isenta de pesticidas.

Quanto à fase de condicionamento dos discos utilizou-se 7 mL de metanol para todos os ensaios. O passo seguinte do condicionamento variou conforme o tipo de amostra em estudo: 7 mL de água desionizada para amostras aquosas, 7 mL de solução a 9% de etanol para amostras contendo 9% de etanol e 7 mL de uma solução a 12% de etanol para amostras hidro-alcoólicas a 12%.

Após condicionamento dos discos fez-se passar a amostra, sem deixar entrar ar, com um caudal de 20 mL/min de seguida adicionou-se através do disco, 7 mL de água desionizada para amostras aquosas, 7 mL de solução 9% de etanol para amostras contendo 9% de etanol e 7 mL de solução a 12% para amostras hidro-alcoólicas a 12%. De referir que às amostras de água adicionou-se previamente 5 % de metanol a fim de facilitar a passagem da amostra através dos discos.

Posteriormente deixou-se a bomba de vácuo ligada durante cerca de 1 hora para garantir a secagem dos discos C18. Finalmente a extração era realizada também com n-hexano com volumes compreendidos entre 2 x 5 mL e 5 x 5 mL, dependendo da concentração de pesticidas: para concentrações baixas de pesticidas (ex: 0,1  $\mu\text{g/L}$ ) evaporou-se todo o solvente e a amostra foi retomada em 1000  $\mu\text{L}$  de n-hexano, e para concentrações mais elevadas apenas se evaporou a quantidade necessária para acertar o volume pretendido.

Na Figura 3.2 observa-se o sistema utilizado na extração de pesticidas.



Figura 3.2 Fotografia do sistema de filtração utilizado com os discos C18.

Para a determinação do volume de ruptura dos discos de SPE C18, optou-se por manter constante a massa de piretróides e estudar o efeito do aumento de volume da solução, <sup>[261,262]</sup> isto é prepararam-se várias soluções padrão com os 7 piretróides em estudo em que a massa de pesticidas se manteve constante e igual a 20,7 µg de cada pesticida. Analisaram-se os seguintes volumes: 25 mL, 50 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL e 1000 mL, relacionando-os com a recuperação obtida.

### 3.7.3 Extracção líquido-líquido

No caso particular da quantificação da bifentrina nos ensaios de adsorção em leito fixo, em que este foi o único piretróide a determinar e em concentrações elevadas (sem necessidade de pré-concentração), o volume da amostra correspondeu a 50 mL e optou-se pela LLE.

Para proceder à extracção da bifentrina por LLE usou-se 50 mL de solução aquosa contaminada com o pesticida à qual se adicionou 2 × 7 mL de n-hexano. A agitação foi

realizada em ampolas de decantação de 250 mL. Após separação, o solvente orgânico foi evaporado com corrente de azoto até 10 mL.

Nestas condições o volume de solvente orgânico (n-hexano) utilizado para realizar a LLE foi idêntico ao que seria utilizado por SPE.

## 3.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 3.8.1 Em adsorvedor fechado

Os ensaios de sorção em adsorvedor fechado foram realizados em matrizes de 500 mL de capacidade com tampa de vidro contendo 200 mL de uma solução com pesticida(s) e foram mantidos num banho com agitação a  $25 \pm 1$  °C, ao abrigo da luz. Na Figura 3.3 encontra-se representado o adsorvedor fechado, com granulado de cortiça.



**Figura 3.3** Fotografia do adsorvedor fechado utilizado nos ensaios de sorção.

### 3.8.1.1 Ensaios de cinética de adsorção

Foram determinados os tempos de equilíbrio para todos os piretróides em estudo em cortiça de duas granulometrias:  $6 \text{ mm} < d < 8 \text{ mm}$  e  $3 < d < 4 \text{ mm}$ , numa avaliação multicomponente, com os sete piretróides em estudo isto é bifentrina, fenpropatrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina,  $\alpha$ -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina. Foi realizado o mesmo estudo para o carvão activado mas apenas para dois piretróides a bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina, numa avaliação monocomponente.

Uma quantidade conhecida e constante de carvão (0,05 g) ou granulado de cortiça (1,5 g) foi adicionada a cada matraz. Simultaneamente foram colocados matrizes com pesticida mas, sem adsorvente para controlo. A intervalos determinados de tempo retiraram-se dois matrizes: um com e outro sem adsorvente, os quais foram analisados por SPE-GC-ECD.

A área dos picos correspondentes aos pesticidas do matraz sem adsorvente era utilizada como padrão externo.

### 3.8.1.2 Ensaios de equilíbrio de adsorção

Foram estudados granulados de cortiça de três dimensões diferentes ( $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$ ,  $3 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$ , e  $6 \text{ mm} < d < 8 \text{ mm}$ ) e GAC como sistemas adsorventes para pesticidas piretróides.

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram obtidas experimentalmente com ensaios em adsorvedor fechado a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , com um tempo de equilíbrio de 24 horas para o granulado de cortiça e 48 horas para o GAC, tempos otimizados experimentalmente. Fazendo variar a concentração de pesticida(s) em solução entre  $20 \text{ }\mu\text{g/L}$  e  $100 \text{ }\mu\text{g/L}$ , os estudos foram efectuados mantendo-se constante a massa do adsorvente: 0,6 g para o granulado de cortiça e 0,05 g para o carvão activado.

Atingido o equilíbrio as soluções foram filtradas recorrendo a um tamiz de metal, sendo os adsorventes e os matrizes lavados com 10 mL de água desionizada, a qual foi adicionada à solução filtrada para posterior análise por SPE-GC-ECD.

### 3.8.1.3 Ensaios de dessorção

Realizaram-se ensaios de dessorção apenas com o pesticida bifentrina e o adsorvente cortiça em grânulos  $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$  e  $3 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$ . Imediatamente após a execução experimental da isotérmica de adsorção da bifentrina como monocomponente, os granulados foram colocados num outro matraz com 200 mL de água desionizada. O tempo de contacto foi

de 24 horas mantendo a solução com agitação. Ao fim deste tempo procedeu-se à filtração da solução e posterior análise por SPE-GC-ECD.

### 3.8.2 Em coluna de leito fixo

Para avaliar o funcionamento em contínuo dos sistemas anteriormente estudados, montou-se uma instalação laboratorial que incluiu uma coluna de adsorção de leito fixo com escoamento descendente. A coluna de vidro de placa porosa utilizada neste trabalho tinha 20 mm de diâmetro. Na Figura 3.4 pode-se observar a instalação projectada para a execução dos ensaios.

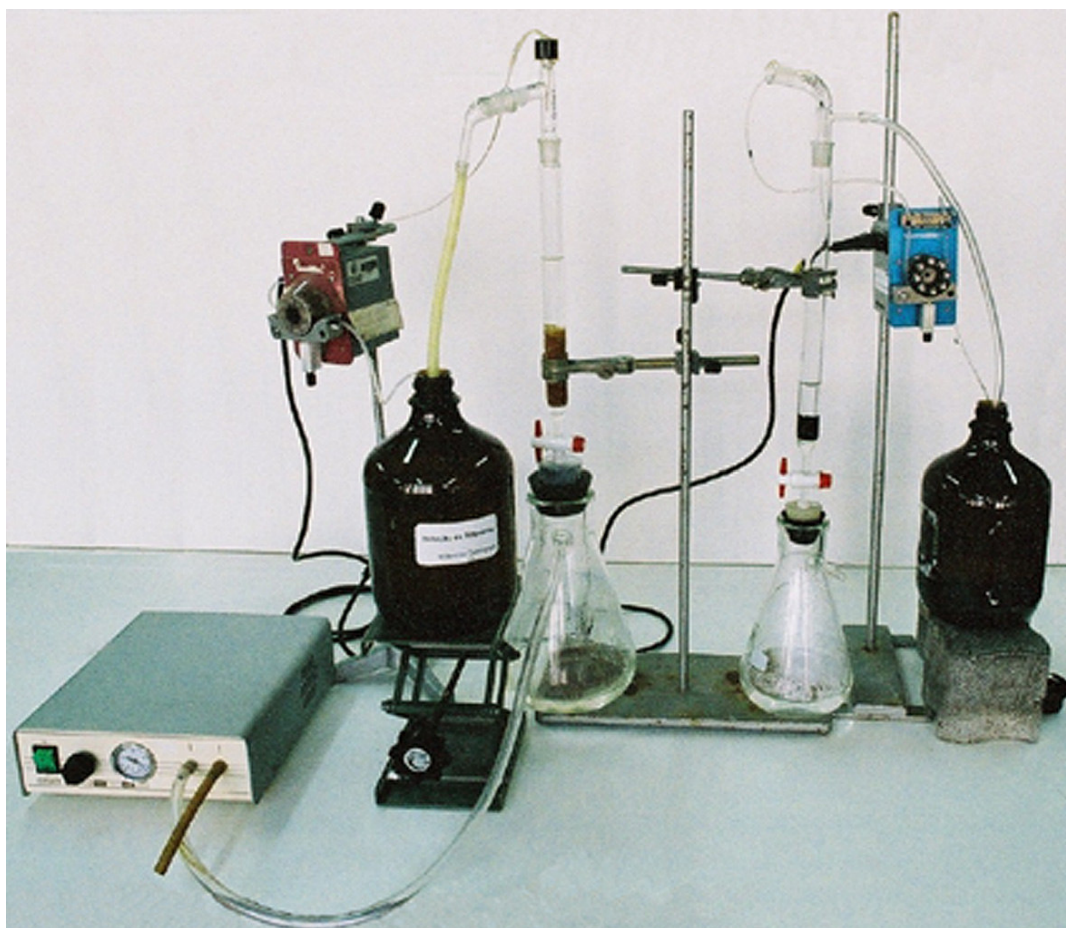
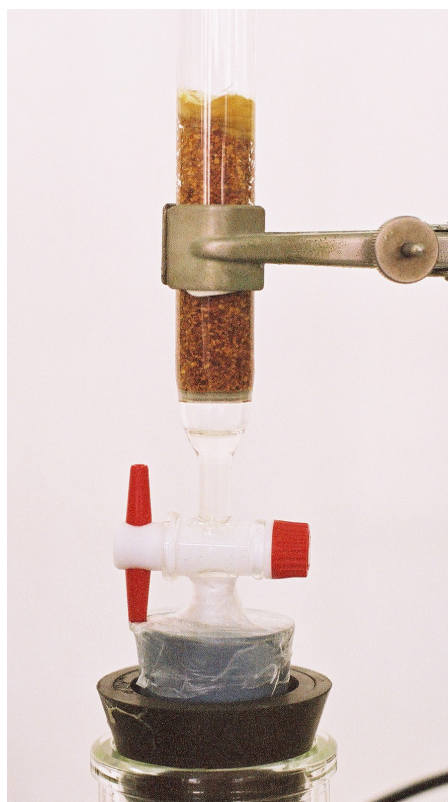


Figura 3.4 Fotografia da instalação dos ensaios em coluna.

## PARTE EXPERIMENTAL

Neste estudo utilizou-se como massa de adsorvente 3,5 g (para cortiça e GAC). O granulado de cortiça foi compactado até 7 cm de altura. No topo da coluna foi inserida lã de vidro para prevenir a perda de granulado de cortiça durante o processo, devido à sua flutuabilidade. Na coluna com GAC não foi necessário adição de lã de vidro.

Foi realizado um estudo prévio apenas com lã de vidro dentro da coluna e quantificou-se a adsorção por LLE-GC-ECD. Na Figura 3.5 está representado o pormenor do granulado de cortiça compactado e aprisionado com lã de vidro.

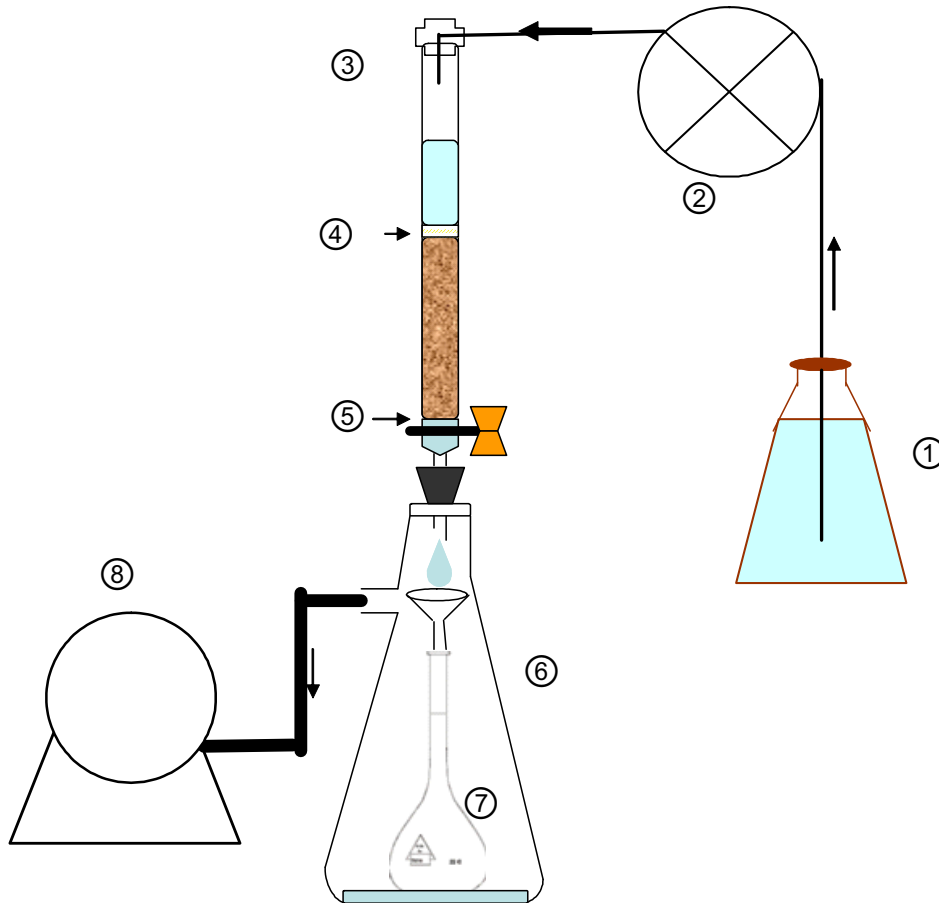


**Figura 3.5** Pormenor da coluna de leito fixo com lã de vidro a aprisionar o granulado de cortiça.

O esquema do funcionamento desta instalação apresenta-se na Figura 3.6.

Nesta montagem, a solução com bifentrina é aspirada por intermédio de uma bomba peristáltica e é depositada na parte superior da coluna. O granulado de cortiça está aprisionado por um fragmento de lã de vidro na parte superior e por uma placa porosa na parte inferior. A saída da coluna está adaptada a um kitasato que no seu interior contem um balão volumétrico para recolha do eluente para análise. O caudal de saída na coluna com

granulado de cortiça foi mantido através de uma adaptação a um kitasato ligado a uma bomba de vácuo, permitindo um valor constante de ~ 3 mL/min.



**Figura 3.6** Esquema da instalação com coluna: (1) frasco de âmbar com a solução de bifentrina; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de vidro; (4) fragmento de lã de vidro; (5) placa porosa que faz parte da própria coluna de vidro; (6) kitasato; (7) balão volumétrico e (8) bomba de vácuo.

O caudal de saída na coluna com GAC foi controlado, para o mesmo caudal pela torneira da coluna de vidro. A alimentação de qualquer coluna de leito fixo foi efectuada através de uma bomba peristáltica ligada a um temporizador. Foram recolhidas uma a duas amostras por dia de cada coluna. O volume das amostras recolhidas foi de 50 mL. Extraíu-se a bifentrina por LLE e procedeu-se à análise por GC-ECD. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente.

### 3.9 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

Na fase de validação da metodologia analítica proposta, estudou-se a linearidade da resposta do detector para a relação existente entre a concentração de cada analito e a área do pico correspondente, numa gama de concentrações seleccionada. Numa primeira fase foi utilizado o método do padrão interno. O padrão interno utilizado foi o 2,2,3,4,4',5'-PCB (PCB 138). Posteriormente, quando se passou à quantificação propriamente dita, recorreu-se à utilização do padrão externo.

A precisão das metodologias desenvolvidas foi avaliada através dos parâmetros de repetibilidade para um número  $N$ , de injeções sucessivas, nas mesmas condições operatórias, através do coeficiente de variação ( $CV$ ) expresso em percentagem <sup>[263]</sup>, definida pela expressão 3.2:

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.2)$$

onde  $s$  e  $\bar{x}$  representam, respectivamente, o desvio padrão e a média das determinações.

No decorrer deste trabalho utilizou-se sempre a média de pelo menos três injeções para quantificar um pesticida, eliminando-se o valor correspondente a uma injeção quando o  $CV$  era superior a 10%.

Os valores de recuperação, expressos em percentagem foram calculados através da expressão 3.3:

$$\text{Recuperação} = \frac{A_{\text{amostra}}}{A_{\text{padrão}}} \times 100 \quad (3.3)$$

em que  $A_{\text{amostra}}$  é a área obtida do pesticida após extracção por SPE e  $A_{\text{padrão}}$  é a área obtida desse pesticida numa solução padrão em n-hexano. A solução padrão é preparada com o mesmo volume do extracto final obtido por SPE e tem a concentração igual à que se obteria se a recuperação do pesticida por SPE, fosse de 100 %.

Os limites de detecção (LOD) do método cromatográfico foram calculados a partir dos parâmetros estatísticos das curvas de calibração dos pesticidas <sup>[263]</sup>, pela expressão 3.4:

$$LOD = \frac{3 \times S_{y/x}}{b} \quad (3.4)$$

em que  $b$  é o declive da recta de regressão e  $S_{y/x}$  é o desvio padrão da regressão. O desvio padrão é obtido através da expressão 3.5:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{N - 2}} \quad (3.5)$$

em que  $y_i$ , é a resposta do detector para um dado nível de concentração,  $\hat{y}_i$ , é o valor correspondente estimado a partir da curva de calibração e  $N$  é o número de pontos utilizado na construção da curva de calibração.

### 3.10 METODOLOGIA DE ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise dos dados envolvendo métodos estatísticos, como a comparação de médias, desvios padrão, análise da regressão linear e ANOVA foi realizada com o programa Microsoft Excel XP.

A caracterização das isotérmicas de adsorção recorrendo a modelos em que se utilizaram regressões não lineares foi executada com o programa SPSS, versão 11.0 para Windows.

### 3.11 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS E MEDIDAS PREVENTIVAS

As soluções residuais resultantes deste trabalho com pesticidas em n-hexano foram armazenadas num recipiente de acordo com as normas de segurança, rotulado de n-HEXANO COM PIRETRÓIDES, para posterior recuperação por destilação fraccionada. O solvente tratado foi analisado por GC-ECD e a qualidade demonstrada permitiu utilizá-lo em trabalhos, menos rigorosos, nos laboratórios de ensino. Foi feito idêntico armazenamento para os resíduos de solução sulfocrómica. Os grânulos de cortiça e os excedentes de soluções aquosas contaminados com piretróides guardaram-se em recipientes transparentes à radiação solar também devidamente rotulados, para proporcionar a sua fotodegradação [78].

## PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho realizado foi sempre executado com luvas adequadas para solventes orgânicos, sob condições adequadas de ventilação e a protecção individual foi completada com uma máscara adequada para solventes/compostos orgânicos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CORTIÇA

Tendo como objectivo principal deste trabalho a utilização da cortiça como material adsorvente de pesticidas piretróides, impôs-se, na primeira fase, proceder à caracterização deste material. Na verdade, a eficácia de adsorção de um material é geralmente quantificada pela quantidade que este pode adsorver de um determinado composto. As características de adsorção de um adsorvente são determinadas pela estrutura física (por exemplo área superficial, volume e distribuição dos seus poros) e pelas características químicas da sua superfície (por exemplo os grupos funcionais) <sup>[264,265]</sup>.

Efectuou-se a determinação de alguns destes parâmetros em granulado de cortiça, de forma a caracterizá-lo quanto às suas potencialidades como adsorvente. Em quase todos os parâmetros utilizaram-se duas dimensões diferentes de granulado de cortiça, para observar de que modo a dimensão do grânulo influencia esses parâmetros.

A cortiça como a maioria dos materiais de origem natural tem alguma variabilidade intrínseca quanto à sua caracterização física e química. No entanto, não foi exaustivamente avaliada a variabilidade da cortiça através de uma amostragem alargada, pois estava fora do âmbito deste trabalho.

#### 4.1.1 Caracterização física da cortiça

Entre as várias técnicas de caracterização da área superficial dos materiais usados em processos de adsorção, a porosimetria com intrusão de mercúrio e o número de iodo são técnicas utilizadas para analisar texturas porosas <sup>[266]</sup>. Enquanto que os métodos baseados na adsorção de gases são os mais adequados para avaliar porosidades com dimensões de microporos (< 2 nm) a mesoporos (3,7 - 50,0 nm), a porosimetria de mercúrio permite a

análise de mesoporos e macroporos ( $> 50,0$  nm) <sup>[267,268]</sup>. Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas - número de iodo e porosimetria de mercúrio, que se descrevem a seguir.

#### 4.1.1.1 Número de iodo

A determinação do número de iodo é um método vulgarmente utilizado na obtenção de uma estimativa aproximada da área superficial do adsorvente. Este parâmetro é igual à quantidade de iodo adsorvida (em mg) por 1 g de material adsorvente. O número de moléculas de iodo adsorvidas permite estimar a área superficial dos poros maiores que 1 nm <sup>[264,269]</sup>. Nos adsorventes que não têm poros menores que 1 nm é habitual converter as unidades do número de iodo de mg/g para as unidades de área de superfície  $m^2/g$  e usar esse valor como área de superfície.

O número de iodo é habitualmente usado para a caracterização de carvões activados utilizados na filtração de águas e líquidos <sup>[270]</sup>. O estudo do número de iodo na cortiça foi feito utilizando granulados de cortiça de  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm. Para efeitos comparativos, realizou-se igualmente a determinação do número de iodo numa amostra de carvão activado granular (GAC). Os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Número de iodo para granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm e GAC.

Adsorventes	Diâmetro (mm)	Número de iodo (mg/g)
Granulado de cortiça	$1 < d < 2$	$83,9 \pm 0,7$
	$3 < d < 4$	$33,6 \pm 0,5$
Carvão activado Norit	$< 0,045$	$607,2 \pm 0,1$

Comparando os resultados obtidos para o número de iodo dos dois tipos de granulados de cortiça analisados, verifica-se, conforme esperado, que quanto menor o tamanho da partícula, maior é a sua área superficial. Esta variação encontrada para os diferentes granulados de cortiça, permite supor que, apesar da cortiça ser considerada um material poroso, os espaços existentes no seu interior, parecem ser impermeáveis, não permitindo a

entrada de solutos nem contribuindo para a área superficial interna deste material. Esta diferença indica que a área superficial é essencialmente área externa. Para outros materiais porosos, estas diferenças não se verificam porque a superfície interna é muito elevada comparativamente com a área externa, devido à acessibilidade dos poros existentes no seu interior (ligados entre si e/ou ao exterior). Nestes adsorventes o facto de se aumentar a superfície externa com a diminuição da granulometria não vai desempenhar grande alteração na área superficial total.

O GAC tem uma área superficial muito superior (607,2 mg/g) aos granulados de cortiça estudados o que está de acordo com valores já publicados <sup>[29]</sup>, além disso a sua granulometria é muito mais baixa. A área superficial do GAC foi também determinada através da técnica de adsorção de azoto a uma temperatura de 77 K por Faria *et al*, obtendo-se o valor de 972 m<sup>2</sup>/g <sup>[259]</sup>. Esta diferença no valor da área superficial do GAC obtida com um método que se baseia na adsorção de um gás, significa a existência de microporos que são quantificados apenas por um método deste tipo.

Num estudo que envolveu desperdícios de madeira da árvore-da-borracha para produção de AC, com impregnação inicial com ácido fosfórico, mas com tempos e temperaturas de activação diferentes (400 - 500 °C) obteve-se um número de iodo que variou entre 693 e 1096 mg/g <sup>[269]</sup>. No entanto o AC com 1096 mg/g de número de iodo quando analisado por adsorção de azoto conduziu a uma área superficial de 1493 m<sup>2</sup>/g. Tal como no nosso caso, houve um incremento da área superficial quando quantificado por adsorção de azoto.

#### 4.1.1.2 Área superficial e outros parâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio baseia-se na intrusão de um líquido não molhante (o mercúrio) num material poroso, em que normalmente é analisada a quantidade de líquido que é intrudido nos poros em função da pressão que é aplicada <sup>[266]</sup>. O ângulo de contacto do mercúrio com a maioria dos sólidos é maior que 90°, o que significa que o mercúrio só penetra nos poros quando sujeito a pressão. A equação <sup>[268]</sup> 4.1:

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p} \quad (4.1)$$

relaciona as variáveis, em que  $P$  é a pressão aplicada,  $\gamma$  é a tensão superficial,  $\theta$  é o ângulo de contacto e  $r_p$  é o tamanho do poro (raio de um poro cilíndrico). O volume de mercúrio que

penetra nos poros pode ser assim quantificado em função da pressão aplicada, obtendo-se curvas de intrusão/extrusão [271].

Os valores obtidos através da porosimetria de mercúrio de área superficial total, volume de poros e densidade real para granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm encontram-se registados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Propriedades físicas obtidas através da porosimetria de mercúrio para granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm.

Diâmetro da partícula de cortiça (mm)	Área superficial total (m <sup>2</sup> /g)	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Diâmetro dos poros (µm)	Volume dos poros (cm <sup>3</sup> /g)
1 - 2	16,3	0,18	1,02	2,83
3 - 4	10,7	0,18	1,34	2,24

Este estudo revela, conforme seria de esperar, que a área superficial e o volume dos poros, no granulado de cortiça de diâmetros mais baixos (1 - 2 mm), são superiores aos da cortiça com grânulos maiores (3 - 4 mm). Significa que para os grânulos menores o volume da totalidade dos poros é maior. Comparativamente, partículas de casca de amêndoa apresentam 10,9 m<sup>2</sup>/g de área superficial para dimensões entre 2 - 400 µm e 14,8 m<sup>2</sup>/g para partículas entre 6 - 600 µm [272]. Comparando ainda com outro adsorvente natural, a casca de pinheiro, partículas com dimensões entre 0,15 - 1,18 mm possuem uma área superficial de 0,74 m<sup>2</sup>/g [273]. Determinada a área superficial para o pó de cacto, os valores encontrados de área superficial oscilaram entre 11 - 22 m<sup>2</sup>/g, obtidos por adsorção de azoto [274]. Pode-se concluir que a cortiça tem uma área superficial maior que qualquer um destes materiais naturais.

Nos grânulos de cortiça verificou-se que, não há alteração da densidade com a variação da dimensão da partícula, o que prova que os granulados provêm de cortiça de idêntica qualidade. Os valores encontrados (0,18 g/cm<sup>3</sup>) estão de acordo com os publicados por Luís Gil [275] (60 a 328 kg/m<sup>3</sup>).

O diâmetro dos poros nos vários ensaios variou entre 1,02 e 1,34 µm, oscilações que podem reflectir as propriedades elásticas da cortiça.

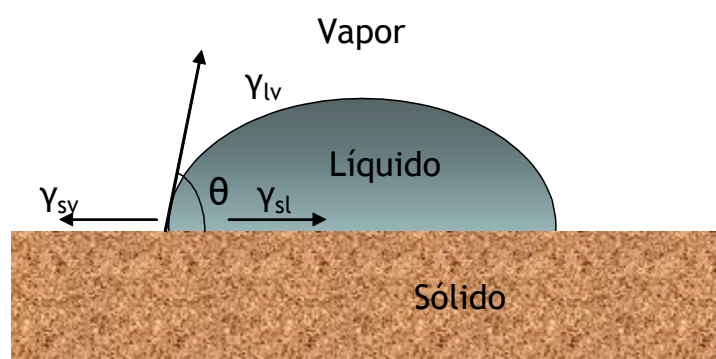
O volume dos poros variou entre 2,24 e 2,83 cm<sup>3</sup>/g o que aponta para a existência de macroporos, por serem valores muito superiores a 50 nm.

Tanto através da porosimetria de mercúrio, como através do número de iodo, há a indicação de uma grande redução na área superficial com o aumento do tamanho da partícula. Isto sugere, tal como foi referido anteriormente, que a área superficial externa é a grande responsável pela área total disponível. A análise destes dados aponta para uma reduzida ou quase nula área superficial interna devido à reduzida acessibilidade dos espaços internos.

#### 4.1.1.3 Energia livre de superfície

Na avaliação da cortiça como adsorvente é importante avaliar a qualidade da interface que a cortiça pode estabelecer como adsorbato. Sabe-se que a adesão entre uma superfície e uma substância depende de um modo crítico da molhabilidade da superfície pela substância e pode ser avaliada pela tensão superficial de ambas as fases <sup>[276]</sup>.

As forças de superfície estão presentes em qualquer sistema onde exista a interface entre duas fases como: sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás ou líquido-líquido. A energia livre de superfície (ou tensão superficial nos líquidos) é o excesso de energia transportada à superfície pelas moléculas na interface devido à transição entre duas fases. O ângulo entre a linha da superfície do sólido e a linha que acompanha a superfície do líquido é designado por ângulo de contacto e é um processo de quantificar a molhabilidade do sólido por aquele líquido <sup>[277]</sup> (Figura 4.1). A quantificação dos ângulos de contacto permite caracterizar as propriedades de energia livre de superfície <sup>[278]</sup>.



**Figura 4.1** Gota de um líquido na superfície de um sólido.

A equação de Young (4.2) relaciona o ângulo de contacto  $\theta$ , formado pela gota do líquido na superfície do sólido, com a tensão superficial líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ), a energia de superfície sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ) e com a tensão superficial sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ).

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (4.2)$$

A tensão superficial de um sólido pode ser obtida combinando a equação de Young com relações termodinâmicas utilizadas para calcular a tensão superficial sólido-líquido,  $\gamma_{sl}$ . De acordo com Owens and Wendt [260] a tensão superficial pode ser obtida a partir de dois tipos de interações moleculares, as interações polares e as interações dispersivas. As interações polares estão relacionadas com as forças de atracção entre dipolos estáticos, entre dipolos estáticos e induzidos enquanto as interações dispersivas estão relacionadas com forças de London ou não polares, ocorrendo entre dois dipolos instantâneos. A tensão superficial,  $\gamma_{sl}$  é calculada de acordo com a equação 4.3:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (4.3)$$

onde  $\gamma^d$  e  $\gamma^p$  são os componentes dispersivos e polares, respectivamente, da tensão superficial (para o líquido ou sólido) de modo que  $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$ .

Combinando a equação de Young com a equação 4.3, os componentes da tensão superficial do sólido (ou energia livre de superfície) podem ser obtidos experimentalmente a partir dos valores de ângulos de contacto, a partir de um par de líquidos cujos componentes de tensão superficial (dispersivas e polares) são conhecidas [279].

O par de líquidos escolhidos para este trabalho (o diiodometano e a água) é geralmente aceite como uma escolha adequada [280-283]. A água, com um elevado momento polar, possibilita a obtenção de dados sobre as interações polares superficiais, enquanto que com o diiodometano se obtêm valores sobre as interações dispersivas superficiais. Na Tabela 4.3 estão registados os valores determinados dos ângulos de contacto.

**Tabela 4.3** Ângulos de contacto para água e diiodometano em cortiça.

Líquido	Número de gotas analisadas	Ângulo
Água	18	123° ± 5
Diiodometano	13	75° ± 3

A cortiça, sendo um material natural, possui uma estrutura e composição química heterogéneas, pelo que qualquer propriedade que se pretenda quantificar vem afectada de alguma variabilidade, reduzindo a precisão dos resultados. Esta dificuldade pode ser minimizada aumentando o número de réplicas. Neste caso o número de gotas analisadas variou entre 13 para o diiodometano e 18 para a água. Obteve-se um valor de 123° para a água desionizada e 75° para o ângulo de contacto do diiodometano.

Determinou-se também o ângulo de contacto de uma solução aquosa de bifentrina (cerca de 1 mg/L) com a cortiça tendo-se obtido o valor de 121 ° ± 5 e constatou-se que não há diferenças significativas entre os valores de ângulos de contacto obtidos com água desionizada e os obtidos com uma solução aquosa do piretróide.

A energia livre de superfície foi determinada a partir dos ângulos de contacto dos componentes dispersivos e dos componentes polares, em que os resultados estão registados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** Resultados de energias de superfície obtidos na cortiça.

	Energias de superfície	
	(mN/m)	%
Componente dispersivo	19,83	98,22
Componente polar	0,36	1,78
Energia livre de superfície	20,19	

O valor de energia livre de superfície da cortiça obtido indica um baixo valor de tensão do material em que cerca de 98,2 % é devido a forças intermoleculares dispersivas e 1,8 % devido ao componente polar.

O valor obtido de 20,19 mN/m é mais baixo do que o obtido por outros autores <sup>[276,284]</sup>. Gomes *et al* <sup>[276]</sup> determinaram a energia livre de superfície por dois métodos em cortiça de 1ª qualidade, sendo o par de líquidos utilizados a água e o iodeto de metileno, o método geométrico conduziu ao resultado de 31 mN/m e o harmónico permitiu obter 33 mN/m para a mesma energia de superfície. Nestes dois métodos, o componente dispersivo variou entre 80 % e 67 % a 25 °C. Noutro estudo, Cordeiro *et al* <sup>[284]</sup>, caracterizaram a energia livre de superfície por cromatografia gasosa inversa, um método mais adequado para materiais

rugosos. Obtiveram valores entre 31 mN/m e 38 mN/m para temperaturas que variaram entre 70 °C e 40 °C, respectivamente. Estas variações de valores dependentes do par de líquidos escolhido e do método são variações habituais [279].

A secagem prévia dos discos de cortiça provavelmente contribuiu para diminuir a componente polar da cortiça, diminuindo também a energia livre de superfície. Comparando os resultados obtidos com alguns valores de energia de superfície previamente publicados para outros materiais, conclui-se que a cortiça é um material com uma reduzida energia livre de superfície (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 Energias livres de superfície de alguns materiais.

Material	Energia livre de superfície (mN/m)	Componente dispersiva (mN/m)	Componente polar (mN/m)	Referências
Ouro	600			[285]
Vidro	95,0	31,0	64,0	
Acetato de celulose	40,2			[279]
Polietileno	37,7			[286]
Titânio	36,3	32,8	3,53	[278]
Cortiça	20,19	19,83	0,36	
PTFE	19,1	18,6	0,5	
Teflon	16,5			[286]

A elevada percentagem da componente dispersiva da cortiça poderá estar relacionada com a sua composição química, por exemplo, com a molécula de suberina que tem um componente dispersivo ( $\gamma^d$ ) de 48,2 mN/m [287].

Esta caracterização da cortiça é importante para perceber quais os compostos que têm maior tendência para aderir.

## 4.1.2 Caracterização química da cortiça

Enquanto que os valores dos parâmetros anteriores são indicativos do poder adsorptivo do material, os grupos funcionais têm por vezes um papel muito importante em superfícies heterogéneas e consequentemente nas características adsorptivas <sup>[43]</sup>. Os grupos funcionais presentes à superfície determinam o carácter ácido-base do adsorvente. Uma alteração eléctrica à superfície, nos grupos funcionais pode aumentar ou diminuir a adsorção das moléculas do adsorbato na superfície do adsorvente. No caso do adsorbato ter a mesma carga eléctrica que o adsorvente ocorre repulsão, originando diminuição da adsorção. Pelo contrário, ocorre aumento da adsorção no caso do adsorbato e adsorvente terem cargas opostas.

### 4.1.2.1 Teor de carbono orgânico

A biomassa vegetal apresenta genericamente um valor elevado de carbono orgânico devido ao seu teor em celulose. A quantidade de celulose nas diferentes estruturas vegetais é no entanto muito heterogénea, pois uma espécie arbórea apresenta na zona medular um teor de celulose muito superior ao existente no seu revestimento.

A determinação do carbono orgânico na cortiça tem como objectivo a caracterização das propriedades de adsorção, uma vez que o carbono orgânico é um dos factores que afecta este processo. Zhou *et al* <sup>[288]</sup> demonstraram que a adsorção de piretróides (permetrina, teflutrina, cipermetrina e  $\lambda$ -cialotrina) aumenta com o aumento do teor de carbono orgânico no adsorvente, embora esta associação não seja tão clara noutros estudos com outros pesticidas <sup>[289]</sup>. Num estudo recente correlacionou-se a concentração de bifentrina e permetrina nos sedimentos de uma linha de água com o teor de matéria orgânica dos próprios sedimentos <sup>[290]</sup>.

O teor em carbono orgânico obtido pelo método de Tinsley <sup>[291]</sup>, para a cortiça, foi calculado através da expressão 4.4:

$$\%CO = \frac{(V_b - V_a) \times M_{SFA} \times 3 \times 10^{-3} \times 100}{m} \quad (4.4)$$

sendo, % CO- teor de carbono orgânico expresso em percentagem;  $V_b$ - volume de solução de SFA (sulfato de ferro amoniacal) para titular a amostra;  $V_a$ - volume de solução de SFA para titular o ensaio em branco;  $M_{SFA}$ - molaridade da solução de SFA; m- massa de cortiça(g)

Para quatro amostras analisadas a média do teor de carbono orgânico obtido para a cortiça foi de 67,8 % ± 8,1 % (m/m).

A percentagem de carbono orgânico no lenho e em tecidos lenhino-celulósicos (cascas de amêndoa, noz e avelã) varia entre 48 % e 51 % [264,292]. Uma hipótese explicativa para que o teor de carbono seja mais elevado na cortiça que nos materiais referidos é a própria composição da cortiça em que os constituintes em maior percentagem são a suberina e a lenhina enquanto nos outros tecidos o constituinte mais abundante é a celulose. Ao contrário da celulose (monómeros de C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), a composição química da suberina ainda não é completamente conhecida dependendo os seus monómeros do modo como é extraída. Na Figura 4.2 está representada uma possível estrutura da suberina evidenciando dois domínios, um alifático ligado covalentemente por ligações ésteres a outro fenólico [293,294]. A existência de um domínio aromático e de ligações duplas aumenta, em termos de relação massa/massa, o teor de carbono. Em contrapartida, a celulose (Figura 4.3), não tem ligações duplas o que em termos percentuais diminui o teor em carbono.

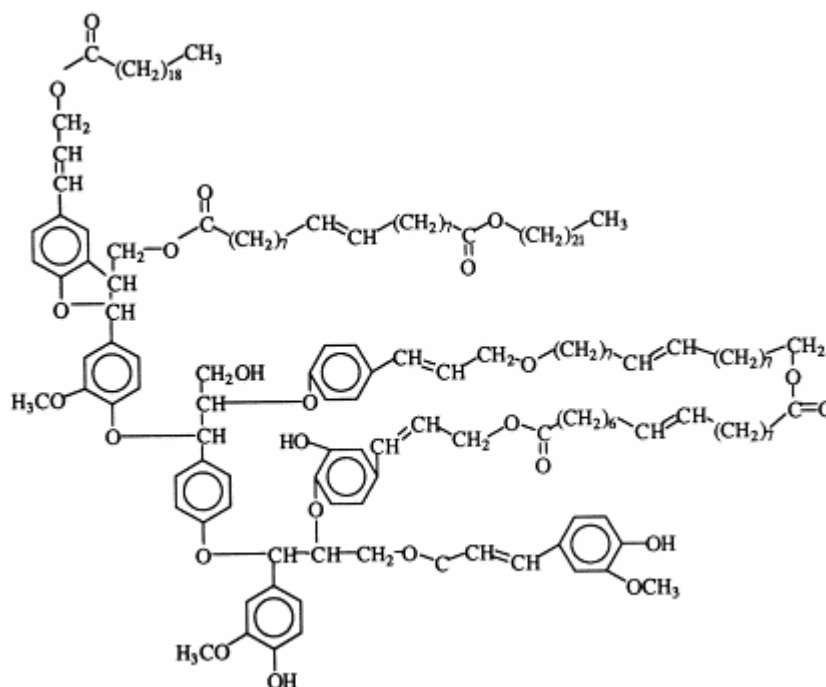


Figura 4.2 Esquema provável da estrutura da suberina, o constituinte maioritário da cortiça (adaptado [294]).

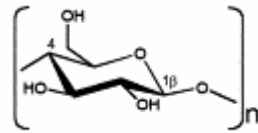


Figura 4.3 Estrutura da celulose.

Apesar de na bibliografia <sup>[275]</sup> se encontrar muita informação quanto à caracterização química da cortiça nomeadamente, quanto ao teor de cinzas 0,9 - 6,0 %, ao teor em ceras 2,7 - 8,3 % e ao teor em taninos 3,7 - 8,9 %, não foram encontrados até à data dados quanto ao teor de carbono orgânico.

#### 4.1.2.2 Teor de azoto

Para uma caracterização química deste material e à semelhança doutros estudos de avaliação de materiais adsorventes <sup>[295]</sup>, determinou-se o teor em azoto.

O teor de azoto na cortiça foi determinado através do método de Kjeldahl. Na quantificação do azoto utilizou-se a equação 4.5:

$$\% \text{Azoto} = \frac{14 \times [\text{H}^+] \times (V_{am} - V_b) \times 100 \times 10^{-3}}{\text{massa cortiça}} \quad (4.5)$$

em que:  $[\text{H}^+]$  é a concentração de ácido clorídrico;  $V_{am}$  é o volume de ácido gasto na titulação da amostra;  $V_b$  volume de ácido gasto na titulação do branco.

Para cinco amostras analisadas a média do teor de azoto orgânico obtido para a cortiça foi de 0,38 %  $\pm$  0,09 %.

Este valor é mais uma vez elevado quando comparado com o referido para o lenho de alguma árvores (0,1%) <sup>[292]</sup>. O valor mais elevado pode ser explicado pela existência de polissacáridos pépticos nas paredes celulares da cortiça <sup>[293]</sup>. Por outro lado, já foi referido um produto de origem vegetal, caroços de cereja, com um valor, também mais elevado, de 0,24 % de azoto <sup>[295]</sup>. Na caracterização química de um AC, obtido a partir de misturas de madeira, o teor de azoto obtido foi de 0,8 % <sup>[296]</sup>.

Tal como referido anteriormente (1.3.2) a grande variabilidade da composição química da cortiça, depende de vários factores nomeadamente da localização geográfica, do

sobreiro como também da sua idade <sup>[297,298]</sup>. No entanto, até à data, nada foi publicado quanto ao teor de azoto na cortiça.

#### 4.1.2.3 Teor de humidade

Nos estudos de adsorção correlaciona-se massa de adsorvato com massa de adsorvente. A existência de outros parâmetros que afecta esta correlação implica a obtenção de valores de adsorção incorrectos.

O teor de humidade em qualquer adsorvente além de influenciar a própria massa envolvida, influencia a polaridade do material, condicionando a adsorção dos compostos.

Os resultados do teor de humidade (massa de água) obtidos para os grânulos de cortiça de várias dimensões encontram-se na Tabela 4.6 e são expressos em percentagem (de massa de amostra).

**Tabela 4.6** Teores de humidade obtidos em granulados de cortiça  $0,5 < d < 1$  mm,  $3 < d < 4$  mm e  $6 < d < 8$  mm.

Diâmetro do grânulo (mm)	Teor de humidade (%)
0,5 - 1	4,46 ± 0,14
3 - 4	5,19 ± 0,22
6 - 8	5,44 ± 0,01

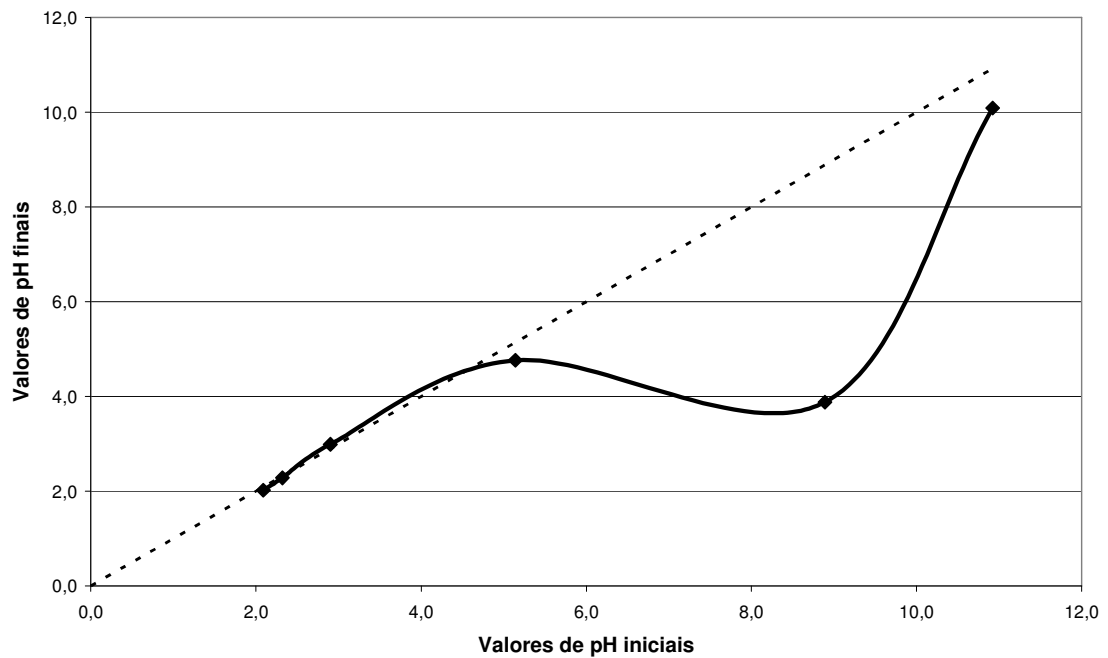
Os valores obtidos indicam que o teor de humidade residual aumenta com a dimensão do grânulo entre 4,5 % para o granulado  $0,5 < d < 1$  mm e 5,4 % para o granulado  $6 < d < 8$  mm. Teores de humidade entre 3 % e 20 % foram registados para a cortiça <sup>[275]</sup>, não tendo sido relacionados com o tamanho do grânulo.

#### 4.1.2.4 pH de carga nula

Um outro parâmetro muito importante na caracterização das propriedades químicas e consequente capacidade adsortiva, é o valor de pH ao qual o adsorvente tem carga nula ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) [299].

A quantificação do valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  reflecte o balanço entre o número e a força entre os grupos funcionais ácidos e alcalinos presentes à superfície de um dado material [296].

Este parâmetro foi determinado para a cortiça tendo-se estudado a variação de pH em granulado de cortiça  $0,5 \text{ mm} < d < 1 \text{ mm}$  ao fim de um período de 48 horas em presença de NaCl 0,01 mol/L. Na Figura 4.4 está representada a variação obtida entre o pH inicial e o pH final.



**Figura 4.4** Determinação dos valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de granulado de cortiça  $0,5 < d < 1 \text{ mm}$ . A linha a tracejado representa os valores de pH de carga nula ( $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ ). A linha a cheio representa a correlação obtida entre o pH inicial e final para o granulado de cortiça.

Como se pode constatar não há variação do pH ao fim das 48 horas nas soluções para valores de pH compreendidos entre 2,1 e 4,6; isto é o pH de carga nula ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) está compreendido entre 2,1 e 4,6. Estes dados indicam que a cortiça quando presente em soluções com estes valores de pH não apresenta carga superficial. No caso concreto dos

piretróides, com características apolares, haverá um aumento da adsorção à cortiça em soluções com valores de pH neste intervalo.

Comparativamente com AC obtido a partir de misturas de madeiras o  $pH_{pzc}$  é cerca de 7 e aumenta quando se aumenta o teor em azoto [296].

Quanto ao GAC, usado neste trabalho, a determinação de  $pH_{pzc}$  foi realizada por Faria *et al* [259] tendo obtido o valor de  $pH_{pzc} = 9,7$ . Neste caso, para potenciar a adsorção de piretróides ao GAC teríamos de ajustar as soluções para um pH alcalino,  $pH = 9,7$ .

### 4.1.3 Conclusões

A determinação de parâmetros de caracterização física e química da cortiça permite concluir que:

- A área superficial dos granulados de cortiça aumenta com a diminuição do diâmetro do grânulo, como foi demonstrado por porosimetria de mercúrio e pela determinação do número de iodo. A área superficial dos granulados de cortiça depende fundamentalmente da área externa enquanto que para o GAC depende da área externa mas muito mais da área interna. Ao contrário do GAC que sendo poroso permite o acesso dos líquidos (e gases) ao seu interior, a cortiça apesar de ser pouco densa ( $0,18 \text{ g/cm}^3$ ), é impermeável não permitindo o acesso dos adsorvatos aos seus espaços internos;

- A energia livre de superfície obtida para a cortiça foi de 20,19 mN/m sendo 98,2 % proveniente dos componentes dispersivos deste material, isto é, a existir alguma interacção será essencialmente com compostos apolares;

- O teor de azoto e o teor de carbono orgânico na cortiça, revelaram-se ambos superiores aos obtidos noutros tecidos vegetais. O facto do maior constituinte da cortiça ser a suberina com ligações duplas em vez da celulose aumenta em termos percentuais o teor de carbono. A presença de polissacáridos pépticos na membrana celular pode explicar o elevado teor em azoto na cortiça;

- Na determinação do pH de carga nula verifica-se que a cortiça não apresenta carga para valores de pH entre 2,1 e 4,6;

- Os valores obtidos do teor de humidade nas várias granulometrias de cortiça indicam uma associação entre o teor de humidade e o tamanho do grânulo, variando entre 4,4 % para os grânulos de  $0,5 < d < 1 \text{ mm}$  e 5,4 % para grânulos  $6 < d < 8 \text{ mm}$ .

## 4.2 OPTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE PIRETRÓIDES POR GC-ECD E DA METODOLOGIA DE EXTRACÇÃO DE PIRETRÓIDES POR SPE

A análise de piretróides em soluções aquosas é tradicionalmente realizada por cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões ou por espectroscopia de massa (MS), antecedida por um processo de extracção e/ou pré-concentração apropriado. Neste trabalho seleccionou-se a extracção em fase sólida (SPE), através de discos, de forma a evitar o processo tradicional de extracção líquido-líquido, extremamente laborioso e poluente. Dadas as características de polaridade distintas dos diversos piretróides em estudo, surgiu a necessidade de desenvolver e otimizar uma metodologia de extracção apropriada. Para a determinação cromatográfica, e uma vez que se trabalhou com soluções-modelo, utilizou-se a cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões.

Embora este trabalho vise essencialmente a sorpção de piretróides em águas contaminadas, através de granulados de cortiça, procurou alargar-se o âmbito destas determinações a soluções hidro-alcoólicas, pretendendo no futuro estudar a sorpção de piretróides eventualmente presentes em vinhos.

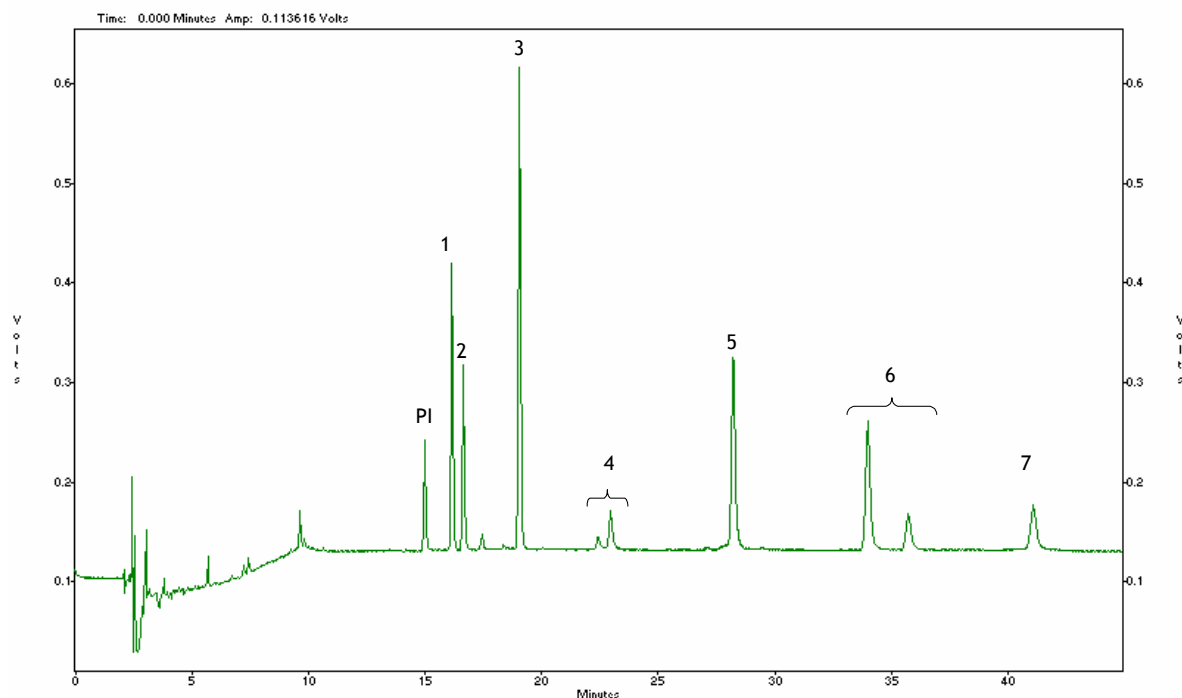
Desta forma, apresenta-se neste capítulo o desenvolvimento, a optimização e a validação de uma metodologia para o doseamento de piretróides em águas e em soluções hidro-alcoólicas, utilizando SPE-GC-ECD.

### 4.2.1 Análise cromatográfica

A metodologia de análise cromatográfica utilizada neste trabalho destina-se à determinação de sete piretróides (bifentrina, fenpropatrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina (*cis* e *trans*),  $\alpha$ -cipermetrina, fenvalerato (*cis* e *trans*) e deltametrina) em soluções aquosas e hidro-alcoólicas, de acordo com o procedimento descrito na Parte Experimental (3.7.1).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.5 representa um cromatograma obtido através da injeção de uma solução padrão com 200 µg/L de cada piretróide. Todos os picos referentes aos compostos em estudo estão bem resolvidos e a determinação cromatográfica completa-se em aproximadamente de 45 minutos. A identificação dos compostos realizou-se por comparação com os tempos de retenção de soluções padrão de piretróides injectados individualmente (Tabela 4.7).



**Figura 4.5** Cromatograma obtido por GC-ECD (nas condições operatórias descritas em 3.7.1) de uma solução padrão de pesticidas com uma concentração de 200 µg/L em cada piretróide: bifentrina, 1; fenpropatrina, 2; λ-cialotrina, 3; permetrina (*cis* e *trans*), 4; α-cipermetrina, 5; fenvalerato (*cis* e *trans*), 6; deltametrina, 7; PI, padrão interno, usado inicialmente no trabalho.

Para quantificar os pesticidas utilizou-se o método do padrão externo, que consiste no recurso a rectas de calibração, determinadas a partir de soluções mistas de padrão com concentrações entre cerca de 10 µg/L e 500 µg/L (Tabela 4.7). Numa fase inicial tentou-se utilizar o método de quantificação por padrão interno, sendo traçadas curvas de calibração (razão Área de pesticida/Área de padrão interno em função da concentração do pesticida), tendo em conta a adição de um padrão interno, o PCB 138. Da análise das curvas, para o mesmo intervalo de concentrações, obtiveram-se valores de LOD semelhantes aos obtidos sem o padrão interno. Além disso, verificou-se que o coeficiente de variação relativo à repetibilidade não diminuía significativamente, isto é, a adição de um padrão interno não

minimizou a variabilidade da injeção. Por esse motivo, optou-se posteriormente por utilizar o método do padrão externo. Correlacionou-se a área do pesticida obtido nos cromatogramas versus a concentração desse pesticida, obtendo-se as curvas de calibração cujas equações da recta e valores de correlação estão registados na Tabela 4.7.

Deste modo, a Tabela 4.7 apresenta os parâmetros referentes às curvas de calibração, os limites de detecção (LOD) para cada composto (obtidos a partir das curvas de calibração [263]) e os valores de repetibilidade (expressos em termos de coeficientes de variação (CV %) de 10 injeções do padrão de 50 µg/L de cada pesticida.

A gama de linearidade de resposta do detector variou conforme os diversos piretróides, entre 10 - 500 µg/L, considerando um volume de injeção de 0,5 µL. As rectas de calibração possuem elevadas correlações, com os valores de  $R^2$  a variarem entre 0,9918 para a fenprotrina e 0,9984 para a  $\lambda$ -cialotrina. Apesar do coeficiente de correlação não ser considerado o melhor indicador da validade da regressão linear, os valores obtidos e o traçado gráfico, bem como a dispersão dos respectivos resíduos, permitem concluir da validade das rectas de calibração.

Os limites de detecção foram obtidos a partir das rectas de calibração, pelo que, através de cálculos estatísticos, obtiveram-se em todos os casos concentrações inferiores à concentração do padrão de calibração mais baixo. Deve salientar-se que estes limites de detecção são puramente cromatográficos, uma vez que o limite de detecção em termos de concentração na amostra deve ter em atenção o factor de concentração resultante do processo de extracção.

A repetibilidade, expressa em termos do coeficiente de variação (CV %), oscilou entre 2,5 % para a permetrina e 7,4 % para a deltametrina, para 10 injeções de uma solução contendo 50 µg/L de cada piretróide.

Considera-se este método adequado para a análise cromatográfica dos 7 piretróides em estudo. Este método é válido quer para soluções aquosas, quer para soluções hidroalcoólicas, uma vez que todas as soluções são extraídas previamente por discos de SPE, sendo retomadas em n-hexano, que é o solvente utilizado nos padrões de calibração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Tabela 4.7** Tempos de retenção, curvas de calibração, coeficientes de regressão, gama de linearidade, LOD e CV % obtidos para 7 piretróides, por GC-ECD.

Piretróide	t <sub>r</sub> (min)	Curva de calibração	R <sup>2</sup>	Linearidade (µg/L)	LOD (pg)	CV (%) N=10
Bifentrina	16,13 ± 0,07	y=1511,3 x + 43060	0,9972	50 - 500	15,4	5,2
Fenpropatrina	16,60 ± 0,07	y=2235,4 x +45608	0,9918	10 - 400	0,98	5,7
λ-Cialotrina	19,0 ± 0,1	y=7359,2 x -30340	0,9984	10 - 200	4,62	3,8
Permetrina	22,4 ± 0,1	y=401,4 x +8353,3	0,9972	30 - 400	12,1	2,5
α-Cipermetrina	28,2 ± 0,2	y=14852 x +132827	0,9944	30 - 200	8,55	4,1
Fenvalerato	34,0 ± 0,3	y=6193,6 x -9258,4	0,9948	50 - 500	22,7	6,3
Deltametrina	41,0 ± 0,3	y=3646,6 x +16997	0,9983	30 - 500	13,3	7,4

Y - Área do pico do pesticida/Área do pico do padrão interno

X - Concentração em µg/L

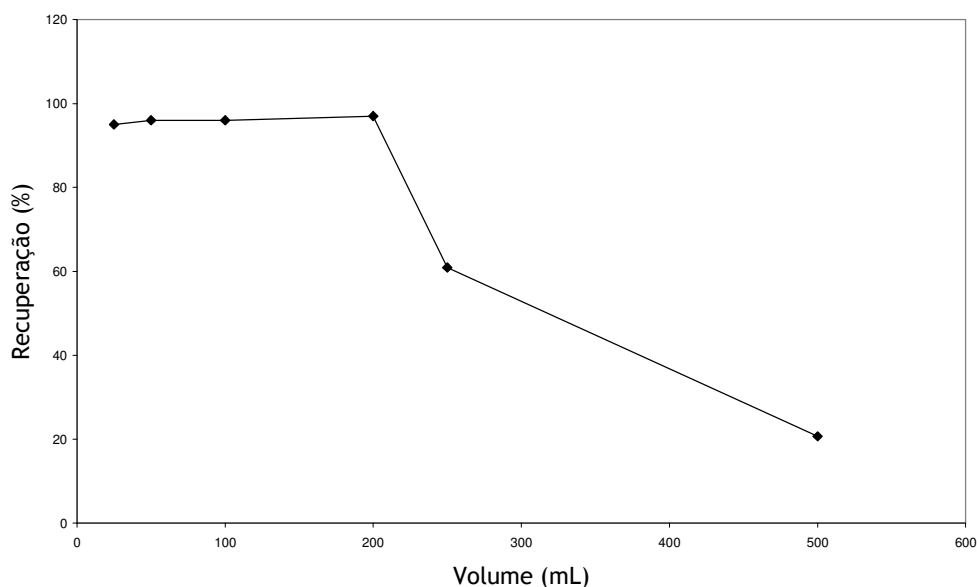
## 4.2.2 Optimização e validação da metodologia de extracção de piretróides por SPE

Na quantificação dos piretróides em amostras aquosas reais, por GC, é necessário proceder a uma extracção prévia para remoção de eventuais interferentes e a uma pré-concentração de forma a tornar as quantidades mensuráveis de acordo com o detector utilizado em GC. Uma metodologia que engloba estas fases é a extracção em fase sólida, SPE. A optimização desta metodologia é crucial para uma correcta avaliação das características adsorventes da cortiça para estes piretróides.

A fase sólida adsorvente mais adequada para compostos muito apolares como os piretróides é a fase C18 <sup>[92,152]</sup>. Comercialmente o adsorvente pode existir na forma de cartucho (plástico ou vidro) e na forma de disco. Excluíram-se os cartuchos de plástico devido à afinidade que os piretróides apresentam para o plástico <sup>[300,301]</sup>, originando perdas na sua recuperação. Seleccionaram-se os discos (C18) porque, além de não terem este inconveniente, permitem operar com caudais superiores e a utilização de maiores volumes de amostras, aumenta o factor de concentração.

### 4.2.2.1 Determinação do volume de ruptura

O volume de ruptura ( $V_r$ ) é o volume máximo de solução de pesticida (de concentração constante) que pode passar no disco, sem que a percentagem de recuperação sofra uma variação significativa. Este volume foi determinado para todos os piretróides. Na Figura 4.6 é apresentado, a título de exemplo, a determinação experimental do volume de ruptura dos discos C18 para a  $\lambda$ -cialotrina. Correlaciona-se a variação da percentagem de recuperação do pesticida com o volume de amostra que atravessa o disco, mantendo constante a massa de pesticida na solução.



**Figura 4.6** Determinação experimental do volume de ruptura dos discos C-18 para o piretróide  $\lambda$ -cialotrina.

Para a  $\lambda$ -cialotrina o  $V_r$  encontrado foi de 200 mL, apresentando os restantes piretróides um valor de 250 mL. Como se pode verificar para o volume de 250 mL observa-se um decréscimo significativo na recuperação da  $\lambda$ -cialotrina. O volume escolhido posteriormente, para utilização dos discos foi, sempre de 200 mL.

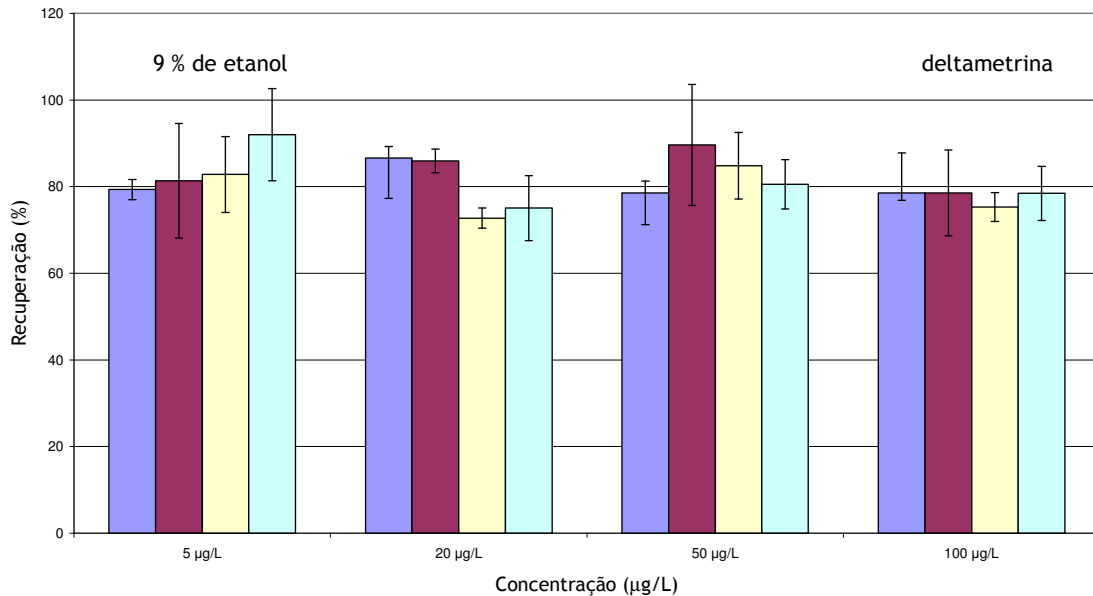
#### 4.2.2.2 Avaliação da reutilização dos discos de SPE

Apesar das vantagens da metodologia SPE comparativamente com a LLE, a sua utilização aumenta bastante o preço da análise (20 €/disco). Deste modo para reduzir os custos de cada quantificação avaliou-se a possibilidade de reutilização dos discos C18, não só com soluções aquosas (de amostras de águas) como também com soluções hidro-alcoólicas (de possíveis amostras de vinhos).

No estudo da reutilização dos discos C18, cada disco foi utilizado quatro vezes, sempre com soluções com a mesma concentração e com a mesma percentagem de solvente. Tendo em conta a morosidade dos ensaios (cada média foi obtida com um mínimo de três resultados experimentais) e prevendo que as situações mais problemáticas pudessem surgir quando se realizassem quantificações em soluções hidro-alcoólicas, pois o etanol pode actuar como co-solvente nas extracções, optou-se por estudar numa fase inicial a possibilidade de

reutilização dos discos com soluções etanólicas e posteriormente confirmou-se para soluções aquosas.

Na Figura 4.7 estão representadas as médias de recuperação obtidas e respectivos desvios padrão para concentrações de deltametrina de 5 µg/L, 20 µg/L, 50 µg/L e 100 µg/L, em soluções de 9 % de etanol.



**Figura 4.7** Recuperações da deltametrina em função de quatro concentrações 5 µg/L, 20 µg/L, 50 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 9 % de etanol.

Pela observação da Figura 4.7 não apresenta variação significativa de recuperação da deltametrina em função do número de utilizações do disco C18. Para confirmar esta observação fez-se uma avaliação estatística através de análises de variância (ANOVA). Os dados foram tratados com um factor de dupla repetição para detectar diferenças significativas entre os grupos, com  $p < 0,05$ , em que  $F$  é definido pela equação 4.6:

$$F = \frac{\text{Variabilidade inter - grupos}}{\text{Variabilidade intra - grupos}} \quad (4.6)$$

sendo a variabilidade intra-grupos a variabilidade experimental. Quando  $F_{\text{obtido}}$  é maior do que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  para um  $p < 0,05$ , as amostras são estatisticamente diferentes. Na Tabela

4.8 encontram-se listados os valores de F tabelados e os obtidos pela aplicação do ANOVA aos resultados de recuperação da deltametrina em soluções a 9 % de etanol, com quatro concentrações diferentes e quatro utilizações do mesmo disco, resultados representados graficamente na Figura 4.7.

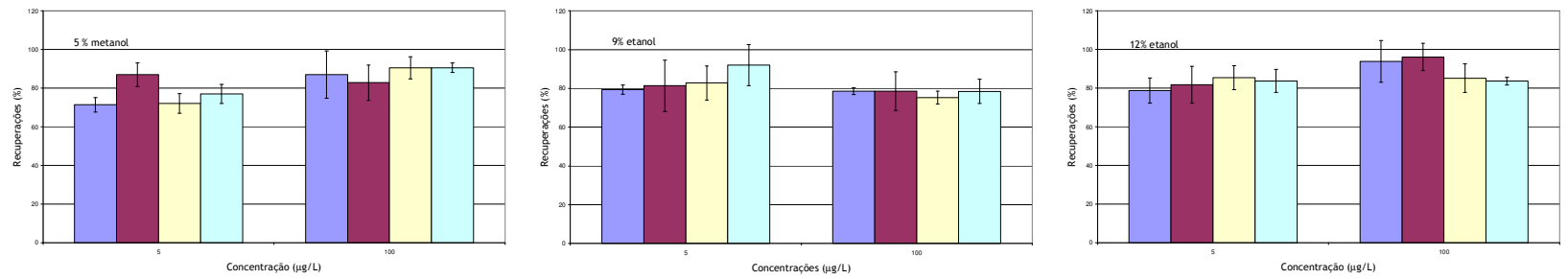
**Tabela 4.8** Valores de F tabelados e obtidos após aplicação do teste ANOVA, com um factor de dupla repetição, aos resultados de recuperação da deltametrina em soluções com 9 % de etanol, com quatro utilizações do mesmo disco e quatro concentrações diferentes.

	F <sub>obtido</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Concentrações	1,013621	3,238867
Número de utilizações	0,519063	3,238867
Interacções	0,814933	2,537668

Como se pode verificar na Tabela 4.8 não existem diferenças significativas nas recuperações de deltametrina quanto ao nível das concentrações utilizado:  $F_{obtido} (1,01) < F_{tabelado} (3,24)$ . Quanto ao número de vezes que o disco SPE é utilizado também não se verificam diferenças significativas:  $F_{obtido} (0,62) < F_{tabelado} (3,24)$ . Estatisticamente também não existe nenhuma correlação entre o número de utilizações e as concentrações utilizadas:  $F_{obtido} (0,82) < F_{tabelado} (2,54)$ .

Na Figura 4.8 estão representadas as médias e respectivos desvios padrão da deltametrina nas soluções a 9%, soluções a 12 % e soluções aquosas, apenas a título de exemplo dos estudos realizados. Os resultados para os restantes piretróides encontram-se no Anexo A. Todas as recuperações para os vários piretróides foram tratadas pelo ANOVA

Apesar de as indicações que vêm com os discos C18 recomendar a adição de 0,5 % de metanol às amostras aquosas, concluiu-se em estudos preliminares que se obtinham melhores resultados de recuperação com adição de 5 % de metanol. Consequentemente todas as amostras aquosas continham no mínimo 5 % de álcool.



**Figura 4.8** Recuperações da deltametrina em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L, da percentagem de etanol (9 % e 12 %) e de metanol (5 %) e de utilizações de cada disco /1<sup>a</sup> utilização (■), 2<sup>a</sup> utilização (■), 3<sup>a</sup> utilização (■) e 4<sup>a</sup> utilização (■).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de recuperação de todos os piretróides foram analisados através de ANOVA. Na Tabela 4.9 estão representados os valores de  $F$  obtidos na avaliação de quatro utilizações dos discos com quatro concentrações (5 µg/L, 20 µg/L, 50 µg/L e 100 µg/L) em soluções hidro-alcoólicas a 9 %. Como se pode observar os valores de  $F$  obtidos são sempre menores que os valores de  $F_{\text{tabelado}}$ , com exceção da  $\lambda$ -cialotrina obtendo-se um valor de  $F$  maior do que o  $F_{\text{tabelado}}$  quando se considera o número de utilizações. Quanto aos outros piretróides pode-se concluir que não há diferenças significativas nos valores de recuperação no que diz respeito às várias utilizações, e às concentrações.

**Tabela 4.9** Resultados obtidos com a aplicação de ANOVA com os valores de recuperação dos piretróides em estudo, na reutilização dos discos até quatro vezes, em soluções hidro-alcoólicas a 9 %.

	Concentrações (5 µg/L, 20 µg/L, 50 µg/L, 100 µg/L)	Número de utilizações (até quatro)	Interacção
	$F_{\text{tabelado}} = 3.23887$	$F_{\text{tabelado}} = 3.25887$	$F_{\text{tabelado}} = 2.53767$
Bifentrina	0,617342	3,23441	0,846926
Fenpropatrina	1,598128	2,35085	2,043514
$\lambda$ -Cialotrina	1,578321	3,506536	0,926679
Permetrina I	0,303159	1,520242	0,935098
Permetrina II	0,652385	2,16941	1,082949
$\alpha$ -Cipermetrina	0,979181	2,208886	1,17544
Fenvalerato I	1,209806	2,546074	1,062125
Fenvalerato II	0,74858	2,780425	1,564424
Deltametrina	1,013621	0,519063	0,814933

Foram realizados os mesmos estudos por aplicação do teste ANOVA para todos os piretróides nas outras soluções aquosas com 5 % de metanol e 12 % de etanol. Nas soluções aquosas, contendo 5 % de metanol, apenas foi avaliada a reutilização dos discos com duas concentrações, 5 µg/L e 100 µg/L em cada pesticida. O teste ANOVA permitiu concluir que de uma maneira geral não existem diferenças significativas nas recuperações de todos os pesticidas nas soluções aquosas considerando o teor de etanol, o número de utilizações dos discos (até 4) e a concentração dos pesticidas na solução.

Todavia o teste ANOVA considera uma população distinta as recuperações das soluções aquosas com 5 % de metanol e as soluções com etanol (9 % e 12 %). De uma maneira geral as recuperações obtidas com soluções com 5 % de metanol são diferentes às das recuperações das soluções com 9 % e 12 % de etanol. Significa que não se pode por isso comparar soluções de pesticida com 5 % metanol e com 9 % e 12 % de etanol, porque se obtêm recuperações estatisticamente diferentes.

Na Tabela A2, em anexo, encontram-se os valores de  $F_{obtidos}$  e os valores de  $F_{tabelados}$  resultantes da aplicação do ANOVA às recuperações das soluções aquosas contendo 5 % de metanol. Quanto ao número de utilizações dos discos todos os valores de  $F_{obtidos}$  são menores que os valores de  $F_{tabelados}$ , o que indica que não há diferenças significativas nas recuperações das várias reutilizações dos discos C18. Na análise pela concentração, com excepção da fenpropatrina, todos os valores de  $F_{obtidos}$  são maiores que os valores de  $F_{tabelados}$  indicando recuperações estatisticamente diferentes entre as soluções contendo 5 µg/L e as soluções 100 µg/L de cada piretróide.

Até à data não há estudos publicados que utilizem ou verifiquem a possibilidade de reutilizar os discos ou cartuchos SPE. Estes resultados vieram contribuir para evidenciar uma mais valia da SPE, pois além de permitir o armazenamento de amostra, reduz significativamente o custo das análises ao tornar possível o uso dos discos até pelo menos quatro utilizações.

#### 4.2.2.3 Validação do método de extracção

A validação do método de extracção com discos C18, para os piretróides, foi efectuada através do controlo analítico por GC-ECD usando amostras reais, às quais foram adicionadas soluções padrão contendo simultaneamente os 7 piretróides. De forma a simular matrizes com conteúdo orgânico diferente, que eventualmente pudessem competir para os locais activos dos discos, usaram-se três tipos de águas - água desionizada, água canalizada (torneira) e água de poço, bem como duas soluções hidro-alcoólicas com diferente teor em etanol, 9% e 12% (de forma a simular o teor alcoólico de um vinho verde e de um vinho maduro).

Na Tabela 4.10 encontram-se registados os valores das recuperações obtidas e os respectivos desvios padrão para soluções contendo os sete piretróides de concentração 2 µg/L nas águas e 5 µg/L nas soluções hidro-alcoólicas.

**Tabela 4.10** Percentagens de recuperação e respectivo desvio padrão, obtidos para os piretróides em cinco amostras (ensaios em triplicado).

	Água desionizada (%)	Água da torneira (%)	Água de um poço (%)	Solução hidro-alcoólica a 9 % (%)	Solução hidro-alcoólica a 12 % (%)
Bifentrina	79,3 ± 6,4	63,3 ± 7,9	78,7 ± 2,3	78,5 ± 6,8	89,1 ± 7,8
Fenpropatrina	84,2 ± 11,3	87,0 ± 3,5	76,1 ± 13,6	83,8 ± 4,0	82,8 ± 0,8
λ-Cialotrina	87,4 ± 8,6	70,0 ± 15,1	88,0 ± 0,6	76,4 ± 9,0	86,4 ± 0,7
Permetrina	87,1 ± 8,9	89,4 ± 5,4	69,0 ± 4,8	85,5 ± 10	82,5 ± 8,1
α-Cipermetrina	86,4 ± 9,2	63,7 ± 1,8	73,1 ± 9,3	76,1 ± 4,3	93,1 ± 1,7
Fenvalerato	89,9 ± 2,4	74,5 ± 8,6	90,5 ± 5,2	76,1 ± 4,9	77,1 ± 6,4
Deltametrina	93,1 ± 2,7	39,2 ± 7,3	40,0 ± 1,2	79,3 ± 2,3	78,7 ± 6,5

A Comissão Europeia considera aceitáveis valores de recuperação entre 70 - 110 % em águas <sup>[302,303]</sup>. Como se pode verificar os valores de recuperação oscilam entre 76,1 % e 93,1 %, para os piretróides em água desionizada e nas soluções hidro-alcoólicas a 9 % e 12 %. No entanto, na água de torneira e na água de poço verificou-se uma acentuada diminuição da recuperação dos pesticidas especialmente da deltametrina, obtendo-se valores de 39,2 % e 40,0 % respectivamente.

Senseman *et al* <sup>[304]</sup> avaliaram a recuperação de 12 pesticidas (não piretróides) com discos C18 e verificaram que a recuperação de pesticidas da família das dinitrolinas era afectada pela presença de matéria orgânica dissolvida. Obtiveram diminuições de recuperações de cerca de 20 % com o aumento da matéria orgânica. Constatou-se ainda que os compostos menos solúveis (pendimentalina e trifluralina) foram os mais afectados pela presença de matéria orgânica.

Não foi avaliado o teor de matéria orgânica nas águas em análise, no entanto é de supor a sua presença tanto na água de poço como na água canalizada. À semelhança do trabalho de Senseman *et al* <sup>[304]</sup> também neste caso a deltametrina é o piretróide menos

solúvel (Tabela 1.5) e por isso, o mais susceptível de formar ligações hidrofóbicas com a matéria orgânica justificando o aparecimento de baixas recuperações nas águas com maior teor de matéria orgânica.

Vários autores sugerem <sup>[305,306]</sup> uma pré-filtração da amostra para reter a matéria orgânica especialmente quando se trabalha com cartuchos SPE. Neste trabalho foram testados filtros, de papel de filtro normal, papel de filtro sem cinzas e de microfibras de vidro, todos da Whatman, e foram detectadas perdas significativas dos piretróides no processo de filtração. Por exemplo, a perda da deltametrina foi cerca de 50 % sendo mais baixa com os outros piretróides. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Albanis *et al* <sup>[307]</sup> que numa avaliação de pesticidas não piretróides, demonstraram que para compostos apolares com  $pK_{oc} > 3$  o recurso a uma pré-filtração origina uma diminuição nos valores de recuperação. A utilização de membranas de nitrato de celulose e membranas inorgânicas Anoporo (poros de 0,2 µm), apesar de apresentarem baixos índices de retenção para outros pesticidas, no caso dos piretróides (permetrina, cipermetrina e fenvalerato) revelaram os maiores índices de retenção <sup>[308]</sup>. Considerando os resultados obtidos e atendendo à informação recolhida considerou-se como melhor opção, não filtrar as amostras.

Os valores de LOD foram obtidos, nos três tipos de águas em estudo, considerando um factor de concentração de 200 vezes, a percentagem de recuperação e o volume de injeção de 0,5 µL através da equação 4.7:

$$LOD = \frac{LOD_{\text{cromatográfico}}}{200 \times \frac{\text{Recuperação\%}}{100}} \quad (4.7)$$

em que o  $LOD_{\text{cromatográfico}}$  foi calculado a partir das curvas de calibração e os valores encontram-se registados na Tabela 4.7. Os valores obtidos de LOD na amostra permite-nos determinar piretróides em quantidades vestigiais. Na Tabela 4.11 encontram-se as médias das recuperações para a concentração de 1 µg/L de cada pesticida, o coeficiente de variação (CV %) e os valores de LOD determinados para cada piretróide <sup>[309]</sup>.

Com excepção da permetrina é possível com esta técnica determinar os piretróides em concentrações abaixo de 0,1 µg/L que é o valor máximo admissível estipulado por lei para águas de consumo <sup>[16]</sup>. Pode-se no entanto diminuir os valores de LOD aumentando mais o factor de concentração, isto é em vez de retomar com 1000 µL, a retoma pode ser efectuada com 500 µL, diminuindo para metade o valor de LOD.

Tabela 4.11 Parâmetros de validação do método analítico.

	Recuperação (%)	CV (%)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )
Bifentrina	73,9 $\pm$ 7,2	9,8	5,4 $\times 10^{-2}$
Fenpropatrina	83,1 $\pm$ 8,7	10,5	5,3 $\times 10^{-2}$
$\lambda$ -Cialotrina	81,8 $\pm$ 7,8	9,5	4,7 $\times 10^{-2}$
Permetrina I	75,2 $\pm$ 8,7	11,6	11,5 $\times 10^{-2}$
Permetrina II	76,6 $\pm$ 7,9	10,4	10,2 $\times 10^{-2}$
$\alpha$ -Cipermetrina	80,1 $\pm$ 7,1	8,9	5,0 $\times 10^{-2}$
Fenvalerato I	78,5 $\pm$ 8,8	11,1	5,3 $\times 10^{-2}$
Fenvalerato II	79,7 $\pm$ 7,1	8,9	6,1 $\times 10^{-2}$
Deltametrina	78,6 $\pm$ 8,2	10,4	4,8 $\times 10^{-2}$

Já eram esperados valores superiores de LOD para a permetrina <sup>[310]</sup>. Com o objectivo de quantificar vários pesticidas em águas, incluindo a permetrina, realizou-se um ensaio interlaboratorial em que todos os laboratórios envolvidos recorreram aos discos C18 na extracção e a quantificação foi efectuada por GC-ECD. A perda de 95,7 % de permetrina foi associada aos valores elevados de LOD. Todavia, o procedimento experimental não referiu qualquer adição de metanol ou etanol na amostra o que condiciona também a recuperação de piretróides com SPE C18 <sup>[310]</sup>.

A extracção de piretróides de águas de consumo por discos C18 e detecção por MS é recomendada pela EPA desde 2005 <sup>[311]</sup>. No entanto o detector MS não permite obter valores de LOD tão baixos como o ECD. Valores mais baixos de LOD podem ser conseguidos, aumentando o volume de amostra a injectar, por exemplo para 20  $\mu\text{L}$  <sup>[177]</sup>.

#### 4.2.2.4 Conclusões

O método desenvolvido revela-se adequado para a análise dos piretróides estudados (bifentrina, fenpropatrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina,  $\alpha$ -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina) em amostras aquosas e hidro-alcoólicas. Os valores de LOD obtidos variam entre  $4,7 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g/L}$  para a  $\lambda$ -cialotrina em água desionizada e  $11,5 \times 10^{-1}$   $\mu\text{g/L}$  para a permetrina em água de poço, quando o extracto é retomado com 1000  $\mu\text{L}$ , permitindo no entanto determinar valores mais baixos se o volume de retoma for menor. Com este método é possível detectar piretróides em águas de consumo abaixo do que é exigido por lei, 0,1  $\mu\text{g/L}$ .

Os valores de recuperação obtidos correspondem a valores aceitáveis, embora no caso da deltametrina na água de poço e de torneira tenham sido baixos, 40 % e 39 %, respectivamente. Em contrapartida o valor máximo a ser registado foi também com a deltametrina em água desionizada, 93 %.

Ficou demonstrado a possibilidade de utilização dos mesmos discos C-18 até quatro vezes inclusive com concentrações entre 5  $\mu\text{g/L}$  e 100  $\mu\text{g/L}$ . A avaliação deste parâmetro tem um grande interesse em termos de economia laboratorial. Demonstrou-se ainda que, variações de etanol entre 9 % e 12 % não interferem na percentagem de recuperação de piretróides. Não se verificam variações nos valores de recuperação dependentes dos valores da concentração inicial de pesticidas. Com estes resultados pode-se aconselhar a substituição do metanol (sugerido pelos fornecedores de SPE) por etanol, um agente tensioactivo muito menos tóxico.

## 4.3 AVALIAÇÃO DE SORPÇÃO EM ADSORVEDOR FECHADO

O estudo da sorpção em granulado de cortiça foi realizado, numa fase inicial utilizando cada pesticida individualmente e posteriormente em mistura. Apresentam-se neste sub-capítulo os dados de equilíbrio referentes aos vários sistemas adsorvente/adsorvato, para duas granulometrias diferentes do material adsorvente. Faz-se ainda a comparação dos sistemas com um adsorvente de referência, o carvão activado granular (GAC).

Depois de se avaliar o tempo necessário para atingir o equilíbrio, os dados de equilíbrio foram, sempre que possível, ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich, para poder estimar os parâmetros deduzidos das isotérmicas de adsorção.

Partindo do princípio que a cortiça poderá ser utilizada como material adsorvente em tratamentos de afinação e, se existir a montante uma etapa de tratamento biológico, como acontece na maior parte das estações de tratamento de águas, o pH à saída do tratamento biológico terá um valor próximo da neutralidade. Assim, a determinação dos tempos de equilíbrio e das isotérmicas foi efectuada para valores de pH próximos de 6. Tal como referido na Tabela 1.5 não há tendência para as moléculas de piretróides se dissociarem por isso a variação de pH terá um efeito reduzido na sua adsorção. Em estudos de dessorção de teflutrina em solos comprovou-se a não interferência do pH neste processo com um grau de confiança de 95 % <sup>[312]</sup>.

### 4.3.1 Tempos de equilíbrio

Os tempos de equilíbrio de adsorção dos sete piretróides foram determinados em granulado de cortiça de  $6 < d < 8$  mm e  $3 < d < 4$  mm. Para isso fez-se variar os tempos de contacto com as soluções mistas de piretróides de concentração 60 µg/L em cada pesticida sendo a quantidade de cortiça adicionada a cada matraz constante e igual a 1,5 g, num volume de 200 mL.

Oudou *et al* <sup>[313]</sup> descreveu a capacidade dos piretróides adsorverem ao vidro, em ensaios em que determinou coeficientes de partilha ( $K_p = (\mu\text{g/L})/(\text{ng/cm}^2)$ ) para os piretróides:  $\lambda$ -cialotrina, deltametrina, cipermetrina e fenvalerato. Os valores de  $K_p$  variaram entre 0,86 (cipermetrina) e 1,35 cm (deltametrina). Num outro estudo avaliou-se a adsorção de teflutrina ao vidro tendo sido encontrados valores de 63 % (sem outro sorbente) e 3 % (na presença de outro sorbente) <sup>[312]</sup>. Tendo em consideração estes resultados, foi necessário corrigir a quantidade de pesticida adsorvido pelo granulado de cortiça, através da utilização de um ensaio de controlo, em que se realizou o mesmo ensaio de adsorção (mesma concentração de pesticida, mesma temperatura e mesmo tempo de adsorção) mas na ausência do adsorvente, o granulado de cortiça. No final, considerou-se a diferença entre a concentração do pesticida no ensaio de controlo e a concentração do pesticida na solução no ensaio de adsorção, como a correspondente ao pesticida que foi adsorvido pela cortiça. Representou-se, graficamente, a percentagem de pesticida adsorvido em função do tempo de contacto, para todos os piretróides em estudo, incluindo os isómeros da permetrina (I-*cis* e II-*trans*) e fenvalerato (I-*cis* e II-*trans*).

Atendendo a que o GAC é um adsorvente utilizado frequentemente em estudos de adsorção <sup>[42,314]</sup>, cujas características são bem conhecidas <sup>[45,259]</sup>, pretendeu-se comparar a eficiência do processo de adsorção dos piretróides na cortiça com a do GAC nas mesmas condições experimentais. Estes estudos comparativos foram efectuados apenas para dois dos piretróides, bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina. Estes piretróides foram seleccionados por apresentarem propriedades químicas distintas, sendo a bifentrina mais polar que a  $\alpha$ -cipermetrina, e em termos de solubilidade é 10 vezes mais solúvel.

Na Figura 4.9 pode-se observar os resultados obtidos quanto à cinética do processo de adsorção para todos os piretróides estudados nos granulados de cortiça  $6 < d < 8$  mm e  $3 < d < 4$  mm.

Em todos os estudos a curva cinética de adsorção corresponde a uma curvatura inicial convexa, o que significa que à medida que a adsorção ocorre e os locais vão sendo ocupados, torna-se cada vez mais difícil para as moléculas de adsorbato encontrarem locais livres. Este comportamento é típico também para outros sistemas adsorventes/adsorvatos, como por exemplo na adsorção do pesticida imicaclopride em solos <sup>[315]</sup>.

Atendendo à forma das curvas considerou-se que 24 horas eram suficientes para atingir o equilíbrio para os dois tipos de granulometrias de cortiça.

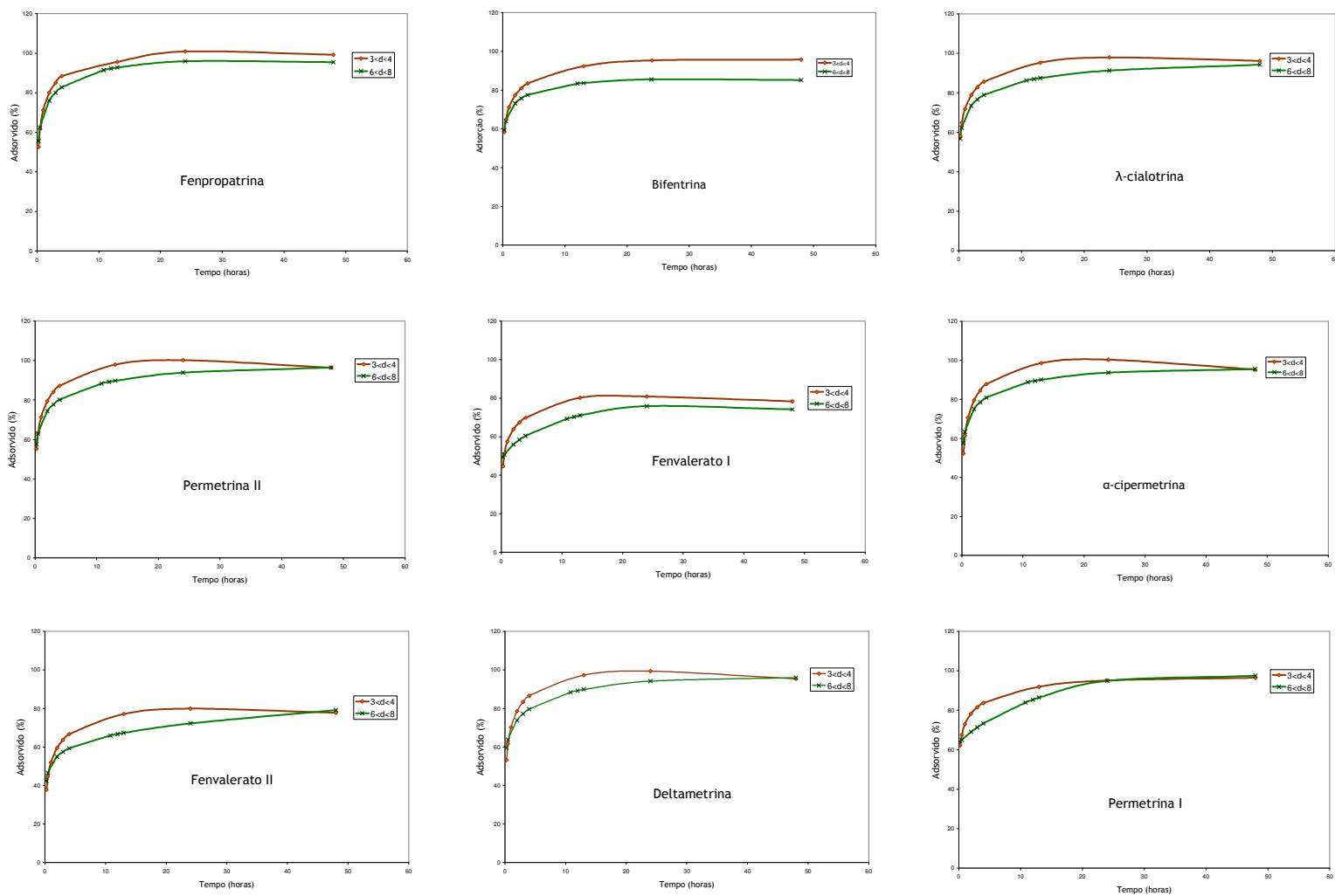
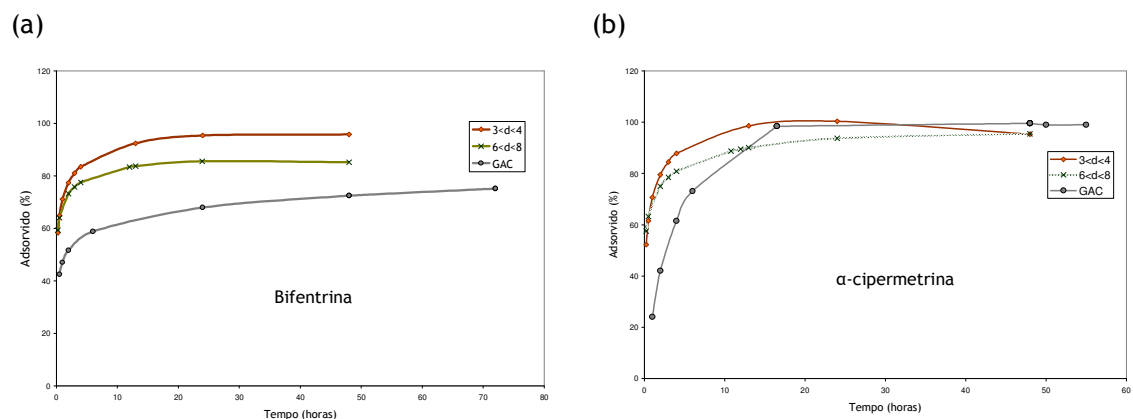


Figura 4.9 Cinética da adsorção de piretróides aos granulados de cortiça 3 < d < 4 mm e 6 < d < 8 mm.

Os ensaios contemplaram inicialmente dois tamanhos de partícula superiores, tendo-se posteriormente abandonado o tamanho  $6 < d < 8$  mm, por se obter resultados menos reprodutíveis. Nestes ensaios não foi utilizado o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm. No entanto os ensaios de cinética preliminares apontaram para um tempo de equilíbrio ainda inferior a 24 horas, com granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm. Por uma razão de segurança, optou-se por estabelecer um tempo de equilíbrio de 24 horas. Este tempo de equilíbrio é idêntico ao descrito na adsorção de pesticidas (não piretróides) em argilas e solos [289,316] e em carvão obtido a partir de resíduos de trigo [43], de corantes em quitosana [35], e do piretróide teflutrina em solos [312].

Os ensaios de comparação com o carvão activado encontram-se representados nas Figura 4.10(a) e Figura 4.10(b) para a bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina, respectivamente. Com o GAC, o tempo de equilíbrio obtido para a  $\alpha$ -cipermetrina foi de 20 horas enquanto que para a bifentrina o equilíbrio só foi atingido ao fim de 48 horas.



**Figura 4.10** Cinética de adsorção de bifentrina (a) e  $\alpha$ -cipermetrina (b) em GAC e granulados de cortiça  $6 < d < 8$  mm e  $3 < d < 4$  mm.

Enquanto que para a cortiça não se verificaram diferenças significativas na percentagem de remoção da bifentrina, rondando sempre níveis da ordem dos 85% a 95%, nos ensaios com carvão activado granular, a percentagem de remoção foi claramente inferior, cerca de 72 %. No entanto, os resultados com a  $\alpha$ -cipermetrina mostraram que ao fim de 24 horas atingiram-se níveis de remoção idênticos nos dois tipos de granulados, isto é, cerca de 95 %, não existindo nestes ensaios preliminares diferenças entre os granulados de cortiça e o GAC.

Piretróides como a deltametrina, em maior quantidade, e a cipermetrina, em menor quantidade adsorvem a materiais inertes como o vidro [313]. A deltametrina tem um  $K_p$  de 1,35

cm e a cipermetrina de 0,86 cm. A deltametrina é o composto mais apolar do conjunto seleccionado para este estudo, depois a cipermetrina e por último a bifentrina (Tabela 1.5). Supondo a existência de alguma ligação entre estes factos a  $\alpha$ -cipermetrina terá maior tendência para ser adsorvida do que a bifentrina. Daí a  $\alpha$ -cipermetrina ter apresentado níveis de adsorção de 95 % e a bifentrina entre 85 e 95 %.

Com estes resultados preliminares, nestas condições e através deste processo, e no que respeita a pesticidas pode-se obter água para ser utilizada para consumo, cujo limite legal é de 0,1  $\mu\text{g/L}$  em cada pesticida, com granulado de cortiça se os valores iniciais forem de 0,7 e 2  $\mu\text{g/L}$  de bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina, respectivamente. Se o adsorvente for o GAC é possível obter água com os mesmos níveis de piretróide se os níveis iniciais forem de 0,4 e 2  $\mu\text{g/L}$  para a bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina, respectivamente.

### 4.3.2 Isotérmicas de adsorção em monocomponente

É possível realizar a determinação das isotérmicas de adsorção por dois métodos: utilizando volumes e concentrações constantes de adsorbato e diferentes massas de adsorvente; ou recorrendo a soluções com diferentes concentrações de adsorbato com adição de quantidades idênticas de adsorvente. Adoptou-se pelo último método, com massa de adsorvente constante.

#### 4.3.2.1 Adsorção em monocomponente da $\alpha$ -cipermetrina

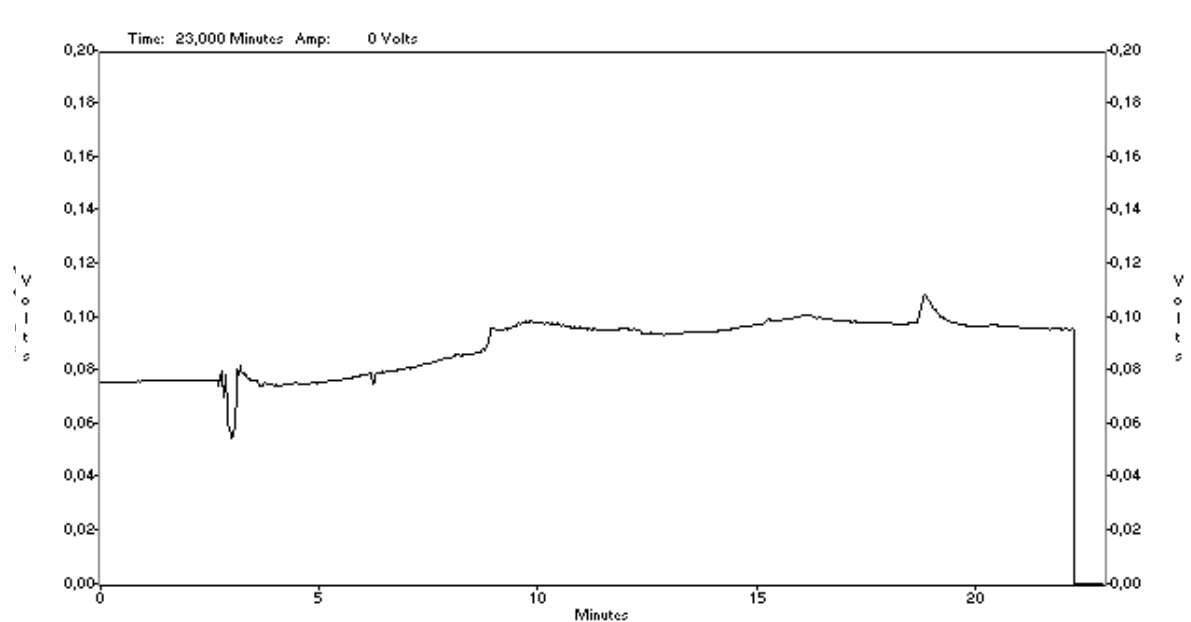
Determinaram-se as isotérmicas de adsorção da  $\alpha$ -cipermetrina, como único adsorbato (monocomponente), a 25 °C.

##### 4.3.2.1.1 Estudo do efeito da granulometria da cortiça na adsorção de $\alpha$ -cipermetrina

Utilizaram-se duas granulometrias diferentes de cortiça ( $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm).

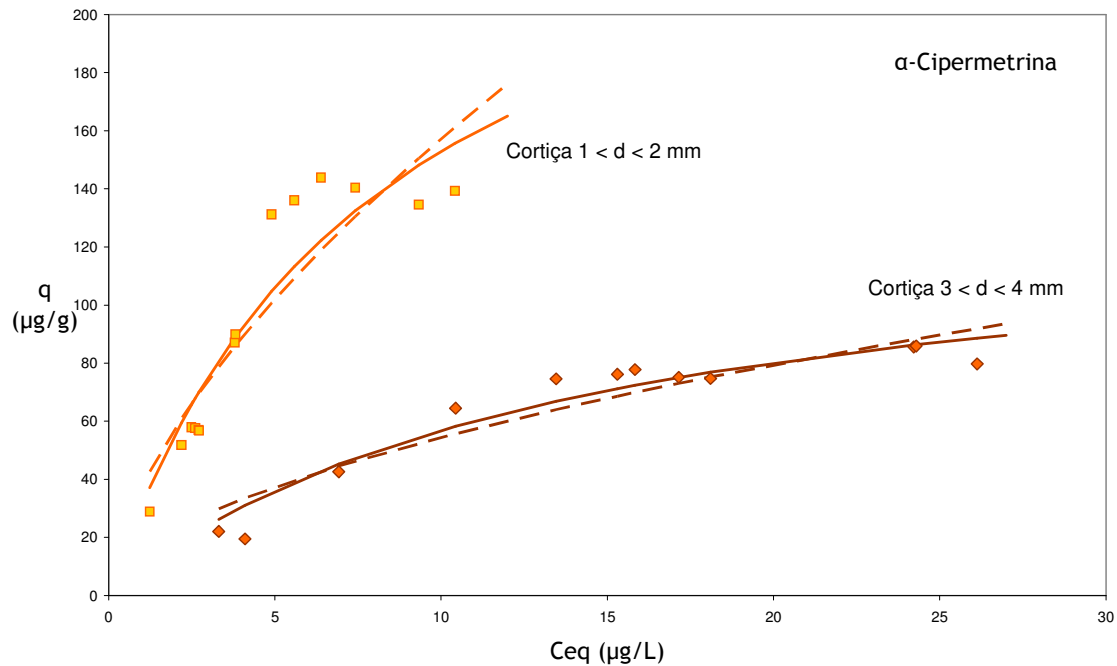
A título de exemplo apresenta-se na Figura 4.11 um cromatograma correspondente ao extracto obtido a partir de 200 mL de uma solução de concentração inicial 50  $\mu\text{g/L}$  em  $\alpha$ -

cipermetrina, mantida 24 horas a 25 °C em agitação e na presença de 0,6 g de granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm. A partir da área do pico e usando o padrão externo determinou-se a concentração de pesticida em equilíbrio na solução e portanto não adsorvido.



**Figura 4.11** Cromatogramas dos extractos obtidos a partir de 200 mL de uma solução com concentração inicial de 30  $\mu\text{g/L}$  em  $\alpha$ -cipermetrina em agitação 24 horas, com granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm (—) e sem granulado de cortiça (—).

Efectuando os ensaios para diferentes concentrações iniciais de  $\alpha$ -cipermetrina traçaram-se as isotérmicas de adsorção, obtidas através da correlação entre o quociente, massa de piretróide adsorvido/massa de granulado de cortiça, e a concentração em equilíbrio do pesticida em solução. Na Figura 4.12 estão representadas as isotérmicas de adsorção da  $\alpha$ -cipermetrina nos granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm, em que os pontos assinalados correspondem aos valores experimentais obtidos e as linhas a cheio e a tracejado ao ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.



**Figura 4.12** Isotérmicas de adsorção a 25 °C do piretróide  $\alpha$ -cipermetrina em granulado de cortiça 1 < d < 2 mm (■) e granulado 3 < d < 4 mm (◆), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

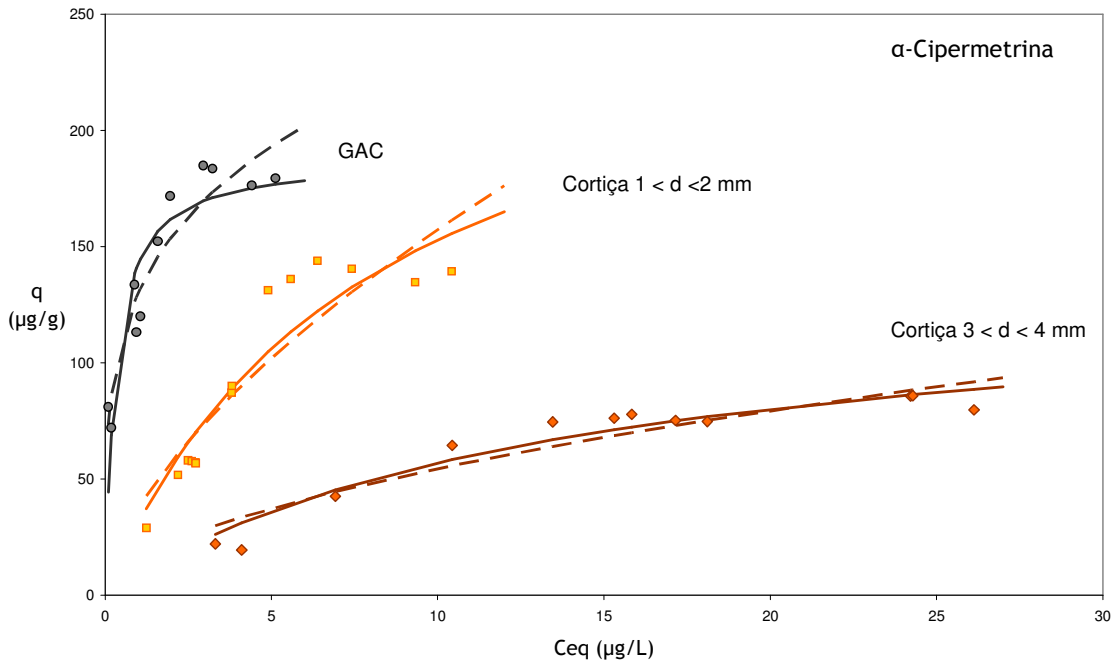
Tal como já se tinha previsto nos estudos dos tempos de equilíbrio (Figura 4.9), a  $\alpha$ -cipermetrina adsorve mais ao granulado de cortiça com dimensões entre 1 mm - 2 mm do que entre 3 mm - 4 mm. Estes resultados comprovam a relação existente entre a área superficial dos granulados de cortiça e a adsorção no que diz respeito a este piretróide.

Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados no estudo da adsorção tanto em AC [37] como em adsorventes naturais como madeira e turfa [30], restos de bagaço [37], argilas e solos [289,317], pena de lula e osso de choco [50] e mesmo casca de coco [49]. Por vezes também se aplica o modelo linear quando o valor de  $n$  de Freundlich é próximo de 1. Estes modelos já foram descritos em 1.1.3.1.1.

#### 4.3.2.1.2 Comparação com carvão activado

Foi igualmente determinada a isotérmica de adsorção a 25 °C da  $\alpha$ -cipermetrina no GAC. Estes ensaios tiveram como objectivo o estudo comparativo, com um adsorvente de referência, considerado de excelência. Na Figura 4.13 está representada a isotérmica de

adsorção e, para melhor visualização, colocaram-se também as isotérmicas de adsorção com os granulados de cortiça.



**Figura 4.13** Isotérmicas de adsorção a 25 °C do pesticida  $\alpha$ -cipermetrina em granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm (■) e  $3 < d < 4$  mm (◆) e GAC (●), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

Como se pode observar para concentrações em equilíbrio mais baixas pelo menos até 5  $\mu\text{g/L}$  de  $\alpha$ -cipermetrina, o GAC é de facto o adsorvente mais eficiente.

Da análise da Figura 4.13 não é contudo fácil seleccionar o modelo de adsorção que melhor se ajusta aos resultados experimentais, no intervalo de concentrações de equilíbrio considerado. Calcularam-se para isso alguns parâmetros característicos obtidos da aplicação dos modelos de adsorção referidos e determinaram-se ainda parâmetros estatísticos.

Na Tabela 4.12 encontram-se registados os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais, com os respectivos desvios padrão, o número de pontos experimentais e desvios dos dados experimentais em relação ao modelo (*SD*) obtidos pela equação 4.8.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q - q^{calc})^2}{N-1}} \quad (4.8)$$

em que  $q^{calc}$  é obtido através da equação do modelo.

**Tabela 4.12** Parâmetros de Langmuir e de Freundlich obtidos para a  $\alpha$ -cipermetrina através do ajuste aos dados experimentais para o carvão activado e granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm.

	(mm)	Langmuir			$N^a$	Freundlich		
		$q_m$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_L$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	SD		$K_F$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	$n$	SD
Cortiça	3-4	$136 \pm 16$	$0,07 \pm 0,02$	6	12	$16 \pm 7$	$1,8 \pm 0,3$	8
	1-2	$303 \pm 58$	$0,11 \pm 0,03$	13	14	$35 \pm 5$	$1,5 \pm 0,2$	15
GAC		$186 \pm 12$	$3,4 \pm 1,2$	18	11	$131 \pm 6$	$4,2 \pm 0,7$	13

<sup>a</sup> número de pontos experimentais.

Na comparação dos valores de  $q_m$ , isto é, o valor máximo que é possível adsorver numa monocamada, o valor obtido com o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm é superior ao obtido com o adsorvente universal, GAC, o que permite concluir que embora para concentrações de equilíbrio reduzidas (inferiores a  $5 \mu\text{g/L}$ ) o GAC é um material mais eficiente. O valor máximo adsorvido de  $\alpha$ -cipermetrina obtém-se com a cortiça de granulometria mais baixa ( $1 < d < 2$  mm).

A constante  $n$  do modelo de Freundlich é um indicador aproximado da intensidade de adsorção. Verifica-se que tendo como adsorvente o GAC, o valor da constante  $n$  (4,2) é superior aos valores de  $n$  (1,8 e 1,5) obtidos com os granulados de cortiça.

Pode-se verificar ainda que os valores do desvio padrão ( $SD$ ) são menores no modelo de Langmuir do que no modelo de Freundlich para ambos os granulados de cortiça, pelo que, atendendo a este parâmetro, o modelo de Langmuir representa melhor o fenómeno de adsorção da  $\alpha$ -cipermetrina à cortiça do que o modelo de Freundlich. O GAC apesar de apresentar valores de  $SD$  elevados, 18 e 13 para ambos os modelos, tem menor valor para o modelo de Freundlich pelo que este modelo parece explicar melhor a adsorção da  $\alpha$ -

cipermetrina. No entanto, estas diferenças não permitem, só por si, optar por qualquer um dos modelos.

Com o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, o granulado  $1 < d < 2$  mm de cortiça apresenta um valor de  $q_m$  superior ( $303 \mu\text{g/g}$ ) ao obtido para o GAC ( $186 \mu\text{g/g}$ ). O que se pode depreender é que apesar do granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm ter um valor  $q_m$  superior, ou seja uma maior capacidade máxima de adsorção, isto só se poderá concretizar para valores de concentração em equilíbrio muito elevados. Enquanto que o GAC, apesar de ter um valor mais baixo de  $q_m$ , tem melhor eficiência para concentrações em equilíbrio até cerca de  $5 \mu\text{g/L}$ .

Têm sido realizados alguns trabalhos de adsorção com cipermetrina noutros materiais, cujos parâmetros de Freundlich e energias livre de superfície estão indicados na Tabela 4.13. Foram também incluídos na Tabela os valores encontrados no decorrer deste trabalho para os granulados de cortiça e GAC.

**Tabela 4.13** Parâmetros de Freundlich para a cipermetrina e as energias livres de superfície dos adsorventes em análise.

Materiais	$K_F$ (L/ $\mu\text{g}$ )	$n$	Energia livre de superfície (mN/m)	Ref.
Corindo	0,19	0,93	39,7	[313]
Quartzo	0,095	0,95	45,9	[313]
Caulino	3,75	0,15	47,9	[313]
Montemorilonite	4,17	1,01	53,9	[313]
Granulado cortiça $1 < d < 2$ mm	35	1,5	20,2	
Granulado cortiça $3 < d < 4$ mm	16	1,8	20,2	
GAC	131	4,2		

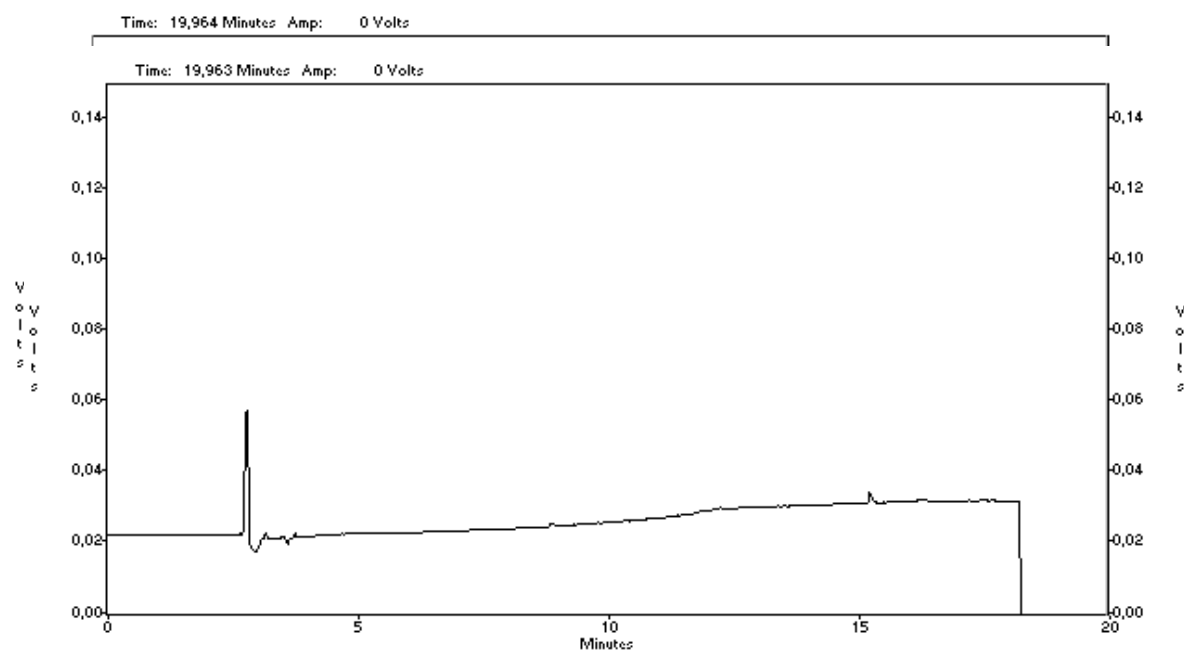
Verifica-se que o valor de  $n$  de Freundlich é mais elevado para o GAC, depois para os granulados de cortiça e depois para os outros materiais como montemorilonite, quartzo, corindo e caulino. Comparativamente, estes materiais tinham uma energia livre de superfície entre  $39,7 \text{ mN/m}$  e  $53,9 \text{ mN/m}$ , isto é, superior à da cortiça [313].

### 4.3.2.2 Adsorção em monocomponente da bifentrina

Repetiram-se os ensaios anteriores para a bifentrina que, tal como foi referido, apresenta uma polaridade diferente da  $\alpha$ -cipermetrina. Assim, determinaram-se as isotérmicas de adsorção a 25°C em granulados de cortiça com diferentes diâmetros.

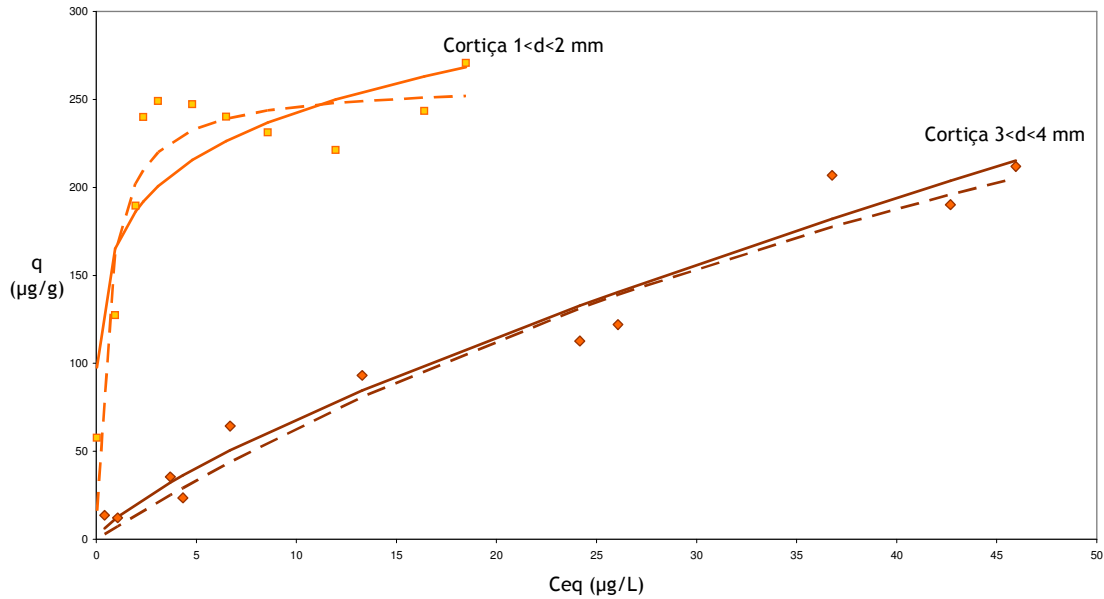
#### 4.3.2.2.1 Estudo do efeito da granulometria da cortiça na adsorção de bifentrina

Para determinar a adsorção da bifentrina ao granulado de cortiça foi necessário utilizar a metodologia analítica desenvolvida e apresentada no capítulo 3 desta Tese. Assim, na Figura 4.14 estão representados dois cromatogramas sobrepostos obtidos dos extractos correspondentes à amostra e a um controlo, isto é uma solução com a mesma concentração inicial de bifentrina (40  $\mu\text{g/L}$ ), nas mesmas condições de agitação e temperatura (25 °C) e sujeita à mesma extracção (SPE), mas sem granulado de cortiça.



**Figura 4.14** Cromatogramas dos extractos obtidos a partir de 200 mL de soluções com concentração inicial de 40  $\mu\text{g/L}$  em bifentrina mantidas em agitação 24 horas, com granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm (—) e sem granulado de cortiça (—) e após extracção por SPE.

Usando a metodologia analítica desenvolvida foi possível estudar a adsorção da bifentrina nos granulados de cortiça. Na Figura 4.15 estão representadas as isotérmicas de adsorção da bifentrina a 25 °C em dois granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm, assim como os ajustes dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais.

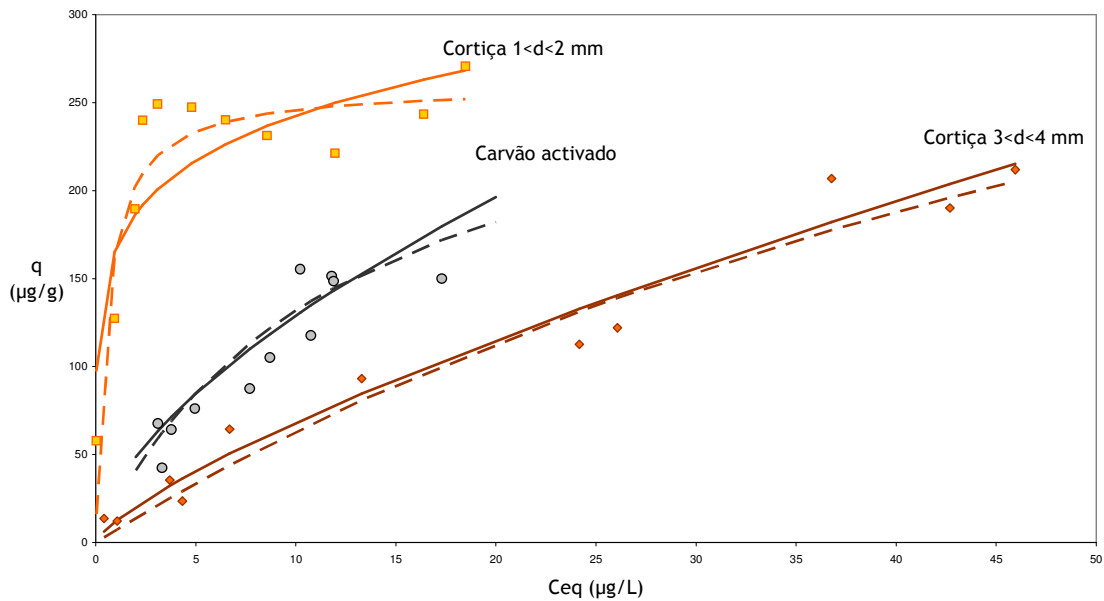


**Figura 4.15** Isotérmicas de adsorção a 25 °C da bifentrina em granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm (■) e  $3 < d < 4$  mm (◆). As linhas contínuas são os ajustes ao modelo de Langmuir e as linhas a tracejado são os ajustes ao modelo de Freundlich aos dados experimentais.

Tal como para a  $\alpha$ -cipermetrina também com a bifentrina o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm adsorve mais do que o granulado  $3 < d < 4$  mm. O efeito da granulometria afecta a área superficial e naturalmente também a adsorção.

#### 4.3.2.2.2 Comparação com o carvão activado

Determinou-se igualmente a isotérmica de adsorção a 25 °C da bifentrina em GAC. Na Figura 4.16 encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção da bifentrina nas três situações: GAC e granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm.



**Figura 4.16** Isotérmicas de adsorção a 25°C do pesticida bifentrina em granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm (■) e  $3 < d < 4$  mm (♦) e GAC (●), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

Como se pode observar a bifentrina tem níveis de adsorção superiores para o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm, seguindo-se o GAC e finalmente para o granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm.

Mais uma vez é difícil optar pelo modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais. Determinaram-se os parâmetros de Langmuir e de Freundlich e a Tabela 4.14 reúne os resultados obtidos, assim como os valores de *SD* para cada ajuste com o respectivo número de pontos experimentais.

**Tabela 4.14** Parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais da bifentrina em relação ao carvão activado e aos granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm.

	mm	Langmuir			N	Freundlich		
		$q_m$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_L$ (L/ $\mu\text{g}$ )	SD ( $\mu\text{g/g}$ )		n	$K_F$ (L/ $\mu\text{g}$ )	SD ( $\mu\text{g/g}$ )
Cortiça	3-4	$549 \pm 210$	$0,013 \pm 0,007$	16	11	$1,3 \pm 0,1$	$12,1 \pm 3$	14
	1-2	$260 \pm 15$	$1,8 \pm 0,8$	25	11	$6,2 \pm 1,6$	$168 \pm 16$	32
GAC		$294 \pm 96$	$0,08 \pm 0,04$	28	11	$1,7 \pm 0,4$	$32 \pm 10$	30

Contra o que seria de esperar pela observação das isotérmicas de adsorção da bifentrina (Figura 4.16), o valor mais elevado de  $q_m$  foi obtido o granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm ( $549 \mu\text{g/g}$ ), seguindo-se o GAC ( $294 \mu\text{g/g}$ ) e só depois para o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm ( $260 \mu\text{g/g}$ ). Todavia, a bifentrina só poderá atingir esses valores de adsorção para valores muito elevados de concentração de bifentrina em equilíbrio fora do intervalo de concentrações estudado. Para os níveis de concentração de equilíbrio considerados, o que apresenta maior taxa de adsorção, é sem dúvida o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm, como é visualizável na Figura 4.16.

Pela análise aos valores de SD obtidos pelo ajuste dos dois modelos verifica-se que não há grandes diferenças entre eles. O modelo de Langmuir parece representar melhor o processo de adsorção com o GAC e granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm com valores de SD de 28 e  $25 \mu\text{g/g}$ , respectivamente. Por outro lado, o modelo de Freundlich parece caracterizar melhor, com um valor de SD de 14, o fenómeno de adsorção com o granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm.

Não existe qualquer referência sobre a adsorção de piretróides em AC. No entanto, já foi estudado a adsorção de outros compostos em AC, encontrando-se na Tabela 4.15 os valores de  $q_m$  obtidos a partir do ajuste do modelo de Langmuir aos dados obtidos.

**Tabela 4.15** Valores de  $q_m$  de Langmuir, obtidos no estudo da adsorção de alguns compostos em AC.

	$q_m$	Referências
Ametrina	354,61 mg/g	[318]
Aldicarbe	421,58 mg/g	[318]
Dinosebe	301,84 mg/g	[318]
Diurão	213,06 mg/g	[318]
Clorofórmio	41,60 - 273,93 mg/g	[319]
Tetracloroetileno	15,82 - 234,90 mg/g	[319]
Bentazona	151 mg/g	[40]
Propanil	114 mg/g	[40]
Safranina	566 mg/g	[320]
Ácido benzóico	247,6 (pH 2) - 29,5 mg/g (pH 12)	[321]
p-Cresol	216,7 (pH 2) - 176,5 mg/g (pH 12)	[321]
Bifentrina	294 $\mu$ g/g	
$\alpha$ -Cipermetrina	186 $\mu$ g/g	

Analisando os dados da Tabela o que se pode constatar é que os compostos já estudados, entre os quais, alguns pesticidas como a ametrina, aldicarbe, dinosebe, diurão, bentazona e propanil obtêm valores máximos de monocamada ( $q_m$ ) em unidades de mg/g, enquanto os dois piretróides,  $\alpha$ -cipermetrina e bifentrina têm valores na ordem dos  $\mu$ g/g.

#### 4.3.2.3 Balanços de adsorção e dessorção da bifentrina em granulados de cortiça

Uma das maiores limitações dos processos de remoção de pesticidas por adsorção está relacionada com a regeneração do adsorvente [322]. Geralmente, são utilizadas duas técnicas para a dessorção: o aquecimento e a regeneração química. Na situação concreta dos piretróides é contraproducente a utilização da regeneração térmica devido à grande probabilidade de formação de dioxinas. Quanto à regeneração química, quando se trata de

compostos orgânicos, a capacidade de reutilização do material usado é bastante reduzida [322].

Os estudos de adsorção/dessorção não são só importantes em termos de avaliação da capacidade de regeneração, mas também em termos da avaliação da imobilização do soluto no sorbente, facto que pode vir a ser extrapolado para a adsorção de pesticidas em solos e sedimentos.

A histerese pode ser definida como a diferença entre as isotérmicas de adsorção e de dessorção [57]. A histerese é fortemente dependente do mecanismo de adsorção. Apenas se considera ausência de histerese quando não se distingue a isotérmica de adsorção da de dessorção.

A avaliação quantitativa da histerese tem sido efectuada com base nos parâmetros da adsorção e dessorção. Por exemplo, Ma *et al* [323], definiram a histerese como a diferença entre as isotérmicas de adsorção e dessorção, através da relação 4.9:

$$\omega = \left( \frac{n_a}{n_d} - 1 \right) \times 100 \quad (4.9)$$

em que  $n_a$  e  $n_d$  são os valores de  $n$  de Freundlich das isotérmicas de adsorção e dessorção, respectivamente.

Cox *et al* [324] propuseram um índice  $H$  de dessorção de histerese, baseado na razão entre os mesmos parâmetros das isotérmicas de dessorção e adsorção, do modelo de Freundlich, de acordo com a equação 4.10:

$$H = \frac{n_d}{n_a} \times 100 \quad (4.10)$$

Enquanto que  $\omega$  é apenas aplicável às isotérmicas de dessorção com sucessivos passos de dessorção, o índice  $H$  pode ser utilizado noutro tipo de isotérmicas e é de fácil utilização. Este coeficiente tem sido citado por vários autores [325], como uma medida da histerese de tal forma que quanto mais baixo é o índice, maior é o grau de histerese, isto é, mais difícil é de dessorver.

Outro índice de histerese pode ser obtido através da expressão 4.11 [61,326]:

$$HI = \frac{q_{eq}^d - q_{eq}^s}{q_{eq}^s} \Big|_{T, C_{eq}} \quad (4.11)$$

em que  $q_{eq}^s$  e  $q_{eq}^d$  são a concentração de soluto na fase sólida para a adsorção e para a dessorção, respectivamente, e  $T$  e  $C_{eq}$  especificam as condições de temperatura constante e a concentração do adsorvato na solução em equilíbrio.

A obtenção de um valor de  $H_I$  zero ou negativo, representa uma histerese estatisticamente não significativa.

Neste trabalho, foi avaliada a histerese para o piretróide bifentrina, relativamente ao adsorvente granulado de cortiça. No estudo da dessorção de compostos orgânicos hidrofóbicos, como a bifentrina, tem sido frequentemente observada uma histerese nos mais variados adsorventes [327]. Esta histerese é atribuída à ocorrência de reacções químicas específicas (por exemplo formação de pontes de hidrogénio ou ligações covalentes) entre os compostos químicos e as superfícies dos adsorventes.

Os cálculos do balanço entre a bifentrina adsorvida e dessorvida basearam-se nas equações 4.12 e 4.13.

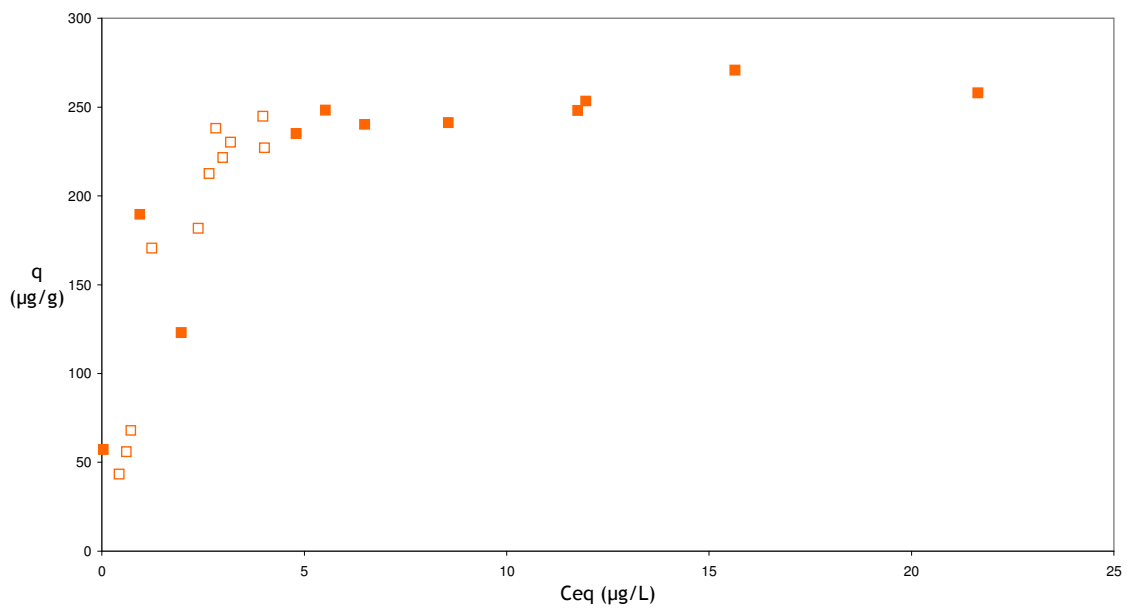
$$[\text{Quantidade Inicial}] = [\text{Quantidade Livre}] + [\text{Quantidade Adsorvida}] \quad (4.12)$$

$$[\text{Quantidade Adsorvida}] = [\text{Quantidade Dessorvida}] + [\text{Quantidade Adsorvida Final}] \quad (4.13)$$

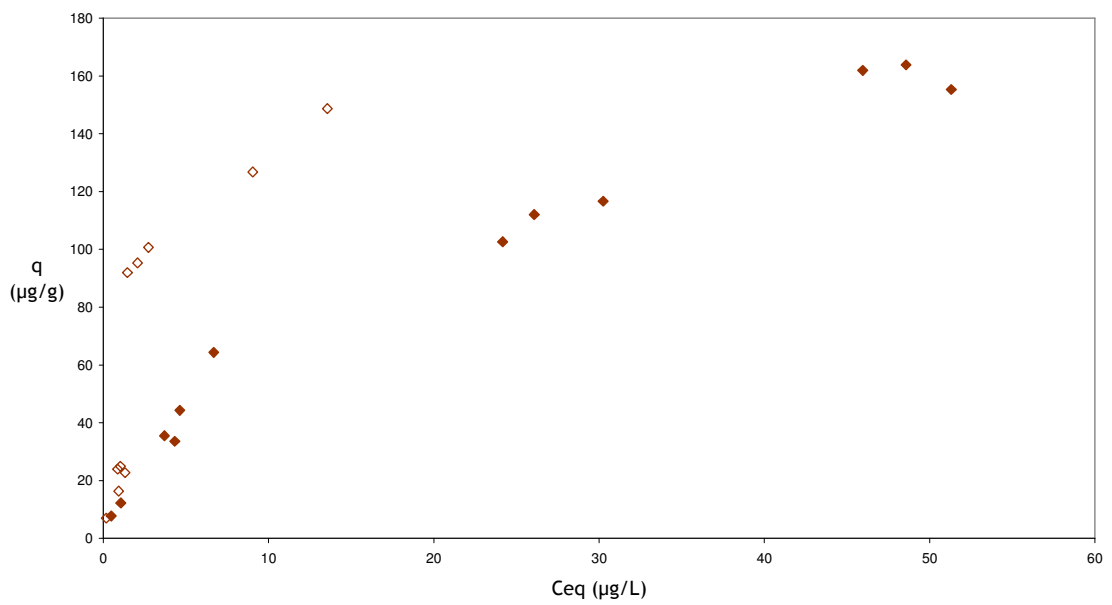
Nas Figuras 4.17 e 4.18 estão representadas simultaneamente os pontos experimentais das isotérmicas de adsorção e dessorção da bifentrina em granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm, respectivamente.

Como se pode observar na Figura 4.17, não há distinção entre as duas isotérmicas ou seja, há uma sobreposição quase total entre os pontos experimentais de uma isotérmica e de outra.

Para o granulado de cortiça com dimensões entre 3 - 4 mm, representado na Figura 4.18, pode-se verificar existir uma distinção entre a isotérmica de adsorção e a isotérmica de dessorção.



**Figura 4.17** Pontos experimentais das isotérmicas de adsorção (■) e dessorção (□) da bifentrina em granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm.



**Figura 4.18** Pontos experimentais das isotérmicas de adsorção (◆) e dessorção (◇) a 25 °C da bifentrina em granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm.

Os parâmetros  $H$  e  $HI$  foram determinados para três concentrações em equilíbrio diferentes ( $C_{eq} = 1 \mu\text{g/L}$ ,  $6 \mu\text{g/L}$  e  $12 \mu\text{g/L}$ ), no caso da cortiça de granulometria  $3 < d < 4 \text{ mm}$  e apenas uma concentração ( $C_{eq} = 4 \mu\text{g/L}$ ), para a granulometria  $1 < d < 2 \text{ mm}$ . Na Tabela 4.16 encontram-se os parâmetros de dessorção e os dois índices de histerese  $H$  e  $HI$  a  $25^\circ\text{C}$ .

**Tabela 4.16** Parâmetros de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) da dessorção da bifentrina e histerese ( $H$  e  $HI$ ) em granulado de cortiça  $1 < d < 2 \text{ mm}$  e  $3 < d < 4 \text{ mm}$ .

Diâmetro (mm)	Freundlich			N	Histerese				
	$K_F$ (L/ $\mu\text{g}$ )	n	SD ( $\mu\text{g/g}$ )		H	HI			
				1 $\mu\text{g/L}$	4 $\mu\text{g/L}$	6 $\mu\text{g/L}$	12 $\mu\text{g/L}$		
1-2	115 $\pm$ 13	1,7 $\pm$ 0,3	29	12	3,59	-	0,09	-	-
3-4	29 $\pm$ 3	1,6 $\pm$ 0,1	8,4	10	0,89	1,40	-	46,58	78,44

Os resultados obtidos para os índices de histerese vieram comprovar as conclusões retiradas da análise da Figura 4.17 e da Figura 4.18, em que existe histerese apenas na cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$ . De facto, o parâmetro  $H$  apenas é menor que 1 (0,89) na granulometria  $3 < d < 4 \text{ mm}$ , indicando ocorrência de histerese, enquanto que para a cortiça  $1 < d < 2 \text{ mm}$  o valor obtido de  $H$  é de 3,59 indicando a não existência de histerese.

No que diz respeito ao parâmetro  $HI$ , os valores obtidos para as concentrações de  $1 \mu\text{g/L}$ ,  $6 \mu\text{g/L}$  e  $12 \mu\text{g/L}$  no granulado de cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$  foram de 1,40; 46,58 e 78,44, respectivamente. Enquanto que para o granulado  $1 < d < 2 \text{ mm}$  apenas se obteve o valor de 0,09 para a concentração de  $4 \mu\text{g/L}$ . Deste modo, ambos os parâmetros  $H$  e  $HI$  revelam a presença de histerese apenas na cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$ .

Considerando que o fenómeno de histerese pode ser atribuído à formação de qualquer tipo de reacção ou ligação química entre o adsorvato e o adsorvente, teria de ocorrer igualmente histerese ou não, nos dois tipos de granulometrias, porque são quimicamente idênticas. No entanto apenas se obteve histerese num dos granulados.

Huang *et al* <sup>[61]</sup> descreveram o aparecimento de histerese como de um artefacto, designando-a por histerese aparente, em que a principal justificação teria a ver com a ausência de equilíbrio num dos passos de adsorção/dessorção ou em ambos.

Uma explicação plausível e verificada noutras situações <sup>[328]</sup> para este comportamento distinto entre as duas granulometrias poderá ter a ver também com os tempos de equilíbrio diferentes de dessorção.

Neste trabalho apenas foi estudado o tempo de equilíbrio de adsorção dos piretróides nos granulados de cortiça. Em seguida, pressupôs-se, que os tempos de equilíbrio seriam idênticos para a adsorção e dessorção.

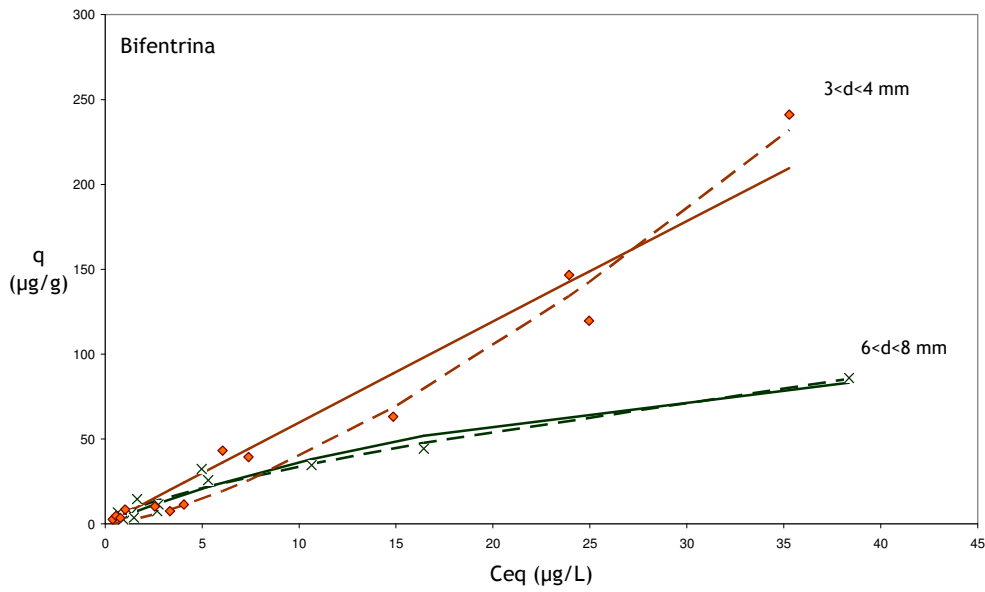
Contudo o tempo de equilíbrio de dessorção deverá ser superior ao de adsorção. Tal como o tempo de equilíbrio de adsorção para a cortiça de granulometria 3 - 4 mm, é superior ao da granulometria 1 - 2 mm também o tempo de equilíbrio de dessorção para a cortiça de granulometria 3 - 4 mm deverá ser superior ao da granulometria 1 - 2 mm. Fixado o tempo de equilíbrio de adsorção em 24 horas para a cortiça  $1 < d < 2$  mm, mas sendo claramente inferior a 24 horas, permitiu não ser este o factor que contribuiu para o aparecimento de histerese. No entanto, ao adoptar o mesmo tempo (24 horas) para a dessorção da bifentrina na cortiça de granulometria  $3 < d < 4$  mm pode não ter sido suficiente para atingir o equilíbrio, obtendo-se por isso este comportamento de histerese aparente. Já foi descrito um fenómeno idêntico por Carrizosa *et al* <sup>[329]</sup>.

Na dessorção da teflutrina de solos observou-se que este processo se realizava por duas etapas: uma primeira rápida onde é dessorvido a maior parte do piretróide e uma segunda etapa mais lenta <sup>[312]</sup>. A cortiça apresenta características semelhantes às de um solo em que os microporos existentes na matéria orgânica dos solos constituem uma estrutura heterogénea, permitindo que as interações energéticas possam ser significativamente diferentes na adsorção e dessorção, resultando numa histerese termodinâmica <sup>[330]</sup>. Obviamente situações de não equilíbrio podem contribuir significativamente para o aparecimento desta histerese aparente.

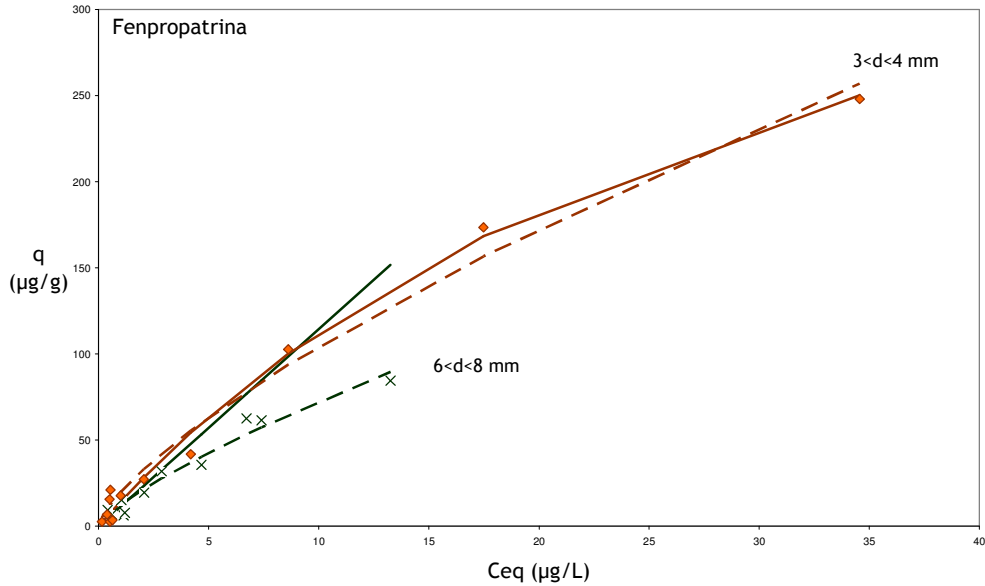
### 4.3.3 Isotérmicas de adsorção multicomponente de sete piretróides em granulados de cortiça

A probabilidade de se ter um efluente com apenas um contaminante é extremamente reduzida. Avaliou-se por isso a adsorção de piretróides num sistema multicomponente em granulados de cortiça. Fez-se este estudo com sete piretróides. As isotérmicas de adsorção multicomponente foram estabelecidas seguindo um método experimental idêntico às isotérmicas monocomponente, com massa de adsorvente constante e fazendo variar a concentração das soluções nos diferentes pesticidas. Foram realizadas experiências com soluções contendo simultaneamente sete piretróides: bifentrina, fenpropatrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina,  $\alpha$ -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina, em dois tipos de granulados de cortiça com dimensões  $3 < d < 4$  mm e  $6 < d < 8$  mm.

Da Figura 4.19 à Figura 4.27 encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção a 25°C dos piretróides em estudo. Como se pode observar algumas destas isotérmicas têm uma curvatura inicial convexa ou tipo L <sup>[331]</sup>, nomeadamente, a da fenpropatrina,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina,  $\alpha$ -cipermetrina e deltametrina em granulado de cortiça  $6 < d < 8$  mm . Esta forma de isotérmica indica uma diminuição da adsorção em locais específicos à medida que a concentração aumenta.



**Figura 4.19** Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da bifentrina nos granulados de cortiça  $3 < d < 4$  mm (♦) e  $6 < d < 8$  mm (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.



**Figura 4.20** Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da fenpropatrina nos granulados de cortiça  $3 < d < 4$  mm (♦) e  $6 < d < 8$  mm (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

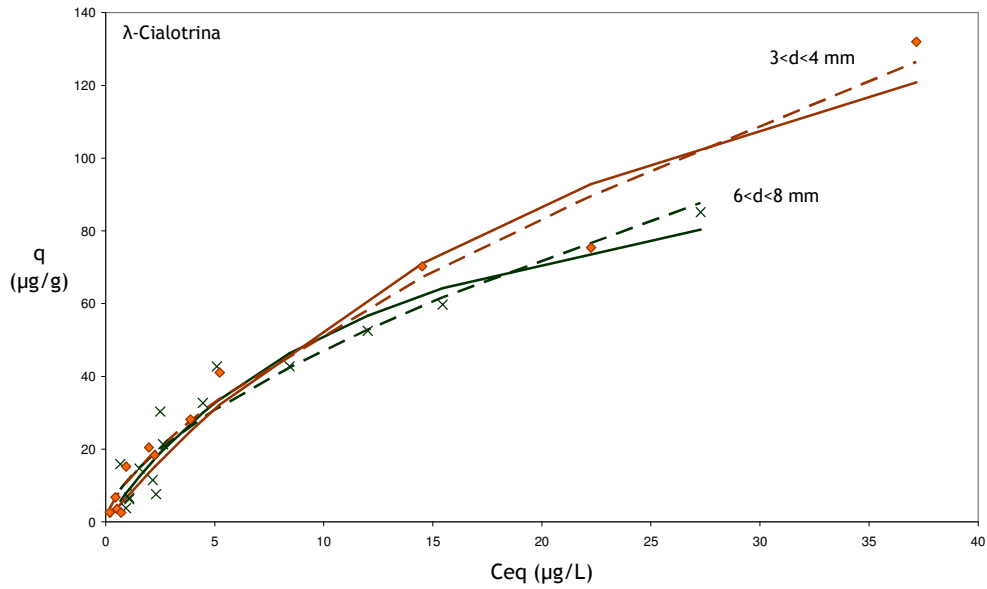


Figura 4.21 Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da  $\lambda$ -cialotrina nos granulados de cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$  (♦) e  $6 < d < 8 \text{ mm}$  (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

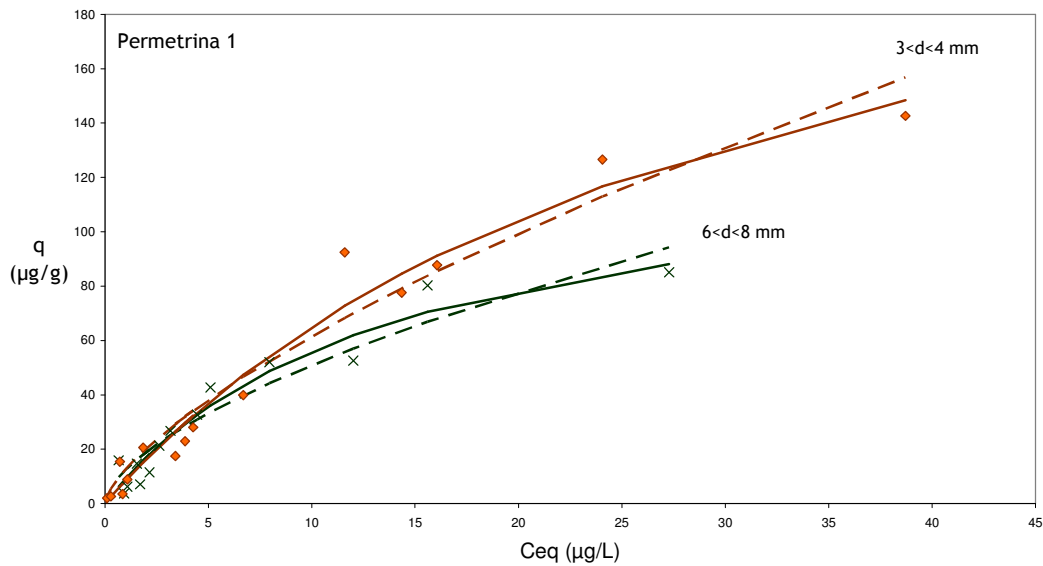


Figura 4.22 Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da *cis*-permetrina nos granulados de cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$  (♦) e  $6 < d < 8 \text{ mm}$  (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

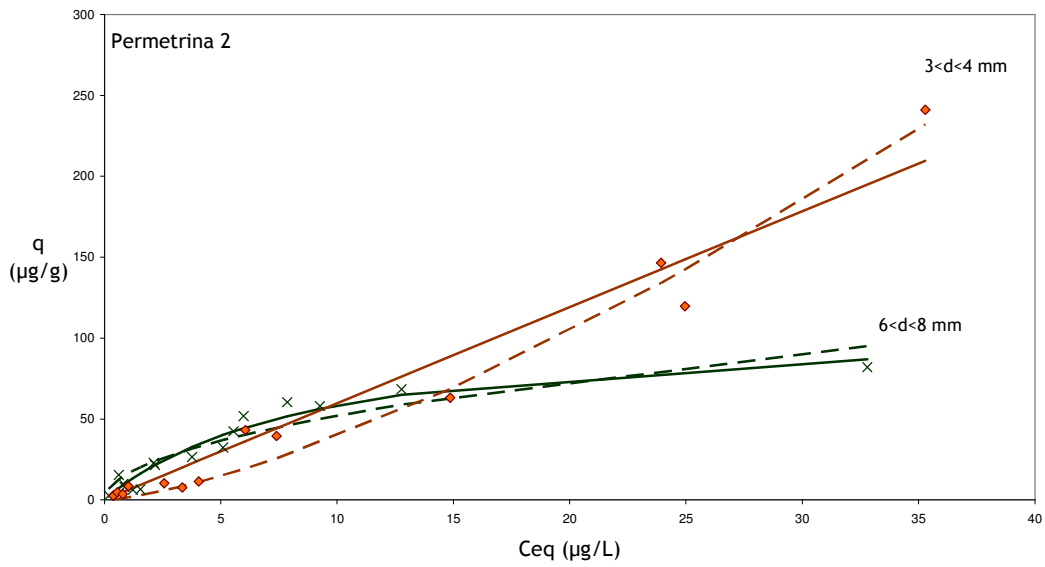


Figura 4.23 Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da *trans*-permetrina nos granulados de cortiça  $3 < d < 4$  mm (♦) e  $6 < d < 8$  mm (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

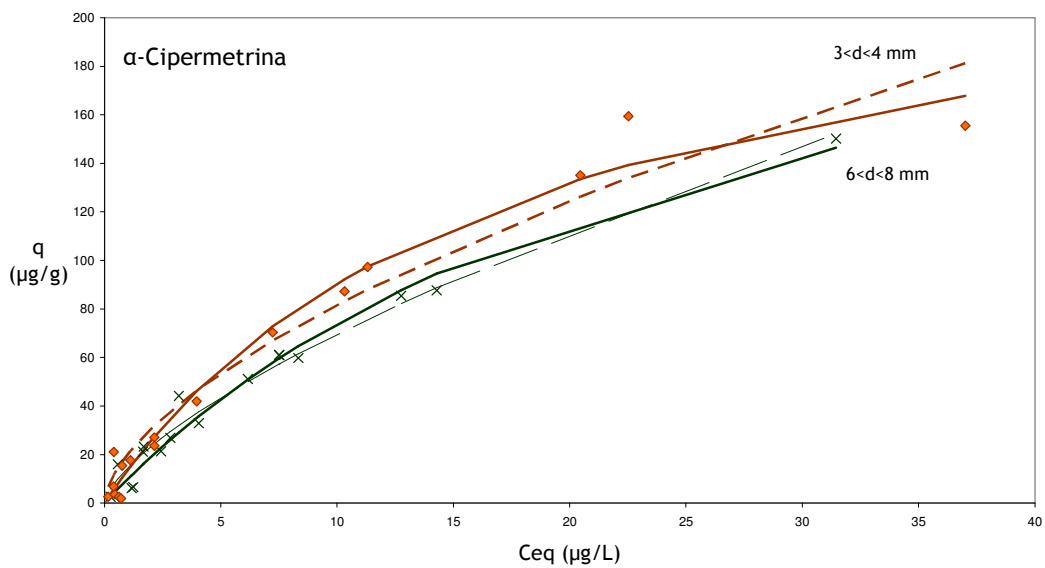


Figura 4.24 Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da  $\alpha$ -cipermetrina nos granulados de cortiça  $3 < d < 4$  mm (♦) e  $6 < d < 8$  mm (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

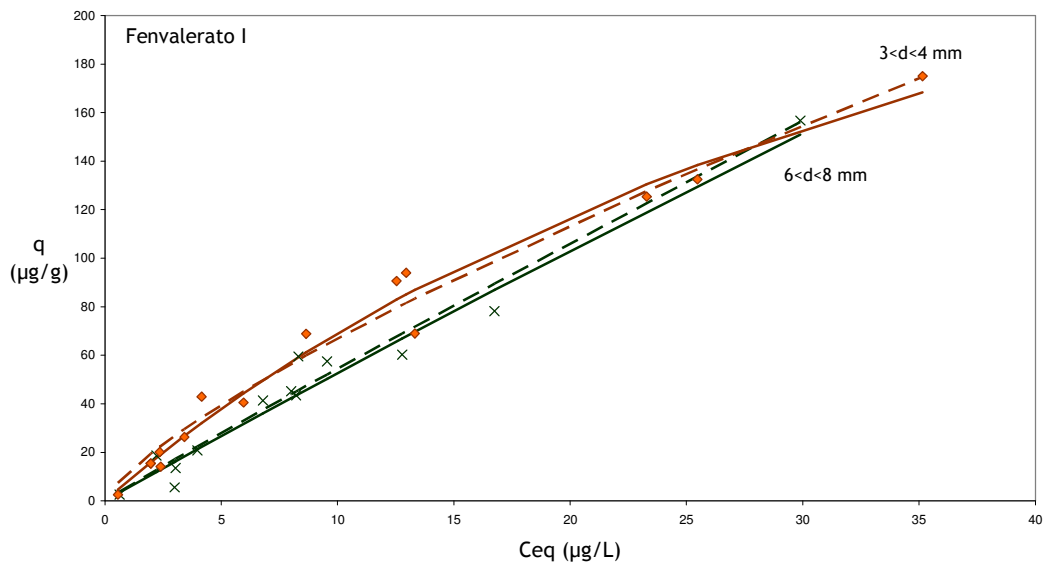


Figura 4.25 Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C do *cis*-fenvalerato nos granulados de cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$  (♦) e  $6 < d < 8 \text{ mm}$  (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

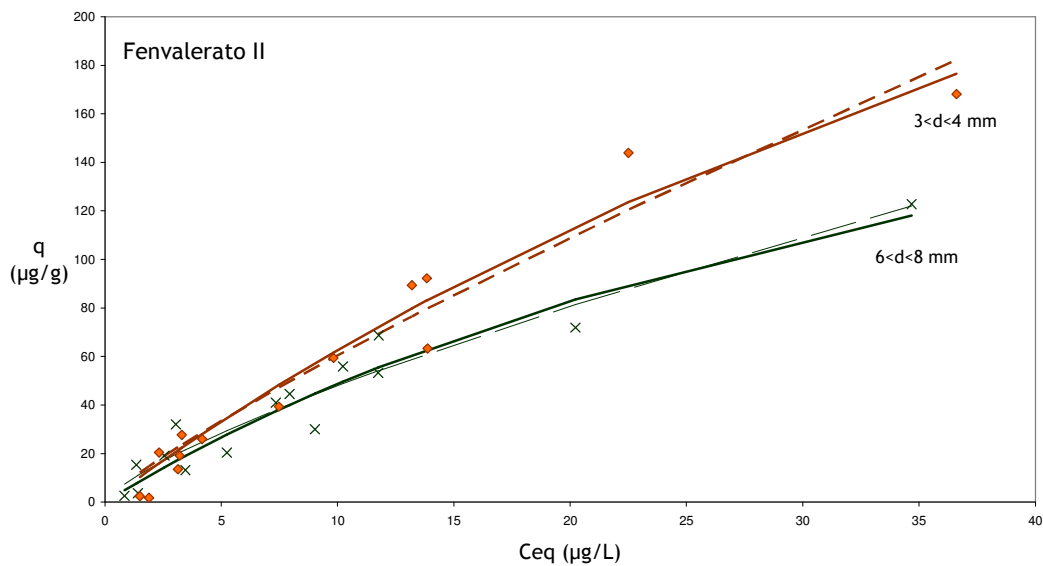
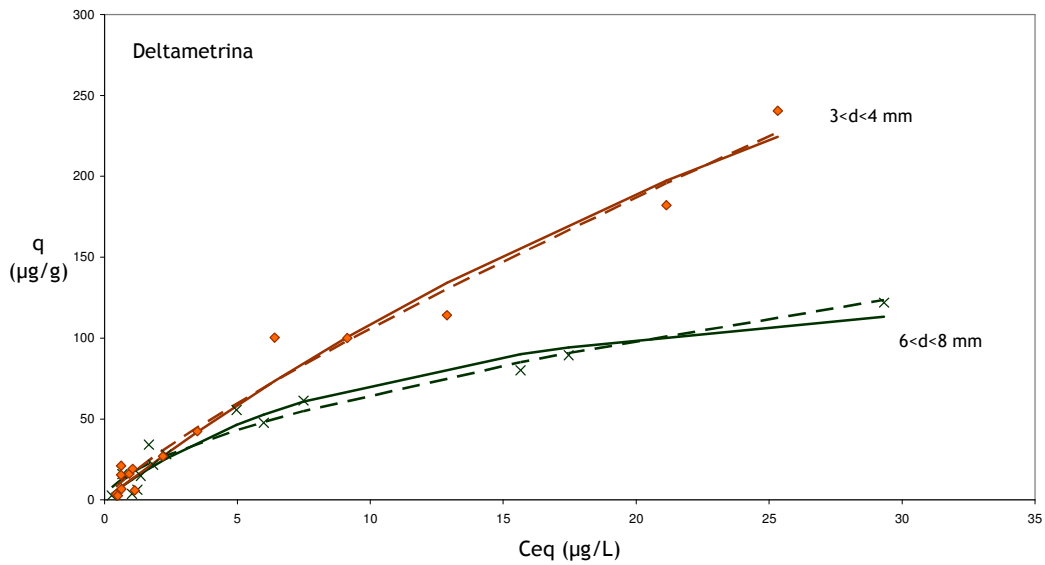


Figura 4.26 Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C do *trans*-fenvalerato nos granulados de cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$  (♦) e  $6 < d < 8 \text{ mm}$  (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.



**Figura 4.27** Isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C da deltametrina nos granulados de cortiça  $3 < d < 4 \text{ mm}$  (♦) e  $6 < d < 8 \text{ mm}$  (x), com os respectivos ajustes dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (— —) aos dados experimentais.

Como já foi mencionado na Introdução, geralmente a presença de outros solutos na mistura afecta de um modo geral negativamente a adsorção de um dado soluto, conduzindo a uma saturação muito mais rápida do material adsorvente. As interacções entre as moléculas dos diversos solutos na fase líquida e na fase adsorvida são factores que vão condicionar e muito a adsorção.

Na Tabela 4.17 encontram-se indicados os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais das isotérmicas de adsorção dos sete piretróides em granulado  $3 < d < 4 \text{ mm}$ , utilizando os modelos em monocomponente.

Tabela 4.17 Parâmetros obtidos, com o programa SPSS, pelo ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais das isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C dos vários piretróides estudados em granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm.

	Langmuir			N	Freundlich		
	$q_m$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_L$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	SD		n	$K_F$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	SD
Bifentrina	24003,9 <sup>a)</sup>	0,0025 <sup>a)</sup>	15,6	13	$0,75 \pm 0,07$	$2 \pm 0,8$	11,5
Fenpropatrina	$497 \pm 54$	$0,029 \pm 0,005$	6,8	12	$1,38 \pm 0,08$	$20 \pm 3$	9,4
$\lambda$ -cialotrina	$220 \pm 45$	$0,033 \pm 0,01$	7,8	12	$1,5 \pm 0,1$	$11 \pm 2$	5,8
Permetrina I	$267 \pm 41$	$0,032 \pm 0,008$	8,1	15	$1,5 \pm 0,1$	$13 \pm 2$	10
Permetrina II	$319 \pm 51$	$0,034 \pm 0,009$	9,0	15	$1,5 \pm 0,1$	$16 \pm 3$	11
$\alpha$ -cipermetrina	$246 \pm 22$	$0,06 \pm 0,01$	7,9	17	$1,6 \pm 0,1$	$20 \pm 3$	11,7
Fenvalerato I	$393 \pm 67$	$0,021 \pm 0,005$	7,5	15	$1,31 \pm 0,07$	$12 \pm 2$	7,7
Fenvalerato II	$557 \pm 199$	$0,013 \pm 0,006$			$1,2 \pm 0,1$	$9 \pm 2$	
Deltametrina	$740 \pm 276$	$0,017 \pm 0,008$	11,9	15	$1,21 \pm 0,08$	$16 \pm 3$	11,1

<sup>a)</sup>Valores obtidos com o a ferramenta “solver” do Excell, pois não foi possível obter um valor convergente com o SPSS.

Quando se obtêm isotérmicas de adsorção com características lineares, torna-se difícil obter valores da capacidade máxima do adsorvente ( $q_m$ ), porque não existe a parte assintótica da curva <sup>[332]</sup>. Como se pode verificar na Figura 4.19 a isotérmica de adsorção da bifentrina no granulado  $3 < d < 4$  mm assemelha-se mais ao modelo linear, descrito pela equação  $q=K_d \times C_{eq}$ . O mesmo sucede com a isotérmica de adsorção da deltametrina (Figura 4.27) no granulado  $3 < d < 4$  mm. De qualquer modo ajustou-se tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich aos dados experimentais. O programa SPSS utilizado para realizar os ajustes não determinou um valor convergente para os parâmetros do modelo de Langmuir na isotérmica da bifentrina, confirmando a hipótese de  $q$  crescer linearmente com a concentração de equilíbrio. Este resultado traduz, que a superfície de granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm esteve longe de estar saturada.

O valor obtido de  $q_m$  da deltametrina no granulado  $3 < d < 4$  mm foi de  $740 \mu\text{g/g}$  ao qual se associa um desvio padrão de  $276 \mu\text{g/g}$ , também o valor de  $SD$  (11,9) é muito elevado,

o que prova que o modelo de Langmuir não descreve o comportamento de adsorção da deltametrina. O mesmo se pode afirmar do modelo de Freundlich. Estes dados estão de acordo com a previsão anteriormente apresentada pela análise da Figura 4.27 em que se apontou ser linear a relação entre  $q$  e  $Ceq$ .

No granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm o modelo de Langmuir apresenta valores de  $SD$  mais baixos do que o modelo de Freundlich para os piretróides fenpropatrina (6,8), permetrina I (8,1), permetrina II (9,0),  $\alpha$ -cipermetrina (7,9) e fenvalerato (7,5). Em contrapartida, o modelo de Freundlich tem os valores de  $SD$  mais baixos para os piretróides bifentrina (11,5),  $\lambda$ -cialotrina (5,8) e deltametrina (11,1). Não será adequado, no entanto, escolher qualquer um destes modelos para explicar o fenómeno de adsorção com base nestes valores de  $SD$ , porque além de se tratar de um processo multicomponente (fora das condições de qualquer um dos modelos) as diferenças entre os valores de  $SD$  são nalguns casos pequenas.

Na Tabela 4.18 encontram-se indicados os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais das isotérmicas de adsorção multicomponente dos sete piretróides em granulado  $6 < d < 8$  mm.

**Tabela 4.18** Parâmetros obtidos, com o programa SPSS, pelo ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais das isotérmicas de adsorção multicomponente a 25 °C dos vários piretróides estudados em granulado de cortiça  $6 < d < 8$  mm.

	Langmuir			N	Freundlich		
	$q_m$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_L$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	$SD$		$n$	$K_F$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	$SD$
Bifentrina	151 ± 30	0,03 ± 0,01	10,6	12	1,5 ± 0,1	7 ± 1	9,2
Fenpropatrina	201 ± 47	0,06 ± 0,02	23,9	11	1,3 ± 0,1	13 ± 2	5,3
$\lambda$ -cialotrina	120 ± 18	0,08 ± 0,02	7,7	15	1,6 ± 0,1	11 ± 2	8,0
Permetrina I	131 ± 17	0,07 ± 0,02	7,0	14	1,6 ± 0,2	12 ± 2	8,5
Permetrina II	110 ± 11	0,11 ± 0,02	5,8	16	2,0 ± 0,2	16 ± 2	8,8
$\alpha$ -cipermetrina	270 ± 30	0,038 ± 0,006	6,0	17	1,47 ± 0,06	15 ± 1	5,6
Fenvalerato I	2447 ± 4154	0,002 ± 0,003	7,3	13	1,04 ± 0,06	6 ± 1	7,2
Fenvalerato II	280 ± 79	0,021 ± 0,008	8,7	15	1,3 ± 0,1	9 ± 2	8,5
Deltametrina	161 ± 18	0,08 ± 0,02	7,6	14	1,7 ± 0,1	17 ± 2	7,6

Como se pode observar na Figura 4.19 a isotérmica de adsorção da bifentrina no granulado de cortiça  $6 < d < 8$  mm tem tendência a formar um patamar; nesta situação, não há qualquer dificuldade na determinação do valor de  $q_m$ .

Com o fenvalerato I (Figura 4.25) os resultados experimentais não apresentam um valor tendencial, o que dificulta a determinação do valor de  $q_m$ . De facto o valor obtido foi de  $2447 \mu\text{g/g}$  com um enorme erro associado ( $4154 \mu\text{g/g}$ ). É de salientar também que o parâmetro  $n$  do modelo de Freundlich do fenvalerato I é de 1,04, isto é muito próximo de 1, o que indica a aplicabilidade do modelo linear. Quanto aos restantes piretróides os valores obtidos de  $q_m$  variaram entre  $110 \mu\text{g/g}$ , para a permetrina II e  $280 \mu\text{g/g}$  para o fenvalerato II.

Os valores de  $SD$  foram também calculados e obtiveram-se valores mais baixos no modelo de Langmuir com os piretróides  $\lambda$ -cialotrina (7,7), permetrina I (7,0) e permetrina II (5,8). Obtiveram-se valores de  $SD$  mais baixos com o modelo de Freundlich para os piretróides bifentrina (9,2), fenpropatrina (5,3),  $\alpha$ -cipermetrina (5,6), fenvalerato I (7,2) e fenvalerato II (8,5).

Se por um lado existem grandes diferenças nos valores de  $SD$  que induzem na escolha de um dos modelos, (a fenpropatrina tem um valor de  $SD$  de 23,9 para o modelo de Langmuir e  $SD$  de 5,3 para o modelo de Freundlich) por outro lado existem diferenças de valores de  $SD$  muito pequenas ( $\lambda$ -cialotrina com 7,7 para o modelo de Langmuir e 8,0 para o modelo de Freundlich) que não permitem optar por qualquer um dos modelos na maior parte dos piretróides.

Todos os piretróides apresentam valores de  $q_m$  superiores para o granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm aos do granulado  $6 < d < 8$  mm, com excepção da  $\alpha$ -cipermetrina e do fenvalerato I. No entanto da observação da Figura 4.24 a  $\alpha$ -cipermetrina parece apresentar maior adsorção ao granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm nas condições de equilíbrio estudadas, e na Figura 4.25 o fenvalerato I parece ter uma adsorção idêntica nos dois granulados de cortiça.

No sistema multicomponente as interacções entre as moléculas dos componentes na fase líquida e na fase adsorvida são factores importantes. Na fase adsorvida, além destas interacções laterais entre as moléculas dos adsorvatos, há que considerar as interacções verticais entre as moléculas dos adsorvatos e a superfície do adsorvente. Neste caso, o grau de heterogeneidade energética da superfície do adsorvente pode desempenhar um papel importante <sup>[333]</sup>.

Normalmente é necessário representar o equilíbrio multicomponente por um modelo adequado para se ajustar aos dados experimentais <sup>[334]</sup>. Embora existam vários modelos, apresenta-se o exemplo <sup>[335]</sup> do modelo de Langmuir (equação 4.14) considerando três sorbatos:

$$q = q_{m,1} \frac{K_{L,1} \times C_{eq}}{1 + K_{L,1} C_{eq}} + q_{m,2} \frac{K_{L,2} \times C_{eq}}{1 + K_{L,2} C_{eq}} + q_{m,3} \frac{K_{L,3} \times C_{eq}}{1 + K_{L,3} C_{eq}} \quad (4.14)$$

em que  $q_{m,1}$ ,  $q_{m,2}$  e  $q_{m,3}$  são as capacidades de saturação em monocamada e  $K_{L,1}$ ,  $K_{L,2}$  e  $K_{L,3}$  são constantes.

A expressão 4.14 equaciona o factor de competição para os locais de adsorção. Apesar de se tratar de um sistema multicomponente cada adsorvato foi caracterizado pela equação 1.3 do modelo de Langmuir e pela equação 1.4 do modelo de Freundlich isto é, sem considerar a influência do factor competitivo neste processo.

Existem sistemas multicomponentes com comportamentos de adsorção idênticos aos sistemas em monocomponente [336], ou seja situações (ou concentrações) em que a presença de outros adsorvatos não interfere com o processo de adsorção. A comparação dos valores de  $q_m$  dos dois únicos piretróides analisados por processo monocomponente ( $\alpha$ -cipermetrina e bifentrina) e multicomponente encontram-se registadas na Tabela 4.19.

**Tabela 4.19** Valores de  $q_m$  da bifentrina e  $\alpha$ -cipermetrina em sistema monocomponente e em multicomponente (com mais seis pesticidas).

Diâmetro (mm)	$\alpha$ -Cipermetrina ( $\mu\text{g/g}$ )		Bifentrina ( $\mu\text{g/g}$ )	
	Monocomponente	Multicomponente	Monocomponente	Multicomponente
6 < d < 8	-	270 $\pm$ 30	-	151 $\pm$ 30
3 < d < 4	136 $\pm$ 16	246 $\pm$ 22	549 $\pm$ 210	24003
1 < d < 2	303 $\pm$ 58	-	260 $\pm$ 15	-

Verifica-se que a  $\alpha$ -cipermetrina no granulado de cortiça 3 < d < 4 mm num sistema monocomponente apresenta um valor de  $q_m$  de 136  $\mu\text{g/g}$  e em multicomponente tem um valor de 246  $\mu\text{g/g}$ . Também a bifentrina em granulado de cortiça 3 < d < 4 mm tem um valor de  $q_m$  de 549  $\mu\text{g/g}$  em monocomponente e o muito elevado  $q_m$  de 24003  $\mu\text{g/g}$  em multicomponente, obtido com a ferramenta “solver” do Excell.

Mesmo considerando o valor de  $q_m$  da bifentrina sobreavaliado, os resultados para estes dois piretróides parecem estar em desacordo com o que habitualmente acontece quando existe efeito competitivo pelos locais de adsorção resultando em decréscimo de  $q_m$  em relação ao processo monocomponente. No multicomponente há uma intensificação da

adsorção dos piretróides à cortiça traduzida por um aumento dos valores de  $q_m$ . Uma hipótese explicativa para este facto atribui o incremento de adsorção em multicamadas formadas em torno do material adsorvente, a promoção das interações entre os piretróides e a cortiça. Existe a tendência para compostos apolares se juntarem em soluções aquosas e minimizarem energeticamente ligações não favoráveis com a água, através de interações hidrofóbicas, ampliando, talvez deste modo, a adsorção. Estes piretróides têm também zonas mais ou menos hidrofóbicas<sup>[337]</sup>; provavelmente a mistura de piretróides fomenta as interações entre eles.

### 4.3.4 Conclusões

Pela análise dos resultados dos piretróides em estudo podemos concluir que o tempo de equilíbrio de 24 horas é suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção, nos granulados de cortiça com variações de tamanho  $6 < d < 8$  mm,  $3 < d < 4$  mm e  $1 < d < 2$  mm.

O granulado de cortiça com maior capacidade de adsorção em qualquer sistema é o granulado com menor diâmetro, o que pode estar relacionado com a respectiva área superficial.

Verifica-se que, nos sistemas estudados, a capacidade de adsorção correspondente à formação de uma monocamada diminui com o aumento da granulometria. Deste modo a área superficial externa, que aumenta com a diminuição da granulometria é o principal factor responsável pela adsorção. Os espaços existentes dentro da cortiça são impermeáveis aos adsorvatos e tornam-se apenas acessíveis a esses solutos após moagem.

O granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm adsorve tão bem ou melhor do que o GAC os pesticidas  $\alpha$ -cipermetrina e bifentrina.

Foi possível realizar a dessorção completa no granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm da bifentrina, adoptando um tempo de equilíbrio de 24 horas, em meio aquoso. Ocorreu no entanto, um processo de histerese aparente no granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm para a bifentrina. Esta histerese deve ser consequência do tempo insuficiente utilizado para atingir o equilíbrio (24 horas). Este fenómeno de histerese aparente aqui observado com a granulometria  $3 < d < 4$  mm pode ter crucial importância no transporte e posterior recuperação de pesticidas sem recorrer a solventes orgânicos.

A adsorção em multicomponente (sete piretróides) foi avaliada para a granulometria  $6 < d < 8$  mm e para a granulometria  $3 < d < 4$  mm. Nestas condições com excepção do fenvalerato I, todos os piretróides adsorvem mais ao granulado  $3 < d < 4$  mm do que ao  $6 < d < 8$  mm, (parecem ser coincidentes as isotérmicas de adsorção do fenvalerato I). Observou-se

um efeito contrário àquele que normalmente acontece em sistemas multicomponente, não só não se verificando efeito de competição, como existindo um incremento da adsorção para os piretróides  $\alpha$ -cipermetrina e bifentrina.

## 4.4 ADSORÇÃO DE BIFENTRINA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os sistemas de tratamento por adsorção em coluna de leito fixo são, sem dúvida, os mais utilizados na indústria para remover micropoluentes orgânicos de águas contaminadas. Deste modo, pretendeu-se nesta fase do trabalho, realizar alguns ensaios preliminares, conducentes à avaliação da viabilidade de utilização do adsorvente em estudo, em processos contínuos.

Neste sentido, realizaram-se ensaios em coluna de leito fixo com escoamento descendente para o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm e comparou-se com o adsorvente de referência, o GAC. Optou-se por realizar este estudo com o piretróide bifentrina devido ao seu bom desempenho cromatográfico. Estes ensaios foram efectuados através da adição de uma solução de bifentrina 200 µg/L no topo da coluna, com cortiça ou com GAC, monitorizando o efluente por GC-ECD após extracção por LLE. Os ensaios foram executados à temperatura ambiente.

A determinação das isotérmicas em adsorvedor fechado foi efectuada para valores de pH próximos de 6 porque seria esse o valor do pH dum efluente após tratamento biológico, não sendo avaliada a adsorção em nenhum outro valor de pH devido à reduzida dissociação de qualquer um dos piretróides. Posteriormente, consideraram-se os valores de  $pH_{PZC}$  para o granulado de cortiça e para o GAC, e a adsorção em coluna de leito fixo foi avaliada com dois valores de pH: com pH 4 (teoricamente favorecendo a adsorção na cortiça) e com pH 7 (favorecendo a adsorção no GAC).

### 4.4.1 Coluna de leito fixo com granulado de cortiça

Começou-se por avaliar a capacidade de adsorção da bifentrina à lâ de vidro a fim de saber se poderia ser utilizada na preparação da coluna de leito fixo. Verificou-se a não existência de qualquer fenómeno de adsorção. Obtendo-se deste modo um processo inerte de aprisionar o granulado de cortiça no fundo da coluna.

Como já foi descrito anteriormente e representado na Figura 3.4 foi necessário regular o caudal através de uma bomba de vácuo. Assim ao longo dos dois ensaios, com solução de pH 4 e com solução de pH 7, houve necessidade de ir aumentando a pressão aplicada pela bomba de forma a manter o caudal num valor constante.

Para determinar o volume de ruptura,  $V_r$ , estudou-se a curva de adsorção em função do volume de solução que passou na coluna. No entanto, numa tentativa de estimar o  $V_r$ , utilizaram-se os parâmetros obtidos na isotérmica de adsorção recorrendo ainda à equação 4.15.

$$q_m \times m_{\text{cortiça}} = m_{\text{pesticida}} \quad (4.15)$$

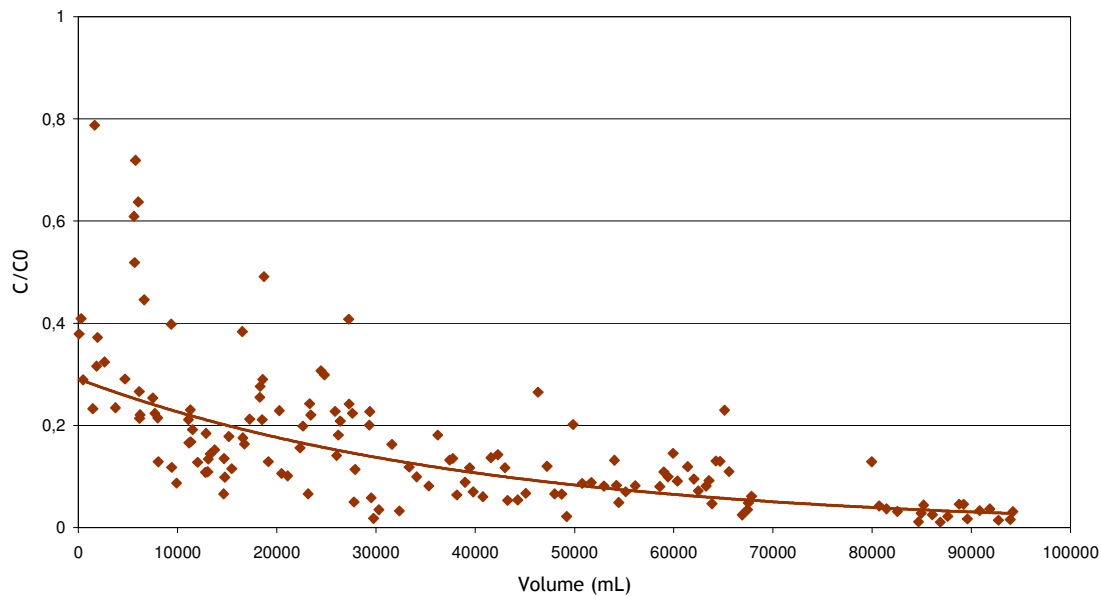
em que  $m_{\text{cortiça}}$  é a massa de cortiça colocada na coluna e  $m_{\text{pesticida}}$  é a massa de pesticida que pode ser adsorvido pela coluna.

A massa de pesticida que vai sendo retida ( $m_{\text{pesticida}}$ ) pela coluna é obtida pela média das determinações cromatográficas de pesticida em solução, tendo em consideração a concentração inicial de pesticida na solução e a massa de piretróide que fica em solução, pode-se obter de um modo aproximado o  $V_r$ .

#### 4.4.1.1 Coluna de leito fixo com granulado de cortiça e efluente com pH 4

Executaram-se ensaios em contínuo, em coluna de adsorção, usando como enchimento granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm. Na Figura 4.28 está representado um gráfico em que se correlaciona a razão da concentração de saída (C) e concentração de entrada (C0) de bifentrina da coluna *versus* volume de eluente na coluna, a pH=4.

Considerando todas as determinações efectuadas, o valor médio de adsorção de bifentrina pela coluna ( $m_{\text{pesticida}}$ ) foi de 79,1 % em relação ao pesticida que entrou na coluna. Considerando a equação 4.15, em que o valor de  $q_m$  (260  $\mu\text{g/g}$ ) foi obtido anteriormente, o valor estimado de  $V_r$  é de 5753 mL.



**Figura 4.28** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm e bifentrina, a pH 4.

Como se pode verificar o  $V_r$  previsto foi em muito superado. Passaram na coluna mais de 90 L de solução com bifentrina a pH 4, e ao contrário do que seria previsível, os níveis de adsorção mantêm-se sensivelmente constantes.

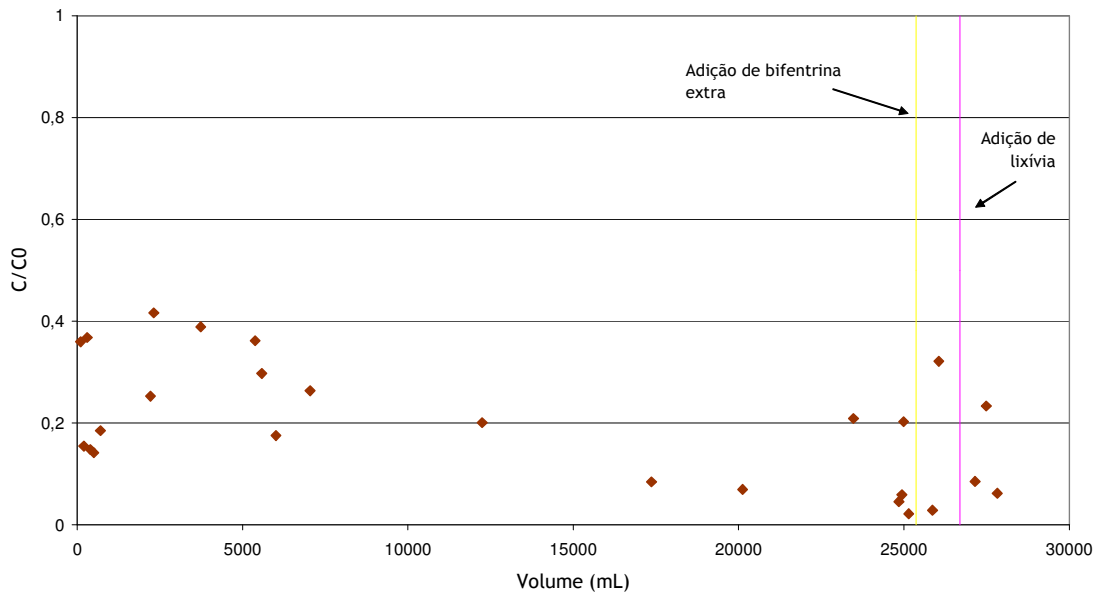
As oscilações observadas na Figura 4.28 reflectem de algum modo as dificuldades encontradas para manter um caudal constante. Observou-se logo no início do trabalho a necessidade de uma bomba de vácuo para fixar o caudal, mas mesmo assim foi necessário um controlo permanente com ligeiros ajustes para garantir um caudal constante. Alguns pontos mais afastados da mediana devem-se a um aumento do caudal devido a um aumento da pressão da bomba. De qualquer forma, todas as recolhas foram avaliadas e entraram nos cálculos.

#### 4.4.1.2 Coluna de leito fixo com granulado de cortiça e efluente com pH 7

Repetiu-se a experiência anterior, alterando o pH da solução para pH 7. Na Figura 4.29 está representado um gráfico em que se correlaciona a razão da concentração de entrada e concentração de saída de bifentrina da coluna *versus* volume de eluente, a pH 7.

O valor de adsorção máximo em monocamada,  $q_m$ , da bifentrina obtido para o granulado de cortiça com tamanho  $1 < d < 2$  mm já foi avaliado, neste trabalho, com concentração variável. O valor obtido foi de 260  $\mu\text{g}$  de pesticida por grama de cortiça.

O valor médio de extracção de bifentrina na coluna foi de 80,3 %. Considerando ainda a equação 4.15, substituindo o valor de  $q_m$  por 260  $\mu\text{g}/\text{g}$ , o valor previsto para o  $V_r$  é de 5669 mL.



**Figura 4.29** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de granulado de cortiça/bifentrina a pH 7.

Como se pode observar também com este valor de pH não foi possível obter uma curva em S que o seu ponto de inflexão determinaria o  $V_r$ . Também nesta situação ultrapassou-se em larga escala (quase 30 L) o valor estimado de  $V_r$  (cerca de 6 L).

O facto de ser necessário uma pressão cada vez superior para manter o caudal constante indicia uma colmatação das partículas do granulado. A colmatação das partículas ocorreu provavelmente devido à quebra de partículas do granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm noutras mais pequenas o que originou uma alteração na área superficial da cortiça. Assim, o valor de  $q_m$  obtido em adsorvedor fechado, provavelmente já é diferente e não pode ser utilizado por se tratar de granulometrias diferentes.

Netprodit *et al* <sup>[338]</sup> obtiveram um  $V_r$  mais baixo do que o previsto pelos ensaios em adsorvedor fechado, ao contrário do que sucede neste estudo. Low *et al* <sup>[339]</sup> justificam este

tipo de desvio argumentando que a adsorção em coluna não é realizada num estado de equilíbrio, considerando que o tempo de contacto não seria suficiente para o adsorvato se distribuir pela superfície do adsorvente.

Um outro factor explicativo para este processo é que nos estudos em adsorvedor fechado (Figura 3.3) os grânulos estão à superfície da solução, enquanto que na coluna de leito fixo (Figura 3.4) a cortiça está mergulhada na solução, sob pressão, o que provavelmente permite o acesso a espaços que em adsorvedor fechado não são acessíveis. Daí a capacidade de adsorção da coluna ter excedido o valor estimado, tendo em conta os resultados em adsorvedor fechado.

Antes de terminar o ensaio, embora ultrapassado o  $V_r$  previsto, adicionou-se cerca de 400  $\mu\text{g}$  de bifentrina na coluna para garantir a saturação do granulado de cortiça. Apesar dos níveis de adsorção diminuírem, os valores de concentração de bifentrina à saída da coluna estiveram longe do esperado ou seja  $C/C_0 \rightarrow 1$ .

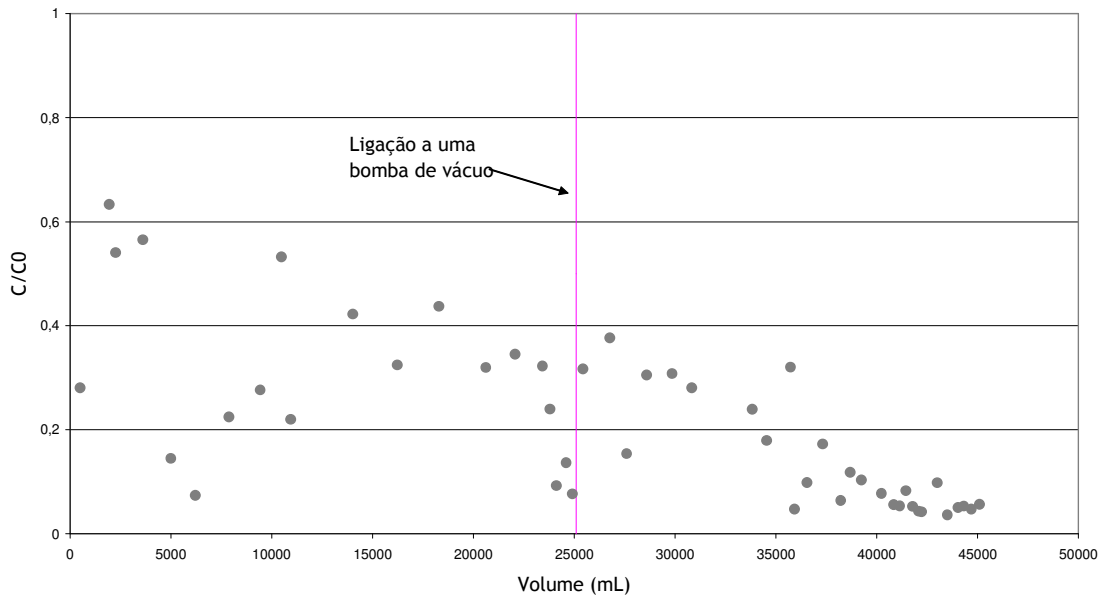
Figueiredo *et al* <sup>[50]</sup> constataram a impossibilidade de obtenção do  $V_r$  no seu sistema em coluna de leito fixo devido, ao aparecimento de biomassa que degrada o adsorvato. Para excluir a hipótese da possibilidade de degradação da bifentrina por uma eventual existente biomassa, fez-se passar 50 mL de solução com lixívia a 1%. Os níveis de adsorção mantiveram-se, ao fim de 24 horas de acção da lixívia.

### 4.4.2 Coluna de leito fixo com GAC

O estudo realizado usando granulado de cortiça como enchimento da coluna foi repetido com o GAC. No início de ambos os ensaios o caudal foi controlado pela torneira do fim da coluna, mas com a continuação do ensaio o caudal foi diminuindo ligeiramente, pelo que houve necessidade de ligar também uma bomba de vácuo.

#### 4.4.2.1 Coluna de leito fixo com GAC e efluente a pH 4

Utilizou-se o mesmo sistema de coluna de leito fixo anteriormente descrito mas com GAC. Na Figura 4.30 estão registados os resultados obtidos para soluções aquosas de bifentrina a pH 4. Nesta Figura está representada a variação da razão entre a quantidade de bifentrina que entra na coluna e a quantidade de bifentrina que sai da coluna, em função do volume de solução que atravessa o leito fixo com GAC, a pH 4.

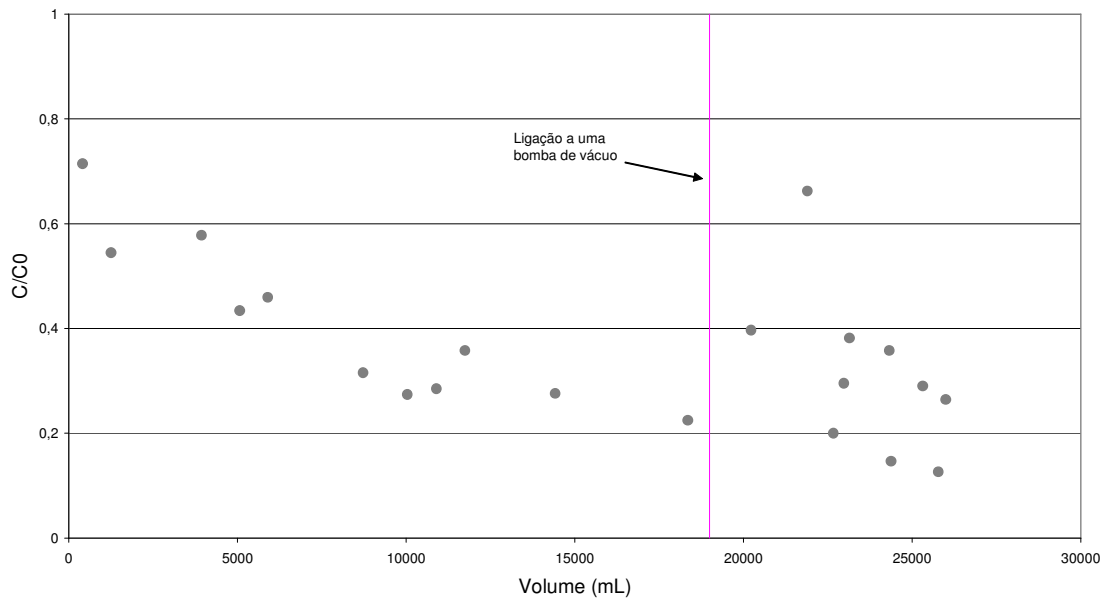


**Figura 4.30** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de carvão activado e bifentrina em solução a pH 4.

Observa-se na Figura 4.30 também um aumento da adsorção com o tempo. Nesta Figura está assinalada aos 25 L a ligação a uma bomba de vácuo para manter o caudal constante.

#### 4.4.2.2 Coluna de leito fixo com GAC e efluente a pH 7

Realizou-se um último ensaio em coluna de leito fixo com GAC mas com solução a pH 7. Na Figura 4.31 estão representados os resultados obtidos, assim como o volume a partir do qual foi necessário a ligação a uma bomba de vácuo para manter o caudal constante (19 L).



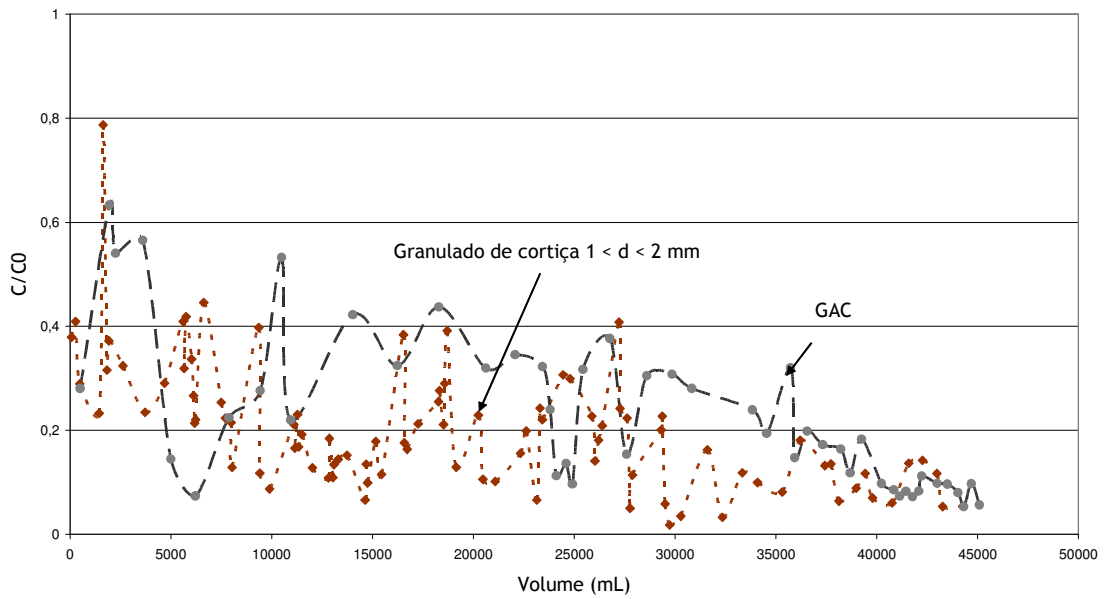
**Figura 4.31** Resultados experimentais dos ensaios em coluna de leito fixo para o sistema de carvão activado e bifentrina em solução a pH 7.

O valor de  $q_m$  obtido pelo ajuste do modelo de Langmuir à isotérmica de adsorção do sistema GAC e bifentrina foi de 294  $\mu\text{g/g}$ . Em qualquer dos estudos, tanto em soluções com pH 4 com o em soluções com pH 7, o volume ultrapassou em muito o estimado  $V_r$ . Observou-se também com este adsorvente, uma tendência para aumentar a adsorção ao longo do tempo.

Assim em qualquer um dos sistemas utilizados verificou-se um aumento da adsorção (em vez da diminuição esperada) ao longo do tempo, com o passar da solução aquosa de bifentrina, o que contraria as expectativas.

### 4.4.3 Análise comparativa

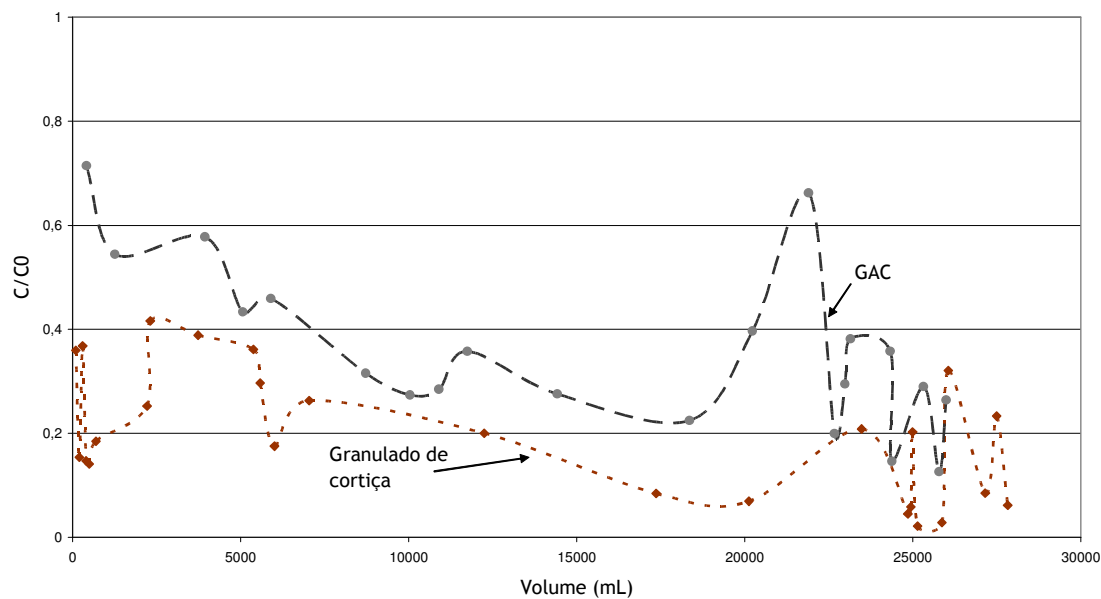
Em nenhuma das situações estudadas foi possível a determinação do  $V_r$ . Para uma avaliação mais clara do rendimento dos dois adsorventes utilizados na coluna de leito fixo, sobrepôs-se os dois gráficos com efluente a pH 4, representados na Figura 4.32.



**Figura 4.32** Adsorção em colunas de leito fixo de GAC (—) e granulado de cortiça (—) de soluções aquosas de bifentrina, a pH 4.

As oscilações nas concentrações das soluções de piretróide à saída da coluna atribuem-se às dificuldades operatórias de manter sempre o caudal constante. Apesar das variações, parece que a linha que une os pontos experimentais do granulado de cortiça, está num nível mais baixo que a do GAC. Significa que há maiores taxas de adsorção médias com o granulado de cortiça do que com o GAC.

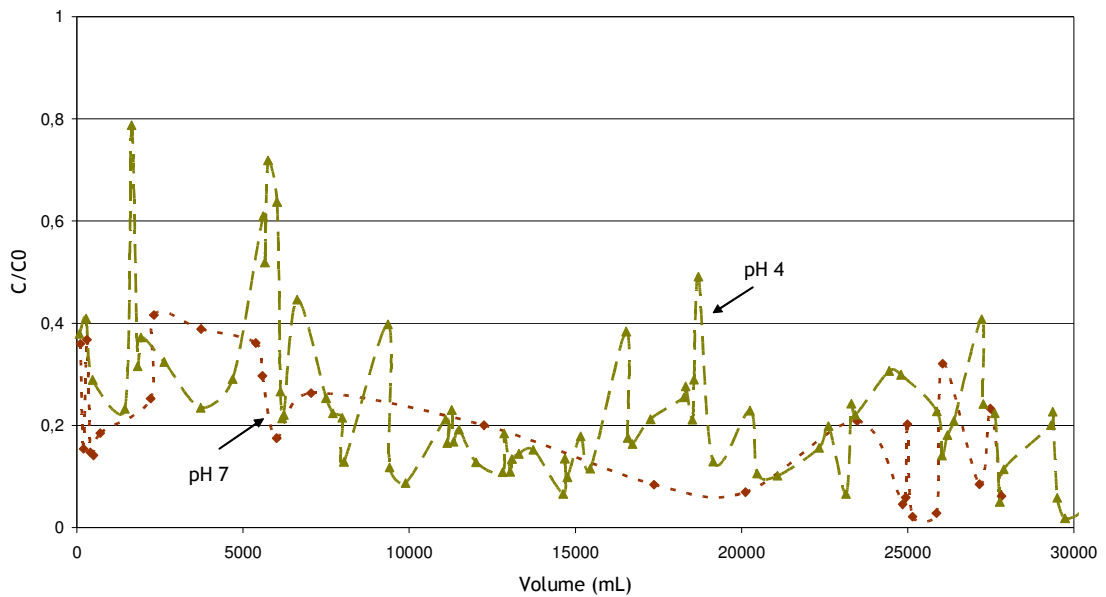
Fez-se a mesma análise comparativa para os dois adsorventes (GAC e granulado de cortiça) com a solução a pH 7 (Figura 4.33).



**Figura 4.33** Adsorção em colunas de leito fixo de GAC e granulado de cortiça ( $1 < d < 2$  mm) de soluções aquosas de bifentrina, a pH 7

Pode-se concluir que tanto nos efluentes com pH 4 (Figura 4.32) como no efluente a pH 7 (Figura 4.33), o granulado de cortiça adsorve melhor do que o GAC e o granulado de cortiça  $1 < d < 2$  mm é mais eficiente na remoção de bifentrina do que o GAC.

Por fim comparou-se a adsorção obtida em coluna de leito fixo com granulado de cortiça a pH 4 e a pH 7, para os mesmos volumes de efluente (Figura 4.34).



**Figura 4.34** Representação simultânea da adsorção de bifentrina em coluna de leito fixo a pH 4 (—) e a pH 7 (—).

Como se pode observar não há diferenças significativas entre a adsorção a pH 4 e pH 7 em coluna de leito fixo com granulado de cortiça. Este facto vem comprovar o que já foi referido anteriormente, a dissociação dos piretróides é insignificante, não sendo este factor preponderante para a adsorção destes compostos.

#### 4.4.4 Conclusões

Embora não tenha sido possível determinar o volume de ruptura para os ensaios realizados em coluna de leito fixo, os resultados permitem concluir que o material adsorvente, cortiça apresenta grandes capacidades adsorptivas para a bifentrina.

Alguns factores podem ter contribuído para as discrepâncias encontradas face aos resultados espectáveis:

- O facto de nos ensaios em adsorvedor fechado, o granulado de cortiça não estar completamente mergulhado, pode ter induzido a valores de  $q_m$  abaixo das suas potencialidades.

- A necessidade de acoplar uma bomba de vácuo às colunas de leito fixo com granulado de cortiça, para manter o caudal constante, provocou um aumento de pressão

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

permitindo, provavelmente o acesso da solução de bifentrina a poros, que nos ensaios em adsorvedor fechado não teria.

- O recipiente com solução de bifentrina sem agitação não permitiu uma concentração regular de bifentrina nas soluções ao longo do tempo, considerando ser este piretróide de baixa solubilidade.

Fica no entanto provado que a implementação de uma montagem deste tipo em sistemas aquáticos reduz em grande escala a concentração de piretróides nestes sistemas reduzindo também a sua potencial bioacumulação.

## 5 CONCLUSÕES GERAIS, IMPACTO DO ESTUDO E PERSPECTIVAS FUTURAS

A indústria da cortiça produz anualmente quantidades consideráveis de resíduos. A possibilidade de utilização dos desperdícios da cortiça em processos de tratamentos de efluentes constituiria uma significativa valorização dos mesmos. O principal objectivo deste trabalho foi avaliar a potencial utilização de um material natural, a cortiça, como adsorvente de pesticidas piretróides em efluentes contaminados.

Neste trabalho procedeu-se à caracterização física e química de granulados de cortiça. Na caracterização física do material, ficou demonstrado, tanto pela determinação do número de iodo, como pelos ensaios de porosimetria de mercúrio, que a área superficial aumenta com a diminuição do diâmetro do grânulo de cortiça. A associação verificada entre a área superficial e a granulometria mostra que os espaços existentes no interior da cortiça não estão acessíveis. A energia livre de superfície da cortiça é de 20,19 mN/m, sendo 98,2 % proveniente dos componentes dispersivos do material.

Na caracterização química do material, observou-se que, tanto os valores do teor de azoto (0,38 %) como os do teor de carbono (67,8 %) são ligeiramente superiores aos obtidos noutros tecidos vegetais. A avaliação do  $pH_{pZC}$  do granulado de cortiça permitiu concluir que a cortiça não apresentava carga a valores de pH entre 2,1 e 4,6. Foi ainda encontrada uma correlação entre o aumento do teor de humidade e o aumento do tamanho do grânulo.

Desenvolveu-se e optimizou-se uma metodologia para a extracção e determinação de piretróides baseada em SPE-GC-ECD. Os piretróides em análise foram: a bifentrina, a fenpropatrina, a  $\lambda$ -cialotrina, a permetrina (*cis* e *trans*), a  $\alpha$ -cipermetrina, o fenvalerato (*cis* e *trans*) e a deltametrina.

A optimização do método possibilitou a obtenção de valores de precisão e recuperação para todos os piretróides analisados, dentro dos limites (70-120%) recomendados pela EPA para águas. Os valores de LOD para todos os piretróides analisados com excepção da permetrina ficaram abaixo dos níveis exigidos por lei para águas de consumo o que permite a

aplicação desta metodologia analítica para análises de águas de consumo. Demonstrou-se ainda que a capacidade de reutilização dos discos de extracção C18 é de pelo, menos quatro vezes, em soluções aquosas e hidro-alcoólicas para concentrações entre 5 µg/L e 100 µg/L de cada pesticida. Este factor é importante em termos de rentabilidade laboratorial. Concluiu-se também que apesar de as recuperações das soluções aquosas (a que se adicionou 5 % de metanol) serem estatisticamente distintas das recuperações obtidas com soluções hidro-alcoólicas a 9 e 12 %, é possível substituir, com bons resultados, um agente tensioactivo mais tóxico (o metanol) por outro menos tóxico (o etanol).

No presente trabalho determinaram-se as isotérmicas de adsorção para dois piretróides a  $\alpha$ -cipermetrina e a bifentrina, utilizando duas fracções de cortiça granulometricamente diferentes ( $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm). O tempo de equilíbrio considerado foi de 24 horas para os granulados de cortiça e a uma temperatura de 25 °C. Fez-se também a determinação das isotérmicas de equilíbrio para os mesmos piretróides mas substituindo o adsorvente por GAC, que é considerado o adsorvente universal e é amplamente utilizado. O tempo de equilíbrio considerado para a bifentrina em GAC foi de 48 horas enquanto que para a  $\alpha$ -cipermetrina foi de 24 horas.

Os dados experimentais de equilíbrio foram, analisados de acordo com os modelos de Freundlich e de Langmuir. Verifica-se que a capacidade de adsorção correspondente à formação da monocamada aumenta com a diminuição do grânulo e obviamente com o aumento da área superficial, considerando-se os espaços no interior da cortiça impermeáveis aos adsorvatos. Compararam-se os resultados com os obtidos com GAC. Concluiu-se que a adsorção no granulado  $1 < d < 2$  mm é idêntica ou superior à observada para o GAC. Estudou-se também a dessorção da bifentrina dos granulados de cortiça  $1 < d < 2$  mm e  $3 < d < 4$  mm. Foi observada histerese apenas no granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm.

Estudou-se ainda a adsorção em multicomponente dos sete piretróides em simultâneo, inicialmente avaliados por GC-ECD, em granulado de cortiça  $3 < d < 4$  mm e  $6 < d < 8$  mm. Globalmente a adsorção dos piretróides foi superior no granulado  $3 < d < 4$  mm em relação ao granulado  $6 < d < 8$  mm. Observou-se um aumento de adsorção no sistema multicomponente para a  $\alpha$ -cipermetrina e para a bifentrina comparativamente com o sistema monocomponente.

Realizaram-se ensaios em coluna de leito fixo, cujo funcionamento mais se assemelha à aplicação real dos adsorventes permitindo que o efluente contacte constantemente com o adsorvente. Selecionou-se a granulometria  $1 < d < 2$  mm devido a ser aquela onde se obteve melhores resultados em adsorvedor fechado. Os ensaios realizados com soluções a pH 4 e pH 7 demonstraram que o granulado de cortiça tem uma melhor eficiência, comparativamente com

o GAC, não tendo sido atingido o  $V_r$ . Comprovou-se ainda que o pH não influencia a adsorção da bifentrina em coluna de leito fixo. Os dados apresentados constituem uma base fundamental para um futuro desenvolvimento de processos de descontaminação de piretróides em larga escala utilizando a cortiça como adsorvente alternativo, com vantagens a nível de eficácia e custos comparativamente à tradicional adsorção genérica por GAC. A utilização da cortiça como adsorvente proporciona também vantagens após a sua utilização dado que a maior via de degradação dos piretróides no meio ambiente é a fotólise e a fotoxidação <sup>[78]</sup>, nessa perspectiva a recuperação do granulado de cortiça contaminado por piretróides será mais fácil já que esta tem essencialmente área superficial externa e por isso maior exposição à luz do que o carvão activado.

Com o crescente consumo de piretróides é também crescente a probabilidade de contaminação das bacias hidrográficas por estes pesticidas. Torna-se fundamental desenvolver e otimizar métodos que permitam uma remoção eficaz destes contaminantes. A importância deste trabalho reside na abertura de novas perspectivas para o tratamento de águas proporcionando uma alternativa específica para contaminações por piretróides. Este estudo veio demonstrar a possível utilização da cortiça na descontaminação de águas e a reutilização e valorização de desperdícios e resíduos (rolhas já utilizadas) numa aplicação alternativa à correntemente praticada a nível da indústria corticeira (fonte energética). A extensa implementação de um sistema de adsorção de pesticidas piretróides, eficaz e de baixo custo terá sem dúvida grandes benefícios em termos ambientais, não só minimizando o impacto imediato da presença de qualquer piretróide em meios aquáticos mas também funcionando como mecanismo preventivo da bioacumulação.

Em termos de perspectivas futuras para dar continuidade a este projecto é necessário:

- Avaliar este mesmo processo de adsorção de piretróides em efluentes com carga orgânica elevada.
- Avaliar a potencial utilização de uma enzima que degrada piretróides patenteada por Russell *et al* <sup>[340][341]</sup> para regeneração do granulado de cortiça contaminado.
- Projectar o processo noutra escala avaliando a relevância de factor como, o caudal e a perda de carga;
- Avaliar o potencial da cortiça para descontaminação de outro tipo de poluentes, nomeadamente corantes, dada a importância a nível de efluentes da indústria têxtil. Existem já alguns resultados preliminares com o corante catiónico, vermelho de Maxilon GRL a 180%.

## CONCLUSÕES GERAIS, IMPACTO DO ESTUDO E PERSPECTIVAS FUTURAS

- Avaliar as potencialidades da utilização do aglomerado negro de cortiça como adsorvente uma vez que neste material existem espaços no interior acessíveis que na cortiça estão impermeáveis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. van der Hoff, G. R. & van Zoonen, P. Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* **843**, 301-322 (1999).
2. Ware, G. W. *The pesticide book* (Thomson Publications, Fresno, 1994).
3. Decreto lei nº 294/88. Rotulagem de pesticidas e adjuvantes. *Diário da República I Série*, 3504-3508 (1988).
4. The WHO recommend classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. *WHO Chronicle* **29**, 397-401 (1975).
5. *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2004* (Geneva, 2004).
6. Bohmont, B. L. *The standard pesticide user's guide* (ed. Pearson Education, I.) (Prentice Hall, New Jersey, 1998).
7. *Curso de curta duração. Contaminantes orgânicos prioritários em águas e efluentes industriais* (IAREN, Lisboa, 1998).
8. <http://www.dgpc.min-agricultura.pt>. Vendas de produtos fitofarmacêuticos em Portugal em 2000. (acedido em 2005).
9. Bossi, R., Vejrup, K. V., Mogensen, B. B. & Asman, W. A. H. Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **957**, 27-36 (2002).
10. Majewski, M. S., Foreman, W. T. & Goolsby, D. A. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part I - rain. *Science of the Total Environment* **248**, 201-212 (2000).
11. Aulagnier, F. & Poissant, L. Some pesticides occurrence in air and precipitation in Quebec, Canada. *Environmental Science & Technology* **39**, 2960-2967 (2005).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

12. Evenset, A., Christensen, G. N. & Kallenborn, R. Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants in Bjornoya (Bear Island) freshwater biota. *Environmental Pollution* **136**, 419-430 (2005).
13. Koziol, A. S. & Pudykiewicz, J. A. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. *Chemosphere* **45**, 1181-1200 (2001).
14. Colocação de produtos fitofarmacêuticos no mercado. *Journal Oficial das Comunidades Europeias Directiva 91/414/CEE*, 32 (1991).
15. Jeannot, R., Sabik, H., Sauvard, E. & Genin, E. Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters. *Journal of Chromatography A* **879**, 51-71 (2000).
16. Ambiente, M. Decreto-Lei nº 236/98. *Diário da República I Série A*, 3676-3722 (1998).
17. Território, M. d. A. e. d. O. d. Decreto-Lei nº 243/2001. *Diário da República I Série-A*, 5754-5766 (2001).
18. Decisão Nº 2455/2001/CE. *Official Journal of the European Communities* **331**, 1-5 (2001).
19. Commission, E. Directive 2003/53/EC of the European Parliament. *Official Journal of the European Union L* **178**, 24-28 (2003).
20. Tarley, C. R. T. & Arruda, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* **54**, 987-995 (2004).
21. Jones, F. W. & Westmoreland, D. J. Removal of wool wax, nonylphenol ethoxylates and pesticide residues from wool scour effluent. *Water Research* **33**, 1775-1780 (1999).
22. EU. *Directive 2001/82/EC of the European Parliament and of the Council of 6 November 2001 on the Community Code Relating to Veterinary Medical Products* (2001).
23. Cooke, C. M., Shaw, G., Lester, J. N. & Collins, C. D. Determination of solid-liquid partition coefficients (K-d) for diazinon, propetamphos and cis-permethrin: implications for sheep dip disposal. *Science of the Total Environment* **329**, 197-213 (2004).
24. EU. *European Union Document SANCO/2692/2001 of the 25 July 2001: Working document of the Commission Services: Technical annex to report from the*

- Commission to the European Parliament and the Council on the Evaluation of active substances of plant protection products* (European Commission Services, 2001).
25. Hamadi, N. K., Swaminathan, S. & Chen, X. D. Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *Journal of Hazardous Materials* **112**, 133-141 (2004).
  26. Ikehata, K. & El-Din, M. G. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (Part I). *Ozone-Science & Engineering* **27**, 83-114 (2005).
  27. Heijman, S. G. J. & Hopman, R. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151**, 303-310 (1999).
  28. Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry* **40**, 997-1026 (2005).
  29. Eckenfelder, W. W. J. *Industrial water pollution control* (ed. Series, E. E.) (McGraw-Hill International Editions, Singapore, 2000).
  30. Hui, C., Chen, B. & McKay, G. Pore-surface diffusion model for batch adsorption processes. *Langmuir* **19**, 4188-4196 (2003).
  31. Noll, K. E., Gounaris, V. & Hou, W. *Adsorption technology for air and water pollution control* (ed. Publishers, L.) (Michigan, 1992).
  32. Nix, R. *Adsorption of molecules on surfaces* (University of London, London, 2001).
  33. Figueiredo, J. L. & Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogénea* (Fundação Calouste Gulbenkian, Porto, 1989).
  34. Langmuir, I. The adsorption of gases in a plane surface of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemistry Society* **40**, 1361-1403 (1918).
  35. Wong, Y., Szeto, Y., Cheung, W. & McKay, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto Chitosan. *Langmuir* **19**, 7888-7894 (2003).
  36. Figueiredo, S. A. R. d. C. *Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina*. PhD Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, (2002).
  37. Ko, D., Tsang, D., Porter, J. & McKay, G. Applications of multipore model for the mechanism identification during the adsorption of dye on activated carbon and bagasse pith. *Langmuir* **19**, 722-730 (2003).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

38. Chen, B., Hui, C. & McKay, G. Pore-surface diffusion modeling for dyes from effluent on pith. *Langmuir* **17**, 740-748 (2001).
39. Freundlich, H. M. F. Uber die Adsorption in Losungen. *Physical Chemistry* **57**, 385-471 (1907).
40. Ayranci, E. & Hoda, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere* **57**, 755-762 (2004).
41. Nakanishi, A., Tamai, M., Kawasaki, N., Nakamura, T. & Tanada, S. Adsorption characteristics of bisphenol A onto carbonaceous materials produced from wood chips as organic waste. *Journal of Colloid and Interface Science* **252**, 393-396 (2002).
42. Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T. & Matsushita, T. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Research* **37**, 4413-4424 (2003).
43. Yang, Y. N., Chun, Y., Sheng, G. Y. & Huang, M. S. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir* **20**, 6736-6741 (2004).
44. Silva, M., Fernandes, A., Mendes, A., Manaia, C. M. & Nunes, O. C. Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bio-regeneration system for molinate removal from effluents. *Water Research* **38**, 2677-2684 (2004).
45. Rangel-Mendez, J. & Cannon, F. S. Improved activated carbon by thermal treatment in methane and steam: Physicochemical influences on MIB sorption capacity. *Carbon* **43**, 467-479 (2005).
46. Dixon, H. The entropy quartely. *Advancing emissions measurement technology* **13** (1995).
47. Kyriakopoulos, G., Hourdakos, A. & Doulia, D. Adsorption of pesticides on resins. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* **38**, 157-168 (2003).
48. Robinson, T., Chandran, B. & Nigam, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International* **28**, 29-33 (2002).
49. Namasivayam, C., Radhika, R. & Suba, S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Management* **21**, 381-387 (2001).
50. Figueiredo, S. A., Boaventura, R. A. & Loureiro, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. *Separation and Purification Technology* **20**, 129-141 (2000).

51. Bras, I. P., Santos, L. & Alves, A. Organochlorine pesticides removal by pinus bark sorption. *Environmental Science & Technology* **33**, 631-634 (1999).
52. Gonzalez-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Gallego-Campo, A., Urena-Amate, D. & Fernandez-Perez, M. Removal of linuron from water by natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74**, 49-54 (1999).
53. Sakellarides, T. M. & Albanis, T. A. A new organophosphorus insecticides removal process using fly ash. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **78**, 249-262 (2000).
54. Doulia, D., Hourdakis, A., Rigas, F. & Anagnostopoulos, E. Removal of atrazine from water by use of nonionic polymeric resins. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control* **32**, 2635-2656 (1997).
55. Adachi, A., Takagi, S. & Okano, T. Studies on removal efficiency of rice bran for pesticides. *Journal of Health Science* **47**, 94-98 (2001).
56. Cooke, C. M., Shaw, G. & Collins, C. D. Determination of solid-liquid partition coefficients (K-d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environmental Pollution* **132**, 541-552 (2004).
57. Zhu, H. X. & Selim, H. M. Hysteretic behavior of metolachlor adsorption-desorption in soils. *Soil Science* **165**, 632-645 (2000).
58. Park, J. H., Feng, Y. C., Cho, S. Y., Voice, T. C. & Boyd, S. A. Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soil organic matter during aging. *Water Research* **38**, 3881-3892 (2004).
59. Yu, Y. & Zhou, Q. X. Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. *Chemosphere* **58**, 811-816 (2005).
60. Lesan, H. M. & Bhandari, A. Contact-time-dependent atrazine residue formation in surface soils. *Water Research* **38**, 4435-4445 (2004).
61. Huang, W. L., Yu, H. & Weber, W. J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments - 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology* **31**, 129-148 (1998).
62. Moorman, T. B., Jayackandran, K. & Reungsang, A. Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments. *Soil Science* **166**, 921-929 (2001).
63. Gaillardon, P. Desorption of diuron and isoproturon from undispersed clay loam soil. *Pesticide Science* **51**, 185-193 (1997).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

64. Liu, W. P., Fang, Z., Liu, H. & Yang, W. Adsorption of chloroacetanilide herbicides on soil and its components. III. Influence of clay acidity, humic acid coating and herbicide structure on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays. *Journal of Environmental Sciences* **14**, 173-180 (2002).
65. Clausen, L. & Fabricius, I. Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides. *Journal of Environmental Quality* **30**, 858-869 (2001).
66. ElShahawi, M. S., Kader, M. H. A. & AlMehrezi, R. S. Retention and separation behavior of some organophosphorus and pyrethroid insecticides on polyurethane foams. *Analytical Sciences* **13**, 633-638 (1997).
67. Veglio, F. & Beolchini, F. Removal of metals by biosorption: A review. *Hydrometallurgy* **44**, 301-316 (1997).
68. Yu, Q., Matheickal, J., Yin, P. & Kaewsarn, P. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Research* **33**, 1534-1537 (1999).
69. Hong, H., Hwang, S. & Chang, Y. Biosorption of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans by *Bacillus pumilus*. *Water Research* **34**, 349-353 (2000).
70. Ju, Y., Chen, T. & Liu, J. C. A study of the biosorption of lindane. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **9**, 187-196 (1997).
71. Young, E. & Banks, C. J. The removal of lindane from aqueous solution using a fungal biosorbent: The influence of pH, temperature, biomass concentration, and culture age. *Environmental Technology* **19**, 619-625 (1998).
72. Lièvremont, D., Seigle-Murandi, F. & Benoit-Guyod, J. Removal of PCNB from aqueous solution by a fungal adsorption process. *Water Research* **32**, 3601-3606 (1998).
73. Benoit, P., Barriuso, E. & Calvet, R. Biosorption characterization of herbicides, 2,4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium. *Chemosphere* **37**, 1271-1282 (1998).
74. Aksu, Z. & Gonen, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* **39**, 599-613 (2004).
75. Aslan, S. Combined removal of pesticides and nitrates in drinking waters using biodenitrification and sand filter system. *Process Biochemistry* **40**, 417-424 (2005).
76. Doll, T. E. & Frimmel, F. H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic

- matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Research* **39**, 403-411 (2005).
77. Dzyadevych, S. V. & Chovelon, J. M. A comparative photodegradation studies of methyl parathion by using Lumistox test and conductometric biosensor technique. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **21**, 55-60 (2002).
78. Bi, G., Tian, S. Z., Feng, Z. G. & Cheng, J. Study on the sensitized photolysis of pyrethroids .1. Kinetic characteristic of photooxidation by singlet oxygen. *Chemosphere* **32**, 1237-1243 (1996).
79. <http://www.tristate.apogee.net/et/ewtwozn.asp>. Ozonation. (acedido em 2005).
80. Zhang, X. et al. Effects of temperature and chemical addition on the formation of bromoorganic DBPs during ozonation. *Water Research* **39**, 423-435 (2005).
81. <http://www.gewater.com/library>. Ozonation. (acedido em 2005).
82. Tsai, T., Okawa, K., Nakano, Y., Nishijima, W. & Okada, M. Decomposition of trichloroethylene and 2,4-dichlorophenol by ozonation in several organic solvents. *Chemosphere* **57**, 1151-1155 (2004).
83. Ohashi, N., Tsuchiya, Y., Sasano, H. & Hamada, A. Ozonation Products of Organophosphorous Pesticides in Water. *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health* **40**, 185-192 (1994).
84. Chen, Y. et al. Decomposition of 2-naphthalesulfonate in electroplating solution by ozonation with UV radiation. *Journal of Hazardous Materials B* **118**, 177-183 (2005).
85. Okawa, K., Nakano, Y., Nishijima, W. & Okada, M. Effects of humic substances on the decomposition of 2,4-dichlorophenol by ozone after extraction from water into acetic acid through activated carbon. *Chemosphere* **57**, 1231-1235 (2004).
86. Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y. & Camel, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* **59**, 1427-1437 (2005).
87. Guo, Z. B., Zheng, Z., Zheng, S. R., Hu, W. Y. & Feng, R. Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol. *Ultrasonics Sonochemistry* **12**, 461-465 (2005).
88. Chen, W., Juang, C. & Wei, K. Mineralization of dinitrotoluenes and trinitrotoluene of spent acid in toluene nitration process by Fenton oxidation. *Chemosphere* **60**, 1072-1079 (2005).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

89. Van der Bruggen, B. & Vandecasteele, C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution* **122**, 435-445 (2003).
90. Kosutic, K., Furac, L., Sipos, L. & Kunst, B. Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* **42**, 137-144 (2005).
91. Kiso, Y., Nishimura, Y., Kitao, T. & Nishimura, K. Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **171**, 229-237 (2000).
92. Chen, Z. M. & Wang, Y. H. Chromatographic methods for the determination of pyrethrin and pyrethroid pesticide residues in crops, foods and environmental samples. *Journal of Chromatography A* **754**, 367-395 (1996).
93. Katsuda, Y. Development of and future prospects for pyrethroid chemistry. *Pesticide Science* **55**, 775-782 (1999).
94. Tomlin, C. D. S. *The pesticides manual* (British Crop Protection Council, Farnham, U.K., 1991).
95. Shafer, T. J., Meyer, D. A. & Crofton, K. M. Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides: Critical review and future research needs. *Environmental Health Perspectives* **113**, 123-136 (2005).
96. Smith, P. A., Thompson, M. J. & Edwards, J. W. Estimating occupational exposure to the pyrethroid termiticide bifenthrin by measuring metabolites in urine. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **778**, 113-120 (2002).
97. Tabarean, I. V. & Narahashi, T. Potent modulation of tetrodotoxin-sensitive and tetrodotoxin-resistant sodium channels by the type II pyrethroid deltamethrin. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* **284**, 958-965 (1998).
98. Dondi, M., Flieger, M., Olsovská, J., Polcaro, C. M. & Sinibaldi, M. High-performance liquid chromatography study of the enantiomer separation of chrysanthemic acid and its analogous compounds on a terguride-based stationary phase. *Journal of Chromatography A* **859**, 133-142 (1999).
99. Narahashi, T. Neuronal ion channels as the target sites of insecticides. *Pharmacology & Toxicology* **79**, 1-14 (1996).
100. Lund, A. E. & Narahashi, T. Dose-dependent interaction on the pyrethroid isomers with sodium channels of squid membranes. *Neurotoxicology* **3**, 11-24 (1982).

101. Wang, S. Y. & Wang, G. K. Voltage-gated sodium channels as primary targets of diverse lipid-soluble neurotoxins. *Cellular Signalling* **15**, 151-159 (2003).
102. Lopez-Lopez, T., Gil-Garcia, M. D., Martinez-Vidal, J. L. & Martinez-Galera, M. Determination of pyrethroids in vegetables by HPLC using continuous on-line post-elution photoirradiation with fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* **447**, 101-111 (2001).
103. Draper, W. M. Biological monitoring: exquisite research probes, risk assessment, and routine exposure measurement. *Analytical Chemistry* **73**, 2745-2760 (2001).
104. Angerer, J. & Ritter, A. Determination of metabolites of pyrethroids in human urine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **695**, 217-226 (1997).
105. Pang, G. F., Zhao, T. S., Chao, Y. Z. & Fan, C. L. Cleanup with 2 Florisil Columns for Gas-Chromatographic Determination of Multiple Pyrethroid Insecticides in Products of Animal Origin. *Journal of Aoac International* **77**, 1634-1638 (1994).
106. Pang, G. F., Chao, Y. Z., Liu, X. S. & Fan, C. L. Multiresidue liquid chromatographic method for simultaneous determination of pyrethroid insecticides in fruits and vegetables. *Journal of Aoac International* **78**, 1474-1480 (1995).
107. Ahmad, M., Arif, M. I. & Attique, M. R. Pyrethroid resistance of *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae) in Pakistan. *Bulletin of Entomological Research* **87**, 343-347 (1997).
108. Yadav, R. S. et al. House-scale evaluation of bifenthrin indoor residual spraying for malaria vector control in India. *Journal of Medical Entomology* **40**, 58-63 (2003).
109. Matthews, G., Wiles, T. & Baleguel, P. A survey of pesticide application in Cameroon. *Crop Protection* **22**, 707-714 (2003).
110. El Kady, H. & Devine, G. J. Insecticide resistance in Egyptian populations of the cotton whitefly, *Bemisia tabaci* (Hemiptera : Aleyrodidae). *Pest Management Science* **59**, 865-871 (2003).
111. Martin, T., Chandre, F., Ochou, O. G., Vaissayre, M. & Fournier, D. Pyrethroid resistance mechanisms in the cotton bollworm *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera : Noctuidae) from West Africa. *Pesticide Biochemistry and Physiology* **74**, 17-26 (2002).
112. Prousalis, K. P., Polygenis, D. A., Syrokou, A., Lamari, F. N. & Tsegenidis, T. Determination of carbendazim, thiabendazole, and o-phenylphenol residues in lemons by HPLC following sample clean-up by ion-pairing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **379**, 458-463 (2004).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

113. Kranthi, K. R. et al. Insecticide resistance in five major insect pests of cotton in India. *Crop Protection* **21**, 449-460 (2002).
114. Ahmad, M., Arif, M. I., Ahmad, Z. & Denholm, I. Cotton whitefly (*Bemisia tabaci*) resistance to organophosphate and pyrethroid insecticides in Pakistan. *Pest Management Science* **58**, 203-208 (2002).
115. Athanassiou, C. G., Papagregoriou, A. S. & Buchelos, C. T. Insecticidal and residual effect of three pyrethroids against *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera : Curculionidae) on stored wheat. *Journal of Stored Products Research* **40**, 289-297 (2004).
116. Hill, A. S., McAdam, D. P., Edward, S. L. & Skerritt, J. H. Quantitation of Bioresmethrin, a Synthetic Pyrethroid Grain Protectant, by Enzyme-Immunoassay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **41**, 2011-2018 (1993).
117. *Guia dos produtos fitofarmacêuticos. Produtos com venda autorizada* (ed. Ministério da Agricultura, D. R. e. P.) (Direcção-geral de protecção das culturas, Oeiras, 1997).
118. *Guia dos produtos fitofarmacêuticos. Produtos com venda autorizada* (ed. Ministério da Agricultura, D. R. e. P.) (Direcção-geral de protecção das culturas, Oeiras, 2004).
119. [www.dgpc.min-agricultura.pt](http://www.dgpc.min-agricultura.pt). Listagem de cancelamentos a partir de 01/01/2001. (acedido em 2005).
120. Audino, P. G., Licastro, S. A. & Zerba, E. Thermal decomposition and isomerization of cis-permethrin and beta-cypermethrin in the solid phase. *Pest Management Science* **58**, 183-189 (2002).
121. Erlanger, T. E. et al. Field issues related to effectiveness of insecticide-treated nets in Tanzania. *Medical and Veterinary Entomology* **18**, 153-160 (2004).
122. Vaillant, N. et al. Urban wastewater treatment by a nutrient film technique system with a valuable commercial plant species (*Chrysanthemum cinerariaefolium* trev.). *Environmental Science & Technology* **36**, 2101-2106 (2002).
123. Beilschmidt, D. Toxicology and environment fate of synthetic pyrethroids. *Journal of Pesticide Reform* **10** (1990).
124. Muller, K. et al. Hydrological characterisation of pesticide loads using hydrograph separation at different scales in a German catchment. *Journal of Hydrology* **273**, 1-17 (2003).
125. Mao, J., Erstfeld, K. M. & Fackler, P. H. Simultaneous Determination of Tralomethrin, Deltamethrin, and Related-Compounds by Hplc with Radiometric Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **41**, 596-601 (1993).

126. Cold, A. & Forbes, V. E. Consequences of a short pulse of pesticide exposure for survival and reproduction of *Gammarus pulex*. *Aquatic Toxicology* **67**, 287-299 (2004).
127. Erstfeld, K. M. Environmental fate of synthetic pyrethroids during spray drift and field runoff treatments in aquatic microcosms. *Chemosphere* **39**, 1737-1769 (1999).
128. Galera, M. M., Garcia, M. D., Lallena, J. A., Lopez, T. L. & Vidal, J. L. M. Dissipation of pyrethroid residues in peppers, zucchinis, and green beans exposed to field treatments in greenhouses: evaluation by decline curves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**, 5745-5751 (2003).
129. Vais, H., Williamson, M. S., Devonshire, A. L. & Usherwood, P. N. R. The molecular interactions of pyrethroid insecticides with insect and mammalian sodium channels. *Pest Management Science* **57**, 877-888 (2001).
130. Kolaczinski, J. H. & Curtis, C. F. Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: a review of the debate. *Food and Chemical Toxicology* **42**, 697-706 (2004).
131. Casida, J. E., Gammon, D. W., Glickman, A. H. & Lawrence, L. J. Mechanisms of Selective Action of Pyrethroid Insecticides. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* **23**, 413-438 (1983).
132. Motomura, H. & Narahashi, T. Temperature dependence of pyrethroid modification of single sodium channels in rat hippocampal neurons. *Journal of Membrane Biology* **177**, 23-39 (2000).
133. Mortimer, R. D., Weber, D. F. & Sun, W. F. Analysis of Total Free and Glucose-Conjugated Pyrethroid Acid Metabolites in Tea Infusions as Hexafluoroisopropyl Esters by Gas-Chromatography with Electron-Capture Detection. *Journal of Aoac International* **78**, 846-855 (1995).
134. Ling, Y. C. & Huang, I. P. Multi-Residue Matrix Solid-Phase Dispersion Method for the Determination of 6 Synthetic Pyrethroids in Vegetables Followed by Gas-Chromatography with Electron-Capture Detection. *Journal of Chromatography A* **695**, 75-82 (1995).
135. DiMuccio, A. et al. Clean-up of aqueous acetone vegetable extracts by solid-matrix partition for pyrethroid residue determination by gas chromatography electron-capture detection. *Journal of Chromatography A* **765**, 39-49 (1997).
136. Klassen, C. D. *Pharmacological Basis of Therapeutics* (Maxwell Macmillan International Edition, 1991).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

137. Ray, D. E. & Forshaw, P. J. Pyrethroid insecticides: Poisoning syndromes, synergies, and therapy. *Journal of Toxicology-Clinical Toxicology* **38**, 95-101 (2000).
138. Services, O. D. o. H. To report pesticide and for assistance in evaluation and treatment. *CD Summary* **53**, 1-2 (2004).
139. Pauluhn, J. Pulmonary toxicity and risk assessment of pesticides contained in house dust and smoke. *Environmental Pathology* **32**, 350-351 (1999).
140. Muller-Mohnssen, H. Chronic sequelae and irreversible injuries following acute pyrethroid intoxication. *Toxicology Letters* **107**, 161-176 (1999).
141. Omalley, M. Clinical evaluation of pesticide exposure and poisonings. *Lancet* **349**, 1161-1166 (1997).
142. AbouDonia, M. B., Wilmarth, K. R., Jensen, K. F., Oehme, F. W. & Kurt, T. L. Neurotoxicity resulting from coexposure to pyridostigmine bromide, DEET, and permethrin: Implications of Gulf War chemical exposures. *Journal of Toxicology and Environmental Health* **48**, 35-56 (1996).
143. Kostka, G., Palut, D., Kopec-Szlezak, J. & Ludwicki, J. Early hepatic changes in rats induced by permethrin in comparison with DDT. *Toxicology* **142**, 135-143 (2000).
144. Gandhi, G., Chowdhury, J. B., Sareen, P. K. & Dhillon, V. P. S. Genotoxic Effects of Deltamethrin in the Mouse Bone-Marrow Micronucleus Assay. *Mutation Research Letters* **346**, 203-206 (1995).
145. Pogoda, J. & Preston-Martin, S. Household pesticides and risk of pediatric brain tumors. *Environmental Health Perspectives* **105**, 1214-1220 (1997).
146. Hanke, W. & Jurewicz, J. The risk of adverse reproductive and developmental disorders due to occupational pesticide exposure: an overview of current epidemiological evidence. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* **17**, 223-243 (2004).
147. Moniz, A. C. et al. Perinatal fenvalerate exposure: behavioral and endocrinology changes in male rats. *Neurotoxicology and Teratology* **21**, 611-618 (1999).
148. Go, V., Garey, J., Wolff, M. S. & Pogo, B. G. Estrogenic potential of certain pyrethroid compounds in the MCF-7 human breast carcinoma cell line. *Environmental Health Perspectives* **107**, 173-177 (1999).
149. Saito, K. et al. Lack of significant or antiestrogenic activity of pyrethroid insecticides in three in vitro assays based on classic estrogen receptor alpha-mediated mechanisms. *Toxicological Sciences* **57**, 54-60 (2000).

150. Colborn, T., Saal, F. S. V. & Soto, A. M. Developmental Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals in Wildlife and Humans. *Environmental Health Perspectives* **101**, 378-384 (1993).
151. Sabik, H., Jeannot, R. & Rondeau, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *Journal of Chromatography A* **885**, 217-236 (2000).
152. Hennion, M. C., Pichon, V. & Barcelo, D. Surface-Water Analysis (Trace-Organic Contaminants) and Ec Regulations. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **13**, 361-372 (1994).
153. EPA. Methods for the determination of organic compounds in drinking water-supplement III. **600** (1995).
154. Martinez Galera, M., Martinez Vidal, J. L., Garrido Frenich, A. & Garcia, M. D. G. Determination of cypermethrin, fenvalerate and cis- and trans-permethrin in soil and groundwater by high-performance liquid chromatography using partial least-squares regression. *Journal of Chromatography A* **727**, 39-46 (1996).
155. Barrionuevo, W. R. & Lancas, F. M. Comparison of liquid-liquid extraction (LLE), solid-phase extraction (SPE), and solid-phase microextraction (SPME) for pyrethroid pesticides analysis from enriched river water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **69**, 123-128 (2002).
156. Fernandez-Gutierrez, A., Martinez-Vidal, J. L., Arrebola-Liebanas, F. J., Gonzalez-Casado, A. & Vilchez, J. K. Determination of endosulfan and some pyrethroids in waters by micro liquid-liquid extraction and GC-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **360**, 568-572 (1998).
157. Almeida, C., Rosário, P., Serodio, P. & Nogueira, J. M. F. Novas perspectivas na preparação de amostras para análise cromatográfica. *Química* **95**, 69-77 (2004).
158. Penuela, G. A. & Barcelo, D. Application of C-18 disks followed by gas chromatography techniques to degradation kinetics, stability and monitoring of endosulfan in water. *Journal of Chromatography A* **795**, 93-104 (1998).
159. Viana, E., Redondo, M. J., Font, G. & Molto, J. C. Disks versus columns in the solid-phase extraction of pesticides from water. *Journal of Chromatography A* **733**, 267-274 (1996).
160. Brouwer, E. R., Struys, E. A., Vreuls, J. J. & Brinkman, U. A. T. Automated-Determination of Pyrethroid Insecticides in Surface-Water by Column Liquid-

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chromatography with Diode-Array Uv Detection, Using Online Micelle-Mediated Sample Preparation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **350**, 487-495 (1994).
161. Senseman, S. A., Lavy, T. L. & Mattice, J. D. Desiccation Effects on Stability of Pesticides Stored on Solid-Phase Extraction Disks. *Analytical Chemistry* **67**, 3064-3068 (1995).
162. Bruzzoniti, M. C., Sarzanini, C. & Mentasti, E. Preconcentration of contaminants in water analysis. *Journal of Chromatography A* **902**, 289-309 (2000).
163. Beltran, J., Lopez, F. J. & Hernandez, F. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A* **885**, 389-404 (2000).
164. Barcelo, D. & Alpendurada, M. F. A review of sample storage and preservation of polar pesticides in water samples. *Chromatographia* **42**, 704-712 (1996).
165. Soniassy, R., Sandra, P. & Schlett, C. *Water analysis - organic micropollutants* (Hewlett-Packard, 1994).
166. Garcia-Falcon, M. S., Cancho-Grande, B. & Simal-Gandara, J. Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters. *Water Research* **38**, 1679-1684 (2004).
167. van der Hoff, G. R., Pelusio, F., Brinkman, U., Baumann, R. A. & van Zoonen, P. Automated solid-phase extraction coupled to gas chromatography with electron-capture detection: a combination of extraction and clean-up of pyrethroids in the analysis of surface water. *Journal of chromatography A* **719**, 59-67 (1996).
168. delaColina, C., Pena, A., Mingorance, M. D. & Rasero, F. S. Influence of the solid-phase extraction process on calibration and performance parameters for the determination of pesticide residues in water by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* **733**, 275-281 (1996).
169. Hengel, M. J., Mower, C. R. & Shibamoto, T. New method for analysis of pyrethroid insecticides: esfenvalerate, cis-permethrin, and trans-permethrin, in surface waters using solid-phase extraction and gas chromatography. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **59**, 171-178 (1997).
170. Pihlstrom, T., Hellstrom, A. & Axelsson, V. Gas chromatographic analysis of pesticides in water with off-line solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta* **356**, 155-163 (1997).
171. Barrionuevo, W. R. & Lancas, F. M. Solid-phase microextraction of pyrethroid pesticides from water at low and sub-ppt levels at different temperatures. *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **23**, 485-488 (2000).

172. Lee, S., Gan, J. Y. & Kabashima, J. Recovery of synthetic pyrethroids in water samples during storage and extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 7194-7198 (2002).
173. Lyytikäinen, M., Kukkonen, J. V. K. & Lydy, M. J. Analysis of pesticides in water and sediment under different storage conditions using gas chromatography. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **44**, 437-444 (2003).
174. Liu, W. P. & Gan, J. Separation and analysis of diastereomers and enantiomers of cypermethrin and cyfluthrin by gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 755-761 (2004).
175. Liu, W. P. & Gan, J. J. Determination of enantiomers of synthetic pyrethroids in water by solid phase microextraction - Enantioselective gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 736-741 (2004).
176. Yang, G., Vasquez, P. P., Frenich, A. G., Vidal, J. L. M. & Aboul-Enein, H. Y. Separation and simultaneous determination of enantiomers of tau-fluvalinate and permethrin in drinking water. *Chromatographia* **60**, 523-526 (2004).
177. Serôdio, P. & Nogueira, J. M. F. Development of a stir-bar-sorptive extraction-liquid desorption-large-volume injection capillary gas chromatographic-mass spectrometric method for pyrethroid pesticides in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382**, 1141-1151 (2005).
178. Ramesh, A. & Ravi, P. E. Electron ionization gas chromatography-mass spectrometric determination of residues of thirteen pyrethroid insecticides in whole blood. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **802**, 371-376 (2004).
179. Leng, G. & Gries, W. Simultaneous determination of pyrethroid and pyrethrin metabolites in human urine by gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **814**, 285-294 (2005).
180. Elfein, L. et al. Human biomonitoring of pyrethrum and pyrethroid insecticides used indoors: Determination of the metabolites E-cis/trans-chrysanthemumdicarboxylic acid in human urine by gas chromatography-mass spectrometry with negative chemical ionization. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **795**, 195-207 (2003).
181. Lehotay, S. J., Lightfield, A. R., Harman-Fetcho, J. A. & Donoghue, D. J. Analysis of pesticide residues in eggs by direct sample introduction/gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**, 4589-4596 (2001).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

182. Colume, A., Cardenas, S., Gallego, M. & Valcarcel, M. Multiresidue screening of pesticides in fruits using an automatic solid-phase extraction system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**, 1109-1116 (2001).
183. Adou, K., Bontoyan, W. R. & Sweeney, P. J. Multiresidue method for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables by accelerated solvent extraction and capillary gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**, 4153-4160 (2001).
184. Colume, A., Cardenas, S., Gallego, M. & Valcarcel, M. Semiautomatic multiresidue gas chromatographic method for the screening of vegetables for 25 organochlorine and pyrethroid pesticides. *Analytica Chimica Acta* **436**, 153-162 (2001).
185. Ochiai, N. et al. Optimization of a multi-residue screening method for the determination of 85 pesticides in selected food matrices by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS. *Journal of Separation Science* **28**, 1083-1092 (2005).
186. Beltran, J., Peruga, A., Pitarch, E., Lopez, F. J. & Hernandez, F. Application of solid-phase microextraction for the determination of pyrethroid residues in vegetable samples by GC-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **376**, 502-511 (2003).
187. Sanusi, A., Guillet, V. & Montury, M. Advanced method using microwaves and solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of pyrethroid residues in strawberries. *Journal of Chromatography A* **1046**, 35-40 (2004).
188. Pang, G. F., Cao, Y. Z., Fan, C. L., Zhang, J. J. & Li, X. M. Modification of AOAC multiresidue method for determining synthetic pyrethroid residues in fruits, vegetables, and grains .3. Studies of analyte stability and method ruggedness. *Journal of Aoac International* **80**, 63-73 (1997).
189. Blasco, C. et al. Assessment of pesticide residues in honey samples from Portugal and Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**, 8132-8138 (2003).
190. Esteve-Turrillas, F. A., Aman, C. S., Pastor, A. & de la Guardia, A. Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil. *Analytica Chimica Acta* **522**, 73-78 (2004).
191. Jimenez, J. J., Bernal, J. L., del Nozal, M. J., Toribio, L. & Arias, E. Analysis of pesticide residues in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with electron capture and nitrogen-phosphorus detection. *Journal of Chromatography A* **919**, 147-156 (2001).

192. Lentza-Rizos, C., Avramides, E. J. & Visi, E. Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A* **921**, 297-304 (2001).
193. Nguyen, A. M., Marriott, P. J. & Hughes, J. Supercritical-fluid extraction of synthetic pyrethroids from wool. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **43**, 411-429 (2000).
194. Bicker, W., Lammerhofer, M. & Lindner, W. Direct high-performance liquid chromatographic method for enantioselective and diastereoselective determination of selected pyrethroic acids. *Journal of Chromatography A* **1035**, 37-46 (2004).
195. Olsson, A. O. et al. A liquid chromatography-tandem mass spectrometry multiresidue method for quantification of specific metabolites of organophosphorus pesticides, synthetic pyrethroids, selected herbicides, and DEET in human urine. *Analytical Chemistry* **76**, 2453-2461 (2004).
196. Baker, P. G. & Bottomley, P. Determination of Residues of Synthetic Pyrethroids in Fruit and Vegetables by Gas-Liquid and High-Performance Liquid-Chromatography. *Analyst* **107**, 206-212 (1982).
197. Pól, J. & Wenclawiak, B. Direct on-line continuous supercritical fluid extraction and HPLC of aqueous pyrethrins solutions. *Analytical Chemistry* **75**, 1430-1435 (2003).
198. Lee, N., McAdam, D. P. & Skerritt, J. H. Development of immunoassays for type II synthetic pyrethroids. 1. Hapten design and application to heterologous and homologous assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**, 520-534 (1998).
199. Stanker, L. H. et al. An Immunoassay for Pyrethroids - Detection of Permethrin in Meat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **37**, 834-839 (1989).
200. Skerritt, J. H., Hill, A. S., McAdam, D. P. & Stanker, L. H. Analysis of the synthetic pyrethroids, permethrin and 1(R)-phenothrin, in grain using a monoclonal antibody-based test. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **40**, 1287-1292 (1992).
201. Park, E. K. et al. Determination of pyrethroid residues in agricultural products by an enzyme-linked immunosorbent assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 5572-5576 (2004).
202. Shan, G. M. et al. A sensitive class specific immunoassay for the detection of pyrethroid metabolites in human urine. *Chemical Research in Toxicology* **17**, 218-225 (2004).
203. Ahn, K. C., Watanabe, T., Gee, S. J. & Hammock, B. D. Hapten and antibody production for a sensitive immunoassay determining a human urinary metabolite of

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- the pyrethroid insecticide permethrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 4583-4594 (2004).
204. Lee, N., Beasley, H. & Skerritt, J. H. Development of immunoassays for type II synthetic pyrethroids. 2. Assay specificity and application to water, soil, and grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**, 535-546 (1998).
205. Nakata, M., Fukushima, A. & Ohkawa, H. A monoclonal antibody-based ELISA for the analysis of the insecticide flucytrinate in environmental and crop samples. *Pest Management Science* **57**, 269-277 (2001).
206. Cerejeira, M. J., Batista, S., Moura, M. & Fernandes, A. S. Metodologias imunoenzimáticas versus cromatografia gasosa no doseamento da atrazina em águas subterrâneas. *Revista de Ciências Agrárias*, 29-36 (1997).
207. Ferguson, B. S., Kelsey, D. E., Fan, T. S. & Bushway, R. J. Pesticide testing by enzyme immunoassay at trace levels in environmental and agricultural samples. *The Science of The Total Environment* **132**, 415-428 (1993).
208. Miyake, S., Beppu, R., Yamaguchi, Y., Kaneko, H. & Ohkawa, H. Polyclonal and monoclonal antibodies specific to the chrysanthemic acid moiety of pyrethroid insecticides. *Pesticide Science* **54**, 189-194 (1998).
209. Wengatz, I., Stoutamire, D. W., Gee, S. J. & Hammock, B. D. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of the pyrethroid insecticide fenprothrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**, 2211-2221 (1998).
210. Queffelec, A., Nodet, P., Haelters, J., Thouvenot, D. & Corbel, B. Hapten Synthesis for a Monoclonal Antibody Based ELISA for Deltamethrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**, 1670-1676 (1998).
211. Shan, G., Stoutamire, D. W., Wengatz, I., Gee, S. J. & Hammock, B. D. Development of an immunoassay for the pyrethroid insecticide esfenvalerate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**, 2145-2155 (1999).
212. Shan, G. et al. Enzyme-linked immunosorbent assay for the pyrethroid permethrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 4032-4040 (2000).
213. Watanabe, T., Shan, G., Stoutamire, D. W., Gee, S. J. & Hammock, B. D. Development of a class-specific immunoassay for the type I pyrethroid insecticides. *Analytica Chimica Acta* **444**, 119-129 (2001).
214. Lee, H. et al. Enzyme-linked immunosorbent assay for the pyrethroid deltamethrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 5526-5532 (2002).

215. Lee, H. J. et al. Development of an enzyme-linked Immunosorbent assay for the pyrethroid cypermethrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 1039-1043 (2004).
216. Mak, S. K. et al. Development of a class selective immunoassay for the type II pyrethroid insecticides. *Analytica Chimica Acta* **534**, 109-120 (2005).
217. Baby, R. E., Cabezas, M. & Walsoe de Reça, E. N. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination. *Sensors and Actuators B: Chemical* **69**, 214-218 (2000).
218. Maniasso, N., Zagatto, E. A. G., Reis, S., Santos, J. L. M. & Lima, J. L. F. C. Exploitation of micellar medium for photochemical-spectrofluorimetric flow-injection determination of fenvalerate. *Laboratory Automation & Information Management* **34**, 143-148 (1999).
219. Oudou, H. C., Alonso, R. M. & Jimenez, R. M. Voltammetric study of the synthetic pyrethroid insecticides cypermethrin and deltamethrin and their determination in environmental samples. *Electroanalysis* **13**, 72-77 (2001).
220. Oudou, H. C., Alonso, R. M. & Hansen, H. C. B. Voltammetric behaviour of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water. *Analytica Chimica Acta* **523**, 69-74 (2004).
221. Grant, R. J. A bioassay for the measurement of insecticide concentration. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **41**, 319-324 (2001).
222. Grant, R. J. & Betts, W. B. Mineral and carbon usage of two synthetic pyrethroid degrading bacterial isolates. *Journal of Applied Microbiology* **97**, 656-662 (2004).
223. Maloney, S. E., Marks, T. S. & Sharp, R. J. Detoxification of synthetic pyrethroid insecticides by thermophilic microorganisms. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **68**, 357-360 (1997).
224. Lee, S., Gan, J., Kim, J. S., Kabashima, J. & Crowley, D. Microbial transformation of pyrethroid insecticides in aqueous and sediment phases. *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**, 1-6 (2004).
225. Liu, W. L., Gan, J., Lee, S. & Werner, I. Isomer selectivity in aquatic toxicity and biodegradation of cypermethrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 6233-6238 (2004).
226. Kirk, P. W. W., Rogers, H. R. & Lester, J. N. The fate of chlorobenzenes and permethrins during anaerobic sewage sludge digestion. *Chemosphere* **18**, 1771-1784 (1989).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

227. <http://www.fao.org>. (acedido em 2005).
228. Pereira, H., Rosa, M. E. & Fortes, M. A. The Cellular Structure of Cork from *Quercus-Suber L.* *Iawa Bulletin* **8**, 213-218 (1987).
229. Mazzoleni, V., Caldentey, P., Careri, M., Mangia, A. & Colagrande, O. Volatile Components of Cork Used for Production of Wine Stoppers. *American Journal of Enology and Viticulture* **45**, 401-406 (1994).
230. Fortes, M. A. & Rosa, M. E. Growth Stresses and Strains in Cork. *Wood Science and Technology* **26**, 241-258 (1992).
231. Laboratories, P. U. C. Microscopy II. Image Analysis & 3D Reconstruction. (2005).
232. Pereira, H. O que é a cortiça? *Cortiça* **600 (Supl.)**, 15-18 (1988).
233. Rocha, S. M., Coimbra, M. A. & Delgadillo, I. Demonstration of pectic polysaccharides in cork cell wall from *Quercus suber L.* *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 2003-2007 (2000).
234. <http://invsee.asu.edu/ImageGallery/Real/LifeSciences/em/Cork/>. (acedido em 2005).
235. Carriço, S. *Estudo da composição química, da estrutura celular e dos componentes voláteis da cortiça de Quercus suber L.* Tese de doutoramento Departamento de Química, Universidade de Aveiro, (1991).
236. Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P. & Gandini, A. Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules* **22**, 71-80 (1998).
237. Pereira, H. Chemical-Composition and Variability of Cork from *Quercus-Suber L.* *Wood Science and Technology* **22**, 211-218 (1988).
238. Bento, M. F. S. et al. A study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber L.* using thermally assisted transmethylation GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **57**, 45-55 (2001).
239. Mano, J. F. The viscoelastic properties of cork. *Journal of Materials Science* **37**, 257-263 (2002).
240. Bento, M. F., Cunha, M. A., Moutinho, A. M. C., Pereira, H. & Fortes, M. A. A Mass-Spectrometry Study of Thermal-Dissociation of Cork. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **112**, 191-204 (1992).
241. Rosa, M. E., Pereira, H. & Fortes, M. A. Effects of Hot Water-Treatment on the Structure and Properties of Cork. *Wood and Fiber Science* **22**, 149-164 (1990).

242. Rosa, M. E. & Pereira, H. The Effect of Long-Term Treatment at 100-Degrees-C-150-Degrees-C on Structure, Chemical-Composition and Compression Behavior of Cork. *Holzforschung* **48**, 226-232 (1994).
243. Casey, J. The enigmatic properties of cork. *The Australian Grapegrower & Winemaker*, 83-89 (1991).
244. APCOR. [www.corkmasters.com](http://www.corkmasters.com). (acedido em 2005).
245. Pereira, H. Constituição química da cortiça. *Cortiça* **483**, 259-264 (1979).
246. Pilao, R., Ramalho, E. & Pinho, C. Influence of initial pressure on the explosibility of cork dust/air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **17**, 87-96 (2004).
247. Graça, J. A. R. Caracterização dos pós de cortiça com vista à sua utilização como fonte de produtos químicos. *POCTI/AGR/46419/2002*.
248. Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Gandini, A. & Neto, C. P. Urethanes and polyurethanes from suberin 2: synthesis and characterization. *Industrial Crops and Products* **10**, 1-10 (1999).
249. Evtiouguima, M., Gandini, A., Neto, C. P. & Belgacem, M. N. Urethanes and polyurethanes based on oxypropylated cork: A. Appraisal and reactivity of products. *Polymer International* **50**, 1150-1155 (2001).
250. Villaescusa, I. et al. Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron* **21**, 1363-1367 (2002).
251. Chubar, N., Carvalho, J. R. & Correia, M. J. N. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **230**, 57-65 (2003).
252. Psareva, T. S. et al. Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **252**, 231-236 (2005).
253. Carvalho, A. P., Cardoso, B., Pires, J. & de Carvalho, M. B. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon* **41**, 2873-2876 (2003).
254. Carvalho, A. P., Gomes, M., Mestre, A. S., Pires, J. & de Carvalho, M. B. Activated carbons from cork waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Application to adsorption of natural gas components. *Carbon* **42**, 672-674 (2004).
255. *ASTM D 4607-86* (ASTM Committee on Standards, Philadelphia, 1986).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

256. Hesse, P. R. *A textbook of soil chemical analysis* (Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1972).
257. Bisutti, I., Hilke, I. & Raessler, M. Determination of total organic carbon - an overview of current methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **23**, 716-726 (2004).
258. Granulated cork - Determination of moisture content. *International Standard* (1998).
259. Faria, P., Órfão, J. & Pereira, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* **38**, 2043-2052 (2004).
260. Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **13**, 1741-8 (1969).
261. Subra, P., Hennion, M. C., Rosset, R. & Frei, R. W. Recovery of Organic-Compounds from Large-Volume Aqueous Samples Using Online Liquid-Chromatographic Preconcentration Techniques. *Journal of Chromatography* **456**, 121-141 (1988).
262. Werkhovengowiew, C. E. et al. Pre-Concentration and Lc Analysis of Chlorophenols, Using a Styrene-Divinyl-Benzene Copolymeric Sorbent and Photochemical-Reaction Detection. *Chromatographia* **16**, 53-59 (1982).
263. Miller, J. N. & Miller, J. C. *Statistics for Analytical Chemistry* (ed. Limited, E. H.) (Ellis Horwood Limited, West Sussex, 1993).
264. Aygun, A., Yenisoy-Karakas, S. & Duman, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **66**, 189-195 (2003).
265. Gomez-Serrano, V. et al. Physico-chemical properties of low-rank coals. Thermal and demineralisation effects. *Powder Technology* **148**, 38-42 (2004).
266. Lefevre, B. et al. Intrusion and extrusion of water in highly hydrophobic mesoporous materials: effect of the pore texture. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **241**, 265-272 (2004).
267. Aguado-Serrano, J., Rojas-Cervantes, M. L., Lopez-Peinado, A. J. & Gomez-Serrano, V. Silica/C composites prepared by the sol-gel method. Influence of the synthesis parameters on textural characteristics. *Microporous and Mesoporous Materials* **74**, 111-119 (2004).
268. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. & Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **41**, 207-219 (1998).
269. Srinivasakannan, C. & Zailani Abu Bakar, M. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. *Biomass and Bioenergy* **27**, 89-96 (2004).

270. <http://www.activatedcarbon.com>. Adsorption properties. (acedido em 2005).
271. Porcheron, F. & Monson, P. A. Modeling mercury porosimetry using statistical mechanics. *Langmuir* **20**, 6482-6489 (2004).
272. Estevinho, B. *Tecnologias alternativas para remoção de clorofenóis em matrizes aquosas*. Mestrado Engenharia Química, Universidade de Engenharia da Universidade do Porto, (2005).
273. Bras, I., Lemos, L., Alves, A. & Pereira, M. F. R. Sorption of pentachlorophenol on pine bark. *Chemosphere* **60**, 1095-1102 (2005).
274. Corro-Hernandez, G., Elizalde-Gonzalez, M. P. & Davila-Jimenez, M. M. Characterization and adsorption properties of powders prepared from cactus pulp. *Journal of Materials Science* **38**, 1339-1346 (2003).
275. Gil, L. Cork powder waste: an overview. *Biomass and Bioenergy* **13**, 59-61 (1997).
276. Gomes, C., Fernandes, A. C. & Dealmeida, B. D. The Surface-Tension of Cork from Contact-Angle Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* **156**, 195-201 (1993).
277. Nevers, N. d. *Fluid mechanics for chemical engineers* (McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1991).
278. Sousa, S. R., Moradas-Ferreira, P., Saramago, B., Melo, L. V. & Barbosa, M. A. Human serum albumin adsorption on TiO<sub>2</sub> from single protein solutions and from plasma. *Langmuir* **20**, 9745-9754 (2004).
279. Correia, N. T., Ramos, J. J. M., Saramago, B. J. V. & Calado, J. C. G. Estimation of the surface tension of a solid: Application to a liquid crystalline polymer. *Journal of Colloid and Interface Science* **189**, 361-369 (1997).
280. Serro, A. P. V., Fernandes, A. C. & Saramago, B. D. V. Dynamic interfacial behaviour of bovine serum albumin solutions on titanium surfaces. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **125**, 209-219 (1997).
281. Good, R. J. Contact-Angle, Wetting, and Adhesion - a Critical-Review. *Journal of Adhesion Science and Technology* **6**, 1269-1302 (1992).
282. Serro, A. P., Fernandes, A. C., Saramago, B. & Fernandes, M. H. V. In vitro mineralization of a glass-ceramic of the MgO-3CaO center dot P2O-SiO<sub>2</sub> system: Wettability studies. *Journal of Biomedical Materials Research* **61**, 99-108 (2002).
283. Correia, N. T., Ramos, J. J. M., Adao, M. & Saramago, B. J. V. Temperature dependence of the surface behaviour of a side-chain liquid crystalline polymer probed

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- by contact angle measurements. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **300**, 45-64 (1997).
284. Cordeiro, N., Neto, C. P., Gandini, A. & Belgacem, M. N. Characterization of the Cork Surface by Inverse Gas-Chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science* **174**, 246-249 (1995).
285. Seong, J. W. et al. Effects of ion bombardment with reactive gas environment on adhesion of Au films to Parylene C film. *Thin Solid Films* **476**, 386-390 (2005).
286. Okamatsu, T., Yasuda, Y. & Ochi, M. Thermodynamic work of adhesion and peel adhesion energy of dimethoxysilyl-terminated polypropylene oxide/epoxy resin system jointed with polymeric substrates. *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 1920-1930 (2001).
287. Cordeiro, N., Aurenty, P., Belgacem, M. N., Gandini, A. & Neto, C. P. Surface properties of suberin. *Journal of Colloid and Interface Science* **187**, 498-508 (1997).
288. Zhou, J. L. & Rowland, S. J. Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters. *Water Research* **31**, 1708-1718 (1997).
289. Fushiwaki, Y. & Urano, K. Adsorption of pesticides and their biodegraded products on clay minerals and soils. *Journal of Health Science* **47**, 429-432 (2001).
290. Gan, J., Lee, S. J., Liu, W. P., Haver, D. L. & Kabashima, J. Distribution and persistence of pyrethroids in runoff sediments. *Journal of Environmental Quality* **34**, 836-841 (2005).
291. Tan, K. H. *Soil sampling, preparation, and analysis* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996).
292. Fengel, D. & Wegener, G. *Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions* (Walter de Gruyter, Berlin, 1989).
293. Nóbrega, F., Vidal, R., Sousa, C., Sousa, R. & Sardinha, R. Estudos moleculares no sobreiro, *Quercus suber* L.. Detecção de proteínas associadas com a suberina. *Silva Lusitana* **8**, 135-148 (2000).
294. Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C. & Gandini, A. Cork suberin as a new source of chemicals.: 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules* **22**, 71-80 (1998).

295. Duran-Valle, C. J., Gomez-Corzo, M., Pastor-Villegas, J. & Gomez-Serrano, V. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **73**, 59-67 (2005).
296. Machnikowski, J., Grzyb, B., Machnikowska, H. & Weber, J. V. Surface chemistry of porous carbons from N-polymers and their blends with pitch. *Microporous and Mesoporous Materials* **82**, 113-120 (2005).
297. Gil, L. M. A química da cortiça: ponto da situação. *Química* **50**, 20-24 (1993).
298. Lopes, M. H. et al. Variability of cork from Portuguese *Quercus suber* studied by solid-state C-13-NMR and FTIR spectroscopies. *Biopolymers* **62**, 268-277 (2001).
299. Kosmulski, M. & Saneluta, C. Point of zero charge/ isoelectric point of exotic oxides: TiO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science* **280**, 544-545 (2004).
300. House, W. A. & Ou, Z. Q. Determination of Pesticides on Suspended-Solids and Sediments - Investigations on the Handling and Separation. *Chemosphere* **24**, 819-832 (1992).
301. Castro, J., Sanchez-Brunete, C. & Tadeo, J. L. Multiresidue analysis of insecticides in soil by gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **918**, 371-380 (2001).
302. *Quality control procedures for pesticides residue analysis*. (ed. SANCO/3103/2000) (European Commission, Brussels, 1999).
303. Cuadros-Rodriguez, L. et al. Assessment of uncertainty in pesticide multiresidue analytical methods: main sources and estimation. *Analytica Chimica Acta* **454**, 297-314 (2002).
304. Senseman, S. A., Lavy, T. L., Mattice, J. D. & Gbur, E. E. Influence of Dissolved Humic-Acid and Ca-Montmorillinite Clay on Pesticide Extraction Efficiency from Water Using Solid-Phase Extraction Disks. *Environmental Science & Technology* **29**, 2647-2653 (1995).
305. Aguilar, C., Ferrer, I., Borrull, F., Marce, R. M. & Barcelo, D. Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction liquid chromatography diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **386**, 237-248 (1999).
306. Almeida, S. D. R. *Estudos de pesticidas da barrinha de Esmoriz/ Lagoa de Paramos. Desenvolvimento do método de extracção de triazinas em fase sólida e identificação*

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por diodo array*. Tese de Mestrado Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar, Universidade do Porto, (1998).
307. Albanis, T. A. & Hela, D. G. Multi-Residue Pesticide Analysis in Environmental Water Samples Using Solid-Phase Extraction Discs and Gas-Chromatography with Flame Thermionic and Mass-Selective Detection. *Journal of Chromatography A* **707**, 283-292 (1995).
308. Barcelo, D. & Hennion, M. C. Sampling of polar pesticides from water matrices. *Analytica Chimica Acta* **338**, 3-18 (1997).
309. C18 disks extraction applied to the determination of synthetic pyrethroids in tap and well waters Domingues, V., Oliveira, A., Alves, A. & Delerue-Matos, C. in *International Water Conference* (eds. Morais, C. et al.) 403-409 (Porto, 2001).
310. Martin-Esteban, A., Fernandez, P., Camara, C., Kramer, G. N. & Maier, E. A. Preparation, homogeneity and stability of polar pesticides in freeze-dried water interlaboratory exercise. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **67**, 125-141 (1997).
311. *EPA Method 527. Determination of selected pesticides and flame retardants in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)* (ed. water, U. E. O. o. g. a. d.) (Cincinnati, 2005).
312. Zhou, J. L., Rowland, S. J., Mantoura, R. F. C. & Lane, M. C. G. Desorption of tefluthrin insecticide from soil in simulated rainfall runoff systems - Kinetic studies and modelling. *Water Research* **31**, 75-84 (1997).
313. Oudou, H. C. & Hansen, H. C. B. Sorption of lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate to quartz, corundum, kaolinite and montmorillonite. *Chemosphere* **49**, 1285-1294 (2002).
314. Tsai, W. T. et al. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Chemosphere* **45**, 51-58 (2001).
315. Flores-Céspedes, F. et al. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *Journal of Environmental Quality* **31**, 880-888 (2002).
316. Crisanto, T., Sanchezcamazano, M., Arienzo, M. & Sanchezmartin, M. J. Adsorption and Mobility of Metolachlor in Surface Horizons of Soils with Low Organic-Matter Content. *Science of the Total Environment* **166**, 69-76 (1995).

317. Hocine, O., Boufatit, A. & Khouider, A. Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants. *Desalination* **167**, 141-145 (2004).
318. Ayranci, E. & Hoda, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere* **60**, 1600-1607 (2005).
319. Bembnowska, A., Pelech, R. & Milchert, E. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* **265**, 276-282 (2003).
320. Kumar, K. V. & Sivanesan, S. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* **123**, 288-292 (2005).
321. Nouri, S. & Haghseresht, F. Estimation of adsorption capacity for dissociating and non dissociating aromatic compounds on activated carbon with different models. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **11**, 77-86 (2005).
322. Schueller, B. & Yang, R. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 4912-4918 (2001).
323. Ma, L., Southwick, L. M., Willis, G. H. & Selim, H. M. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption desorption by a Sharkey soil. *Weed Science* **41**, 627-633 (1993).
324. Cox, L., Koskinen, W. C. & Yen, P. Y. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**, 1468-1472 (1997).
325. Ding, G. W., Novak, J. M., Herbert, S. & Xing, B. S. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere* **48**, 897-904 (2002).
326. Huang, W. L. & Weber, W. J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments .10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environmental Science & Technology* **31**, 2562-2569 (1997).
327. Leboeuf, E. J. & Weber, W. J. Macromolecular characteristics of natural organic matter. 2. Sorption and desorption behavior. *Environmental Science & Technology* **34**, 3632-3640 (2000).
328. Domingues, V., Alves, A., Cabral, M. & Delerue-Matos, C. Sorption behaviour of bifenthrin on cork. *Journal of Chromatography A* **1069**, 127-132 (2005).
329. Carrizosa, M. J., Koskinen, W. C., Hermosin, M. C. & Cornejo, J. Dicamba adsorption-desorption on organoclays. *Applied Clay Science* **18**, 223-231 (2001).

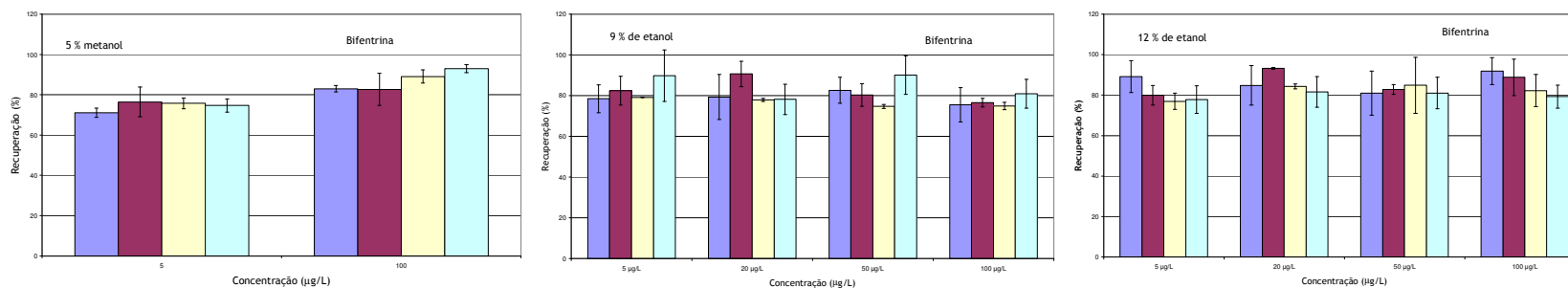
## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

330. Weber, W. J., Huang, W. L. & Yu, H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments - 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* **31**, 149-165 (1998).
331. Giles, C. H., Macewan, T. H., Nakhwa, S. N. & Smith, D. Studies in Adsorption .11. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993 (1960).
332. Senesi, N. et al. Adsorption of pesticides by humic acids from organic amendments and soils. *Humic substances and chemical contaminants*, 129-153 (2001).
333. Ramalho, E. *Adsorção multicomponente de fenóis*. PhD Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, (1993).
334. Cano, T., Offringa, N. D. & Willson, R. C. Competitive ion-exchange adsorption of proteins: Competitive isotherms with controlled competitor concentration. *Journal of Chromatography A* **1079**, 116-126 (2005).
335. Gritti, F. & Guiochon, G. Accuracy and precision of adsorption isotherm parameters measured by dynamic HPLC methods. *Journal of Chromatography A* **1043**, 159-170 (2004).
336. Bayard, R., Barna, L., Mahjoub, B. & Gourdon, R. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* **46**, 61-80 (2000).
337. Czinkota, I., Foldenyi, R., Lengyel, Z. & Marton, A. Adsorption of propisochlor on soils and soil components equation for multi-step isotherms. *Chemosphere* **48**, 725-731 (2002).
338. Netpradit, S., Thiravetyan, P. & Towprayoon, S. Evaluation of metal hydroxide sludge from reactive dye adsorption in a fixed-bed column system. *Water Research* **38**, 71-78 (2004).
339. Low, K. S., Lee, C. K. & Ng, A. Y. Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls. *Bioresource Technology* **68**, 205-208 (1999).
340. Degradation of hydrophobic ester pesticides and toxins Russell, R. J., Heidari, R., Devonshire, A., Dorrian, S. J. & Oakeshott, J. G. (CSIRO Entomology, 2002).
341. Sutherland, T. D. et al. Enzymatic bioremediation: From enzyme discovery to applications. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology* **31**, 817-821 (2004).

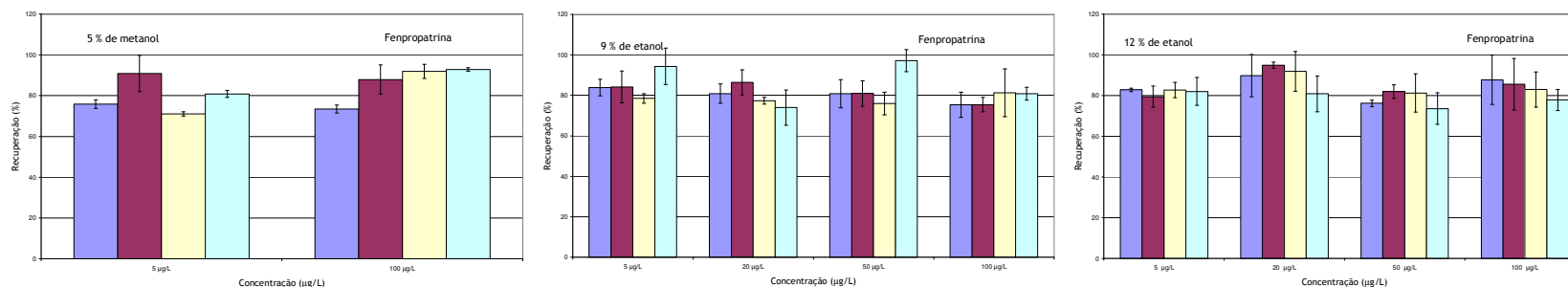


ANEXO

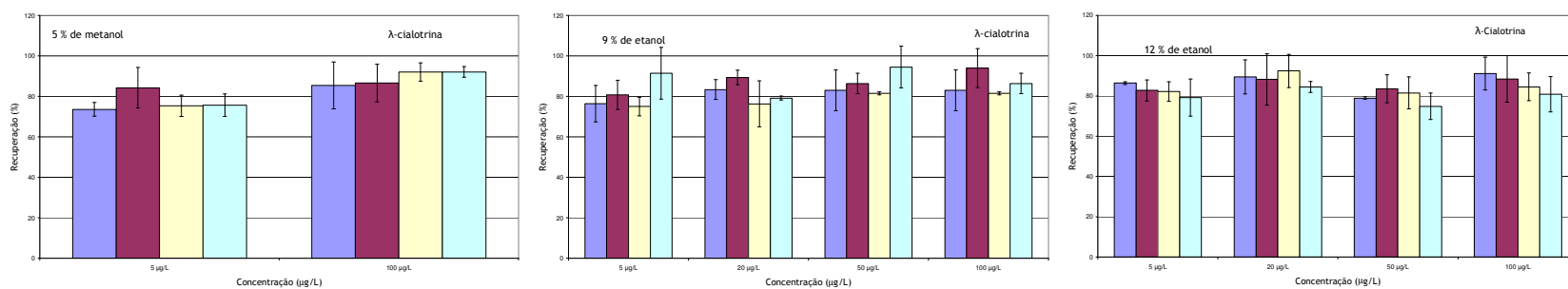
**ANEXO**



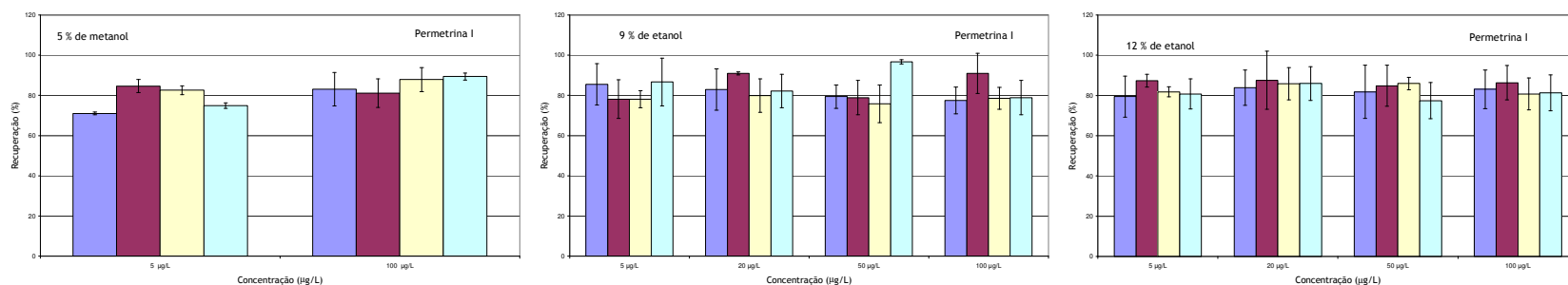
**Figura A.1** Recuperações da bifentrina em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



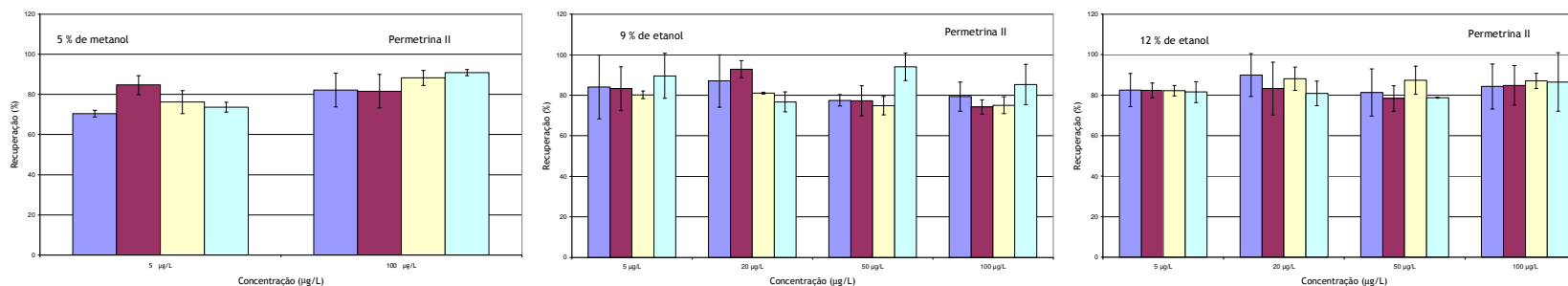
**Figura A.2** Recuperações da fenpropatrina em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



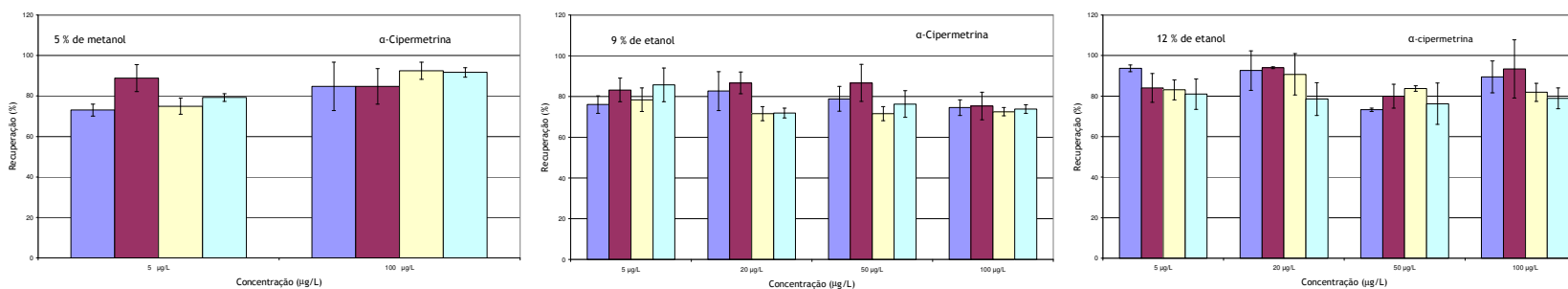
**Figura A.3** Recuperações da  $\lambda$ -cicalotrina em função de duas concentrações 5  $\mu\text{g/L}$  e 100  $\mu\text{g/L}$  com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



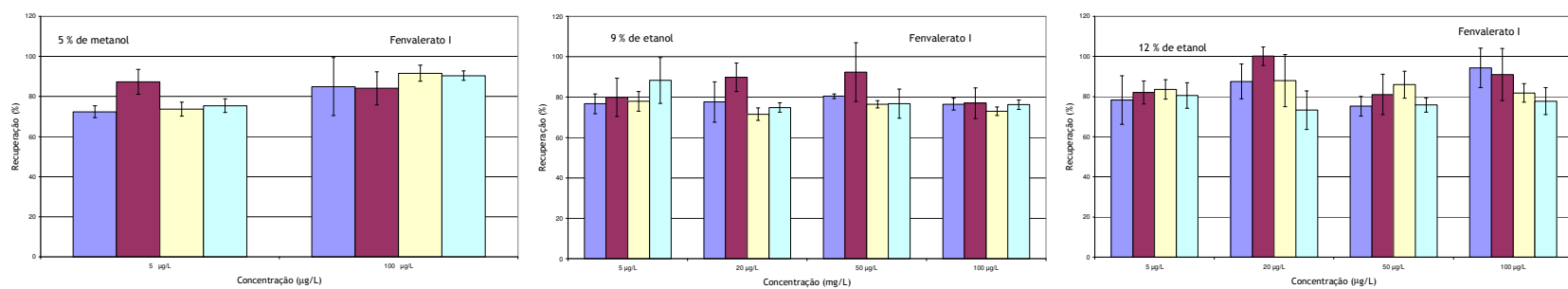
**Figura A.4** Recuperações da permemetrina I em função de duas concentrações 5  $\mu\text{g/L}$  e 100  $\mu\text{g/L}$  com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



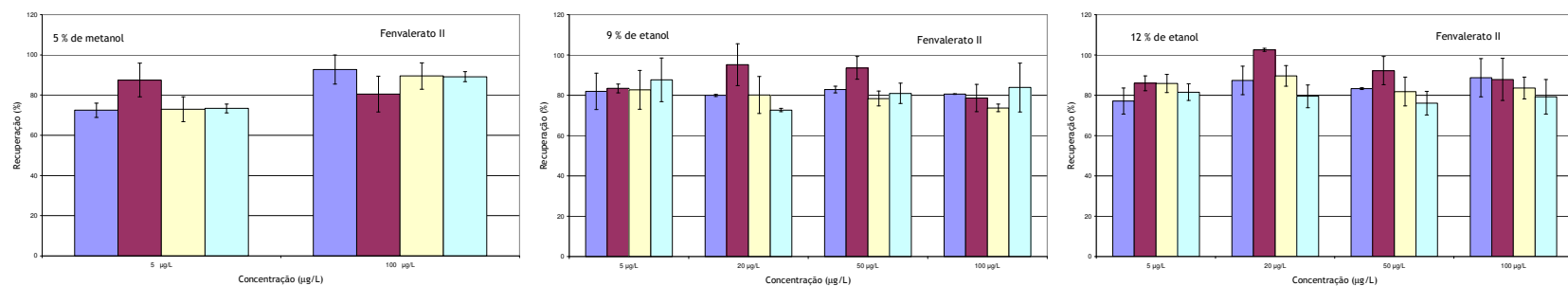
**Figura A.5** Recuperações da permetrina II em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



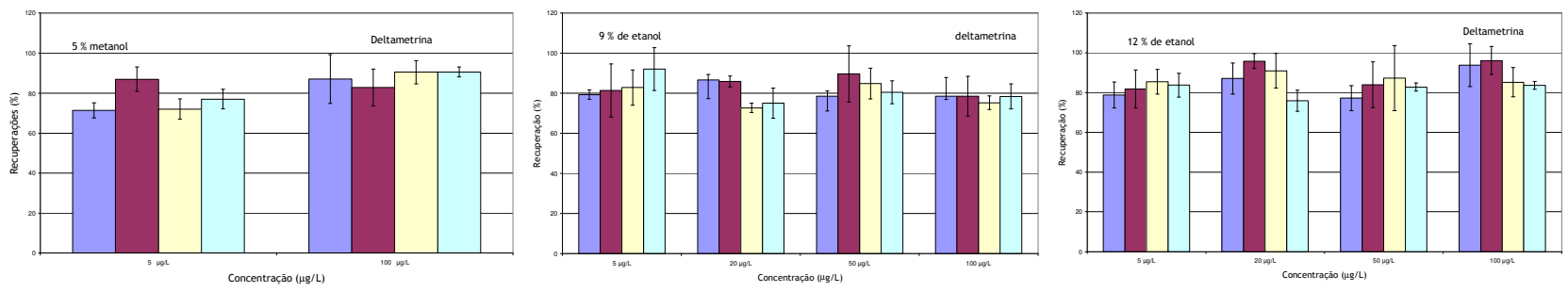
**Figura A.6** Recuperações da α-cipermetrina em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



**Figura A.8** Recuperações da fenvalerato I em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



**Figura A.9** Recuperações da fenvalerato II em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.



**Figura A.10** Recuperações da deltametrina em função de duas concentrações 5 µg/L e 100 µg/L com avaliação da recuperação até quatro utilizações de cada disco: 1ª utilização (■), 2ª utilização (■), 3ª utilização (■) e 4ª utilização (■). Soluções com 5 % de metanol a), soluções com 9 % de etanol e soluções com 12 % de etanol.

**Tabela A.1** Resultados obtidos com a aplicação de ANOVA com os valores de recuperação dos piretróides em estudo, na reutilização dos discos até quatro vezes, em soluções hidroalcoólicas a 12 %.

	Concentrações $F_{\text{tabelado}} = 3.23887$	Número de utilizações $F_{\text{tabelado}} = 3.25887$	Interacção $F_{\text{tabelado}} = 2.53767$
Bifentrina	0.63724	3.29791	0.53756
Fenpropatrina	3.15601	1.05481	0.19322
$\lambda$ -Cialotrina	1.65437	1.12049	0.26382
Permetrina I	1.11731	1.38691	0.07837
Permetrina II	0.43168	0.39926	0.39017
$\alpha$ -Cipermetrina	1.91251	1.12239	0.50306
Fenvalerato I	1.35833	1.71515	0.75204
Fenvalerato II	1.25786	2.95881	0.48028
Deltametrina	1.4754	0.65742	0.52927

**Tabela A.2** Resultados obtidos com a aplicação de ANOVA com os valores de recuperação dos piretróides em estudo, na reutilização dos discos até quatro vezes, em águas às quais foi adicionado 5 % de metanol.

	Concentrações $F_{\text{tabelado}} = 5,317645$	Número de utilizações $F_{\text{tabelado}} = 4,06618$	Interacção $F_{\text{tabelado}} = 4,06618$
Bifentrina	31,80102	1,184263	1,259987
Fenpropatrina	2,200754	3,717642	1,82672
$\lambda$ -Cialotrina	11,97212	0,542782	0,13345
Permetrina I	8,119101	3,043242	3,270042
Permetrina II	29,01526	3,269477	6,596706
$\alpha$ -Cipermetrina	8,152981	1,188543	1,7702046
Fenvalerato I	22,40098	0,29549	4,182763
Fenvalerato II	16,06374	0,23774	4,526368
Deltametrina	23,75747	1,12194	4,733075