

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Tratamento de águas contendo clorfenvinfos por oxidação com reagente de Fenton

Tese de Mestrado

de

Cátia Sofia Feliz Oliveira

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado na

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Orientadores: Professor Doutor Luís Miguel Palma Madeira

Professora Doutora Maria Arminda Costa Alves



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

Agradeço à Professora Arminda Alves e ao Professor Luís Madeira pela oportunidade que me deram de desenvolver este trabalho, e por todo o apoio que me deram ao longo da elaboração do trabalho desenvolvido, bem como na elaboração da tese.

Agradeço à Mónica, com quem trabalhei em oxidação química e me apoiou sempre que necessitei.

Agradeço também a todas as pessoas que me apoiaram ao longo do meu trabalho, bem como a motivação que me deram, o Hugo, a Fátima, o Sr.Serafim, o Zé Luís, a Raquel, a Rita, a Vera, o José Avelino e o Leandro.

Agradeço também aos grandes amigos que conheci enquanto aluna da FEUP, a Catarina e o Ilídio, por todo o apoio e boa disposição.

Tenho também que agradecer ao LEPAE pelo espaço e meios cedidos para a realização deste trabalho.

Por último, mas nem por isso o menor dos agradecimentos, aos meus Pais e Manas, por todo o seu amor, carinho, dedicação, por toda a paciência e apoio que me deram e continuam a dar.

Resumo

Este trabalho está integrado num projecto Europeu, denominado *Secureau - Security and decontamination of drinking water distribution systems following a deliberate contamination*, cujos objectivos são o estabelecimento de uma resposta apropriada para o restabelecimento da qualidade de águas de abastecimento, após uma contaminação deliberada. Neste projecto são estudados alguns compostos modelo, entre os quais se encontra o clorfenvinfos, um pesticida organofosforado capaz de desencadear mecanismos de toxicidade nos seres humanos, semelhante aos gases de nervos, se estiver presente em elevadas concentrações. O desenvolvimento deste trabalho teve dois objectivos, sendo o primeiro a implementação e validação de uma metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta, para a análise do pesticida em águas com elevadas concentrações e após o tratamento por oxidação. O segundo objectivo consistiu na avaliação da capacidade do tratamento de águas contaminadas com clorfenvinfos, utilizando o processo de oxidação química com reagente de Fenton.

Relativamente à validação do método analítico, obteve-se uma gama de linearidade de 1,0 mg/L a 100 mg/L e um limite de detecção de 0,61 mg/L. Quanto ao estudo da precisão, avaliada pelo coeficiente de variação obtido em medições repetidas (CV%) e da exactidão (avaliada pela percentagem de recuperação usando o método das adições de padrão - %R), obteve-se um CV% médio de 13,3% e uma %R média de 85% na gama de concentrações estudada. Com base na metodologia Eurachem de avaliação da incerteza, tendo como base os resultados dos parâmetros de validação do método, a incerteza global associada aos resultados, decresceu de 44% até 9% quando a concentração aumenta desde o limite de detecção até 100 mg/L.

No que diz respeito à degradação, analisaram-se as histórias de concentração do pesticida em reactor fechado bem como o grau de mineralização atingido (remoção de TOC- Carbono Orgânico Total) para uma vasta gama de condições operatórias. Efectuou-se um estudo paramétrico detalhado com vista a analisar o efeito das concentrações iniciais de oxidante (H_2O_2), de catalisador (Fe^{2+}), da temperatura e do pH inicial do meio, concluindo-se que a temperatura afecta de forma bastante significativa a degradação do composto. De facto, na gama de 10 a 70 °C, o tempo para degradação completa do pesticida passou de mais de 180 para apenas 5 minutos. Na mesma gama de temperaturas, o grau de mineralização após 3 horas aumentou de cerca de 5% para cerca de 35%. O efeito dos outros parâmetros não é tão significativo, e dependendo do seu valor podem afectar positiva ou negativamente a resposta.

Palavras Chave (Tema): Clorfenvinfos, Reagente de Fenton, Oxidação química, cromatografia, HPLC UV-vis

Abstract

This work is part of an European project called Secureau - *Security and decontamination of drinking water distribution systems following a deliberate contamination*, which objectives are to establish an appropriate response to restore the quality of water supply after a deliberate contamination. In this project some model compounds are studied, among which is the chlorfenvinpos, an organophosphate insecticide, capable of triggering mechanisms of toxicity in humans, similar to nerve gas, if present in high concentrations. The development of this work had two objectives, being the first the implementation and validation of an analytical method using high performance liquid chromatography with ultraviolet detection for the analysis of the pesticide in waters with high concentrations and after treatment by oxidation with Fenton's reagent. The second objective was to assess the capacity of water treatment with chlorfenvinpos using the process of chemical oxidation with Fenton's reagent.

For the validation of the analytical method it was obtained a range of linearity from 1,0 mg/L to 100 mg/L and the detection limit of 0,61 mg/L. Concerning the study of precision, measured by the coefficient of variation obtained in repeated measurements (CV%) and accuracy (assessed by the percentage of recovery using the method of standard addition - R%) an average CV% of 13,3% and a R% average of 85% was obtained, in the studied concentration range. Based on the Eurachem methodology for the evaluation of uncertainty, based on the results of the validation parameters of the method, the global uncertainty, decreased from 44% to 9% when the concentration increases from the detection limit up to 100 mg/L.

Concerning degradation, it were analyzed the pesticide concentration histories in the reactor and the degree of mineralization achieved (removal of TOC-Total Organic Carbon) for a wide range of operating conditions. A detailed parametric study was done to analyze the effect of the initial concentrations of oxidant (H_2O_2) and catalyst (Fe^{2+}), temperature and initial pH, concluding that temperature significantly affects the degradation of the compound. In fact, in the range from 10 up to 70 °C, the time for complete degradation of the pesticide increased from over 180 to only 5 minutes. In the same temperature range the mineralization degree after 3 hours increased from around 5% to ca. 35%. The effect of other parameters isn't so significant, and depending on his value they can affect positive or negatively the response.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	2
1.3	Organização da Tese	2
2	Estado da Arte	3
2.1	Caracterização do Clorfeninfos	3
2.2	Métodos de análise de clorfeninfos em águas.....	4
2.3	Processos de Oxidação Avançados (AOP's).....	5
3	Material e Métodos	13
3.1	Reagentes	13
3.2	Equipamento.....	13
3.3	Preparação de padrões	14
3.4	Análise por HPLC UV.....	14
3.5	Avaliação da sorção do CFVP aos filtros	15
3.6	Estudo da estabilidade do CFVP à luz e a diferentes temperaturas.....	15
3.7	Estudo das interferências do CFVP com as espécies usadas nos ensaios com reagente de Fenton	15
3.8	Ensaio de oxidação por Fenton	16
4	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	19
4.1	Desenvolvimento do método de análise de CFVP por HPLC-UV.....	19
4.1.1	Validação do método analítico	20
4.1.2	Avaliação da precisão	25
4.1.3	Exactidão	26
4.1.4	Avaliação da incerteza	28
4.2	Estudo da sorção do CFVP aos filtros.....	30
4.3	Estudo da estabilidade do CFVP.....	31
4.3.1	Estudo da estabilidade à luz	31

4.3.2	Estudo da estabilidade a diferentes temperaturas	31
4.4	Estudo das interferências do CFVP com as espécies usadas no reagente de Fenton	32
4.5	Ensaio de oxidação por Fenton	34
4.5.1	Seleção da quantidade de Na_2SO_3 usada para parar a reação	34
4.5.2	Estudo da influência da concentração de H_2O_2 na degradação do CFVP	35
4.5.3	Estudo da influência da concentração de Fe^{2+} na degradação do CFVP	38
4.5.4	Estudo da influência da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ na degradação do CFVP	40
4.5.5	Estudo da influência do pH inicial na degradação do CFVP	42
4.5.6	Estudo da influência da temperatura na degradação do CFVP	43
5	Conclusões	46
6	Avaliação do trabalho realizado.....	47
6.1	Objectivos Realizados.....	47
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	47
7	Referências	49

Lista de Figuras

Figura 1- Evolução do TOC e da concentração de CFVP, normalizadas pelas condições iniciais, ao longo da reacção por foto-Fenton.	7
Figura 2- Comparação da evolução do TOC e da concentração de CFVP, normalizadas pelas condições iniciais, ao longo da reacção de degradação por foto-Fenton e com TiO_2	8
Figura 3- Concentração dos pesticidas em estudo durante o processo de ozonização.	9
Figura 4- Avaliação da extensão da degradação (E.D.) de uma mistura de pesticidas, mediante diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio e de ferro (II), para processo Fenton e foto-Fenton.	10
Figura 5- Instalação utilizada ao longo do estudo da degradação do CFVP.	17
Figura 6- Cromatograma para um padrão de CFVP 10 mg/L.	19
Figura 7- Cromatograma de uma amostra de CFVP, a pH 3,0, com concentração inicial 100 mg/L.	19
Figura 8- Cromatograma de uma amostra de CFVP após 5 minutos de reacção de Fenton.	20
Figura 9- Cromatograma de uma amostra de CFVP após 180 minutos de reacção de Fenton.	20
Figura 10- Curva de calibração obtida por injeccção directa de padrões de CFVP.	22
Figura 11- Variação da incerteza global com a variação da concentração dos padrões.	30
Figura 12- Variação da área do pico do CFVP com a variação da concentração de Fe^{2+}	32
Figura 13- Variação da área do pico do CFVP com a variação da concentração de H_2O_2	32
Figura 14- Variação da área do pico do CFVP com a variação da concentração de Na_2SO_3	33
Figura 15- Variação da área do pico do CFVP com a variação simultânea da concentração de H_2O_2 e de Na_2SO_3	33
Figura 16- Efeito da quantidade de Na_2SO_3 na paragem da reacção.	35
Figura 17- Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do CFVP.	36
Figura 18- Efeito da concentração de H_2O_2 na mineralização do CFVP.	37
Figura 19- Evolução do pH, ao longo do tempo, para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2	38
Figura 20- Efeito da concentração de $Fe(II)$ na degradação do CFVP.	39
Figura 21- Evolução do pH, ao longo do tempo, para diferentes concentrações iniciais de Fe^{2+}	40
Figura 22- Efeito da razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (molar) na degradação do CFVP.	41
Figura 23- Efeito do pH na degradação do CFVP.	42
Figura 24- Efeito da temperatura na degradação do CFVP.	43
Figura 25- Evolução do pH, ao longo do tempo, para diferentes temperaturas iniciais.	44
Figura 26- Mineralização ao longo do tempo para diferentes temperaturas.	45

Lista de Tabelas

Tabela 1- Características físicas e químicas do CFVP.....	3
Tabela 2- Classificação dos processos de oxidação avançada segundo o sistema catalítico.	6
Tabela 3- Condições operatórias utilizadas no estudo da degradação do CFVP pelos processos foto-Fenton e TiO_2/H_2O_2	7
Tabela 4- Condições operatórias utilizadas no tratamento de águas contaminadas com pesticidas por ozonização.	9
Tabela 5- Condições operatórias utilizadas no estudo da degradação do CFVP pelos processos de foto-Fenton e H_2O_2/UV	10
Tabela 6- Concentrações das espécies usadas nos ensaios efectuados para estudo das interferências com a resposta instrumental.	16
Tabela 7- Valores de concentração e área obtidas para injeção directa de padrões de CFVP.	21
Tabela 8- Dados de linearidade da curva de calibração.	22
Tabela 9- Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos para a curva de calibração.	25
Tabela 10- Valores de área obtidos para a injeção do mesmo padrão (de 10 mg/L) no mesmo dia, para o cálculo da repetibilidade.	26
Tabela 11- Determinação da precisão intermédia, usando um padrão de CFVP com 10 mg/L.	26
Tabela 12- Cálculo da recuperação média para a injeção de cada amostra pelo método das adições padrão.	27
Tabela 13- Cálculo da incerteza global e incertezas associadas à incerteza global.	29
Tabela 14- Percentagem de variação da área de pico para a análise diária do CFVP exposto à luz e temperatura ambiente.	31
Tabela 15- Condições experimentais utilizadas para estudar o comportamento da degradação do CFVP mediante a variação da concentração de Peróxido de Hidrogénio.	35
Tabela 16- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação da concentração de Ferro (II).	38
Tabela 17- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação da razão molar H_2O_2/Fe^{2+}	40
Tabela 18- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação do pH.	42
Tabela 19- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação da temperatura.	43
Tabela 20- Cálculo da incerteza associada à preparação dos padrões.	51
Tabela 21- Percentagem de retenção do CFVP pelos filtros testados.	52
Tabela 22- Valor da razão entre a área obtida para cada ensaio e a área do padrão de controlo.	52
Tabela 23- Área e variação em área correspondente a cada amostra referida na secção 4.4.	53

Notação e Glossário

a	Declive da curva de calibração	L/mg
b	Ordenada na origem da curva de calibração	
C_i	Concentração dos padrões	mg/L
ΔC_i	Erro associado à preparação dos padrões	mg/L
DsP	Desvio-padrão dos ensaios de precisão	
DsP_R	Desvio-padrão dos ensaios de recuperação	
E_0	Potencial de oxidação	V
m	Número de determinações	
$m_{esperada}$	Valor da massa esperada para os ensaios de recuperação	mg
m_{obtida}	Valor da massa obtida para os ensaios de recuperação	mg
med	Área média nos ensaios de precisão	
n	Número de pontos da recta de calibração	
R^2	Coefficiente de correlação	
R	Recuperação	
s_a	Desvio-padrão associado ao declive	L/mg
s_b	Desvio-padrão associado à ordenada na origem	
$s_{y/x}$	Desvio-padrão da linearidade de y sobre x	
T	Temperatura	°C
TC	Teor em carbono total	mg C/L
TOC	Teor em carbono orgânico total	mg C/L
U_{global}	Incerteza global	
u_e	Incerteza associada aos ensaios de exactidão	
u_p	Incerteza associada aos ensaios de precisão	
u_{pp}	Incerteza associada à preparação dos padrões	
$u_{recuperação}$	Incerteza associada aos ensaios de recuperação	
u_{x0}	Incerteza associada à recta de calibração	
x_i	Valor da concentração de cada padrão	mg/L
x_{LD}	Límite de detecção	mg/L
x_{LQ}	Límite de quantificação	mg/L
y_{LD}	Área correspondente ao limite de detecção	
y_{LQ}	Área correspondente ao limite de quantificação	
y_{mg}	Área média	
y_i	Área correspondente a cada padrão	
y_m	Área média dos padrões	

y_0 Área de cada ensaio

Lista de Siglas

AOP	Advanced Oxidation Processes Processos de Oxidação Avançados
CFVP	Clorfenvinfos
CV	Coeficiente de Variação
ED	Extensão da Degradação
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Chromatography Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa
HPLC UV-VIS	High Performance Liquid Chromatography- Ultraviolet Visible Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência- Ultravioleta Visível
MRC	Material de Referência Certificado
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RT	Retention Time Tempo de Retenção
TC	Total Carbon Carbono Total
TOC	Total Organic Carbon Carbono Orgânico Total

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O uso indiscriminado de pesticidas é considerado prejudicial ao desenvolvimento sustentável do planeta, devido à sua natureza tóxica e persistência na água. Estes compostos provocam a contaminação dos lençóis de água, devido à inexistência de sistemas de tratamento de águas capazes de os eliminar.

Tendo em conta os riscos inerentes à existência de pesticidas dissolvidos na água, a União Europeia (UE) estabeleceu uma directiva que estipula as concentrações máximas de pesticidas permitidos na água potável, segundo a qual a concentração de um pesticida na água é, no máximo, de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de todos os pesticidas contidos na água (directiva 98/83/EC) (Acero *et al*, 2008). Para além disso, foi também estipulada uma directiva (2000/60/EC) que identifica 33 substâncias como sendo prioritárias por apresentarem uma elevada toxicidade e persistência no meio ambiente. Esta directiva inclui vários pesticidas, entre os quais se encontra o clorfenvinfos (CFVP), a atrazina, o diurão e o pentaclorofenol, os quais são de fácil transporte no meio ambiente e representam graves ameaças para a vida aquática e saúde humana (Sanches *et al*, 2010).

Atendendo à problemática da contaminação do meio ambiente pelos pesticidas, e tendo em conta o projecto europeu Secureau (www.secureau.eu), em que este trabalho se encontra enquadrado e que visa o desenvolvimento de métodos capazes de responder à contaminação deliberada dos sistemas de abastecimento de águas, torna-se então necessário desenvolver metodologias capazes de detectar esses compostos nas águas, bem como desenvolver métodos de os degradar, desejavelmente convertendo-os em compostos mais simples e menos tóxicos para o meio ambiente.

Deste modo, neste trabalho procurou-se implementar uma técnica analítica para detecção e quantificação de um pesticida modelo (CFVP) bem como testar um método de degradação do mesmo por oxidação com reagente de Fenton, tendo como principais objectivos:

- Desenvolvimento e validação de um método analítico para a quantificação do CFVP por HPLC UV-VIS;
- Estudo das eventuais interferências dos reagentes utilizados no processo Fenton e de outras espécies na resposta instrumental do CFVP;

- Estudo paramétrico do método de oxidação por reagente de Fenton para a degradação do CFVP, ou seja, análise do efeito das principais variáveis operatórias na oxidação química.

1.2 Contributos do Trabalho

Este trabalho apresenta como aspecto inovador a avaliação da incerteza analítica utilizando a metodologia Eurachem (Ellison *et al.*, 2000) que se baseia nos parâmetros de validação do método e o desenvolvimento de um processo eficiente de degradação do CFVP, de modo a controlarem-se eventuais contaminações.

1.3 Organização da Tese

Na [Introdução](#) da tese é apresentado o enquadramento do trabalho e os motivos pelos quais se torna necessário desenvolver um método analítico para a quantificação do pesticida em estudo, bem como os motivos pelos quais se pretende implementar e estudar um método de oxidação para degradação do pesticida em causa.

No [Estado da Arte](#) é apresentada uma breve descrição do pesticida em estudo, bem como as suas principais características físicas e químicas, as suas aplicações e limites impostos por lei. Nesta secção são também descritos os métodos analíticos utilizados na quantificação do CFVP, bem como os métodos de oxidação já estudados para o pesticida em questão, e para pesticidas semelhantes.

Na secção [Material e Métodos](#) são apresentados os equipamentos, reagentes e procedimentos utilizados ao longo deste trabalho, quer na parte analítica, quer no que diz respeito aos ensaios de oxidação.

Na secção correspondente aos [Resultados e Discussão](#) encontra-se apresentado e discutido o procedimento de validação do método analítico, assim como a estimativa da incerteza global associada. Depois apresentam-se os estudos das interferências das espécies que participam na reacção de Fenton com a análise da resposta instrumental do CFVP, bem como do efeito das condições operatórias na eficiência do processo oxidativo, ilustrando os desempenhos alcançados e interpretando os resultados no estudo paramétrico efectuado.

Depois da secção das [Conclusões](#) encontra-se uma secção que visa as perspectivas de trabalho futuro.

2 Estado da Arte

Neste capítulo irá fazer-se uma introdução sobre o pesticida em estudo, onde se apresenta o CFVP e suas características físicas e químicas, bem como a sua problemática no meio ambiente.

De seguida apresentar-se-á uma breve revisão do estado da arte sobre os métodos analíticos mais usados, bem como da reacção de oxidação por reagente de Fenton para o pesticida em questão (e outros semelhantes).

2.1 Caracterização do Clorfenvinfos

O CFVP é um pesticida organofosforado usado na agricultura com função de insecticida. Este composto bloqueia a enzima acetilcolinesterase causando danos respiratórios e nervosos, levando à morte dos insectos. Quando em contacto com o ser humano, pode afectar vários órgãos, produzindo sintomas tais como aumento da salivação, mudanças na pressão sanguínea e batimento cardíaco, náuseas, diarreia, dores de cabeça, tremores, e em doses muito elevadas pode levar a paragens respiratórias, convulsões e até à morte ([ATSDR \(a\)](#)).

Na Tabela 1 encontram-se as principais características químicas e físicas do composto.

Tabela 1- Características físicas e químicas do CFVP ([Sigma Aldrich](#), [ATSDR \(b\)](#) e [Metcalf, 2005](#)).

Fórmula química	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	359,57
Massa volúmica ($g\ cm^{-3}$)	1,360
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)	145 (20-25°C)
Fórmula estrutural	
Nomenclatura IUPAC	Fosfato de <i>O,O</i> -dietil <i>O</i> -[2-Cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinilo]

A elevada solubilidade do CFVP em águas poderá constituir um factor positivo na selecção deste contaminante para actos de adição deliberada a reservatórios ou condutas de águas de abastecimento, colocando em risco a saúde pública. Por essa razão, este composto foi seleccionado pelo projecto europeu Secureau (www.secureau.eu) como modelo de estudo para avaliar os efeitos da contaminação deliberada de tóxicos a redes de abastecimento de água e estudar medidas de correcção.

Tendo em conta a directiva, já referida, que estipula as concentrações máximas de pesticidas permitidos na água potável (directiva 98/83/EC) e focando especial atenção nos efeitos devastadores deste pesticida organofosforado, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de o quantificar e eliminar das águas.

2.2 Métodos de análise de clorfenvinfos em águas

Os métodos mais utilizados para a análise de pesticidas em águas são os cromatográficos, pela possibilidade de separarem e detectarem a presença simultânea de vários compostos em quantidades vestigiais. Dos vários estudos pesquisados, alguns usam como método analítico a cromatografia gasosa (GC) associada a detectores específicos, como o detector de espectrometria de massa (MS - *Mass Spectrometry*), que apresenta a vantagem da identificação inequívoca do composto. No entanto existem outros métodos disponíveis, mais acessíveis em termos de equipamento e de menor complexidade de utilização, como é o caso do HPLC com detector UV (ATSDR, 19/02/10).

Maldonado *et al.* (2006) estudaram a degradação do CFVP monitorizando a quantidade de pesticida mineralizada através de medições do TOC (teor em carbono orgânico total) assim como a quantidade de composto degradada por cromatografia líquida de fase reversa com detector UV. A separação cromatográfica realizou-se numa coluna C-18 (5 μ m, 3 mm \times 150 mm), usando como eluente acetonitrilo:água (em modo de gradiente - 65:35 nos primeiros 12 minutos e 35:65 até aos 25 minutos), a um caudal de 0,5 mL/min.

Com o mesmo objectivo, Gromboni *et al.* (2007) recorreram à análise do carbono residual para a determinação do grau de degradação do CFVP.

Estudos de oxidação de CFVP por ozonização feitos por Acero *et al.* (2008) foram realizados num HPLC com detecção por díodos, usando uma coluna C18 (5 μ m, 150 \times 3,9 mm) e uma mistura de metanol:10⁻² M de ácido fosfórico, na proporção em volume de 68:32 e caudal 1 mL/min, e usando um comprimento de onda de 245 nm.

Klamerth *et al.* (2009) estudaram a decomposição do CFVP por foto-Fenton e utilizaram como método analítico a cromatografia líquida de fase reversa, usando como fase móvel

acetonitrilo:água:ácido fórmico 0,1% (usando modo gradiente linear - 15% de acetonitrilo a 100% em 15 minutos), a um caudal de 0,5 mL/min, com detector UV a um comprimento de onda de 240 nm, e com uma coluna C-18 (5 μ m, 3mm \times 150 mm).

Apesar do número reduzido de trabalhos envolvendo a análise de clorfenvinfos após degradação com reagente de Fenton, pode concluir-se que a metodologia por HPLC-UV se deverá revelar adequada à sua quantificação em soluções aquosas, embora em nenhum dos estudos tenha sido efectuada a avaliação das interações dos reagentes usados na oxidação química com a resposta instrumental, nem tenha sido feita uma avaliação exaustiva da incerteza analítica em função da concentração de clorfenvinfos em solução.

2.3 Processos de Oxidação Avançados (AOP's)

Presentemente, as tecnologias disponíveis para o tratamento de águas são diversas e podem dividir-se, de uma forma geral, em tratamento físico, biológico e químico. No âmbito deste trabalho presta-se especial atenção aos processos de tratamento de águas usando métodos químicos, especificamente por processos de oxidação química.

A oxidação química pode ser vista como um método de eliminação de compostos orgânicos “pesados” e tóxicos, pois desintegra as moléculas dos resíduos contidos na água em moléculas mais simples. No entanto, este tratamento não garante a biodegradabilidade dos compostos; ensaios de toxicidade costumam ser feitos posteriormente para garantir que não se formam compostos ainda mais tóxicos que os originais.

Os Processos de Oxidação Avançados (AOP's) aparecem como sendo uma tecnologia eficiente no tratamento de águas contaminadas, visto serem altamente eficientes na degradação de compostos tóxicos de difícil decomposição e até em baixas concentrações, para além de se apresentarem como tecnologias limpas. Estes processos são vistos como eficientes pois envolvem a geração de radicais hidroxilo (\cdot OH) - espécies muito oxidantes ($E_0=2,80$ V) (Klamerth *et al*, 2009) - que destroem a maioria das substâncias orgânicas presentes nas águas contaminadas de forma não selectiva.

Existem vários processos de oxidação química, podendo dividir-se em processos homogéneos e heterogéneos, sendo que os primeiros ocorrem numa só fase (geralmente em fase líquida), gerando-se os radicais hidroxilo a partir do peróxido de hidrogénio, do ozono, ou de outros oxidantes; os processos heterogéneos utilizam como catalisadores materiais sólidos, por exemplo metais de transição suportados numa matriz (zeólito, carvão activado, argila, etc.) ou semicondutores, tais como dióxido de titânio, óxido de zinco, entre outros. Na *Tabela 2* enumeram-se alguns destes processos, segundo o sistema catalítico (Faria e Castro, 2001).

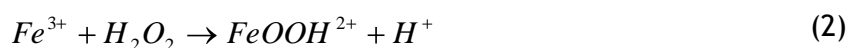
Tabela 2- Classificação dos processos de oxidação avançada segundo o sistema catalítico (Faria e Castro, 2001).

Processos de Oxidação Avançados	
Homogéneos	Heterogéneos
O ₃	Catalisador/UV/H ₂ O ₂
H ₂ O ₂ /UV	Catalisador/UV
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Outros envolvendo catalisadores suportados
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	

De entre os AOP's referidos, foca-se especial atenção, neste trabalho, à reacção de oxidação por reagente de Fenton. Segundo Pérez *et al.* (2002), este processo de oxidação pode, resumidamente, ser descrito pelas reacções químicas (1) a (4), as quais deverão ocorrer em meio ácido. Primeiramente os radicais hidroxilo são produzidos pela reacção entre o peróxido de hidrogénio e os sais de Ferro (II):



Uma vez que o Fe(II) actua como catalisador, este não é consumido ao longo da reacção. A regeneração do Fe(II) é descrita pelas seguintes reacções:



De seguida apresentam-se alguns estudos feitos para a degradação do CFVP, bem como de outros pesticidas, usando processos de oxidação avançados, e em particular baseados no processo Fenton/foto-Fenton. Este último, e de uma forma simplificada, diz respeito à geração adicional de radicais por acção de radiação.

Hincapié *et al.*, (2005) estudaram a degradação de várias substâncias prioritárias presentes na água, entre as quais o CFVP, utilizando o processo foto-Fenton e o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, em reactor fechado (*batch*). Apresentam-se na Tabela 3 as condições operatórias utilizadas no referido estudo.

Tabela 3- Condições operatórias utilizadas no estudo da degradação do CFVP pelos processos foto-Fenton e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Hincapié *et al.*, 2005).

	Foto-Fenton	TiO_2
pH	2,7-2,8	2,7-2,8
[CFVP], mg/L	50	50
[Fe^{2+}], mg/L	2-55	---
[TiO_2], mg/L	---	200

Utilizando as condições referidas na Tabela 3 para o estudo da degradação de CFVP por foto-Fenton, obtiveram-se os resultados apresentados nas Figura 1 e 2.

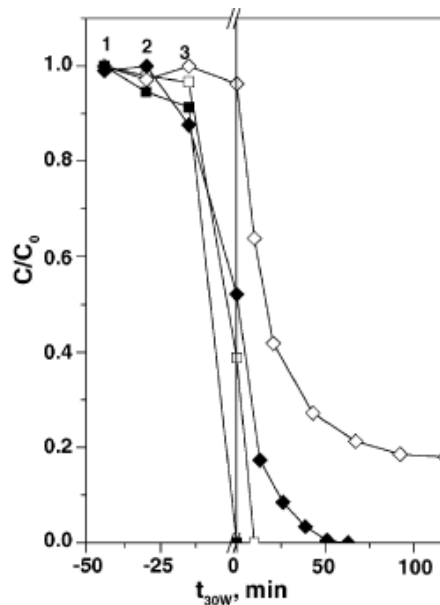


Figura 1- Evolução do TOC e da concentração de CFVP, normalizadas pelas condições iniciais, ao longo da reacção por foto-Fenton (Hincapié *et al.*, 2005). (□)[CFVP], Fe 2 mg/L; (■)[CFVP], Fe 55 mg/L; (◇) TOC, Fe 2 mg/L; (◆) TOC, Fe 55 mg/L.

Os pontos 1, 2 e 3 representados na Figura 1 representam 3 passos executados antes do início da reacção, de modo a ajustar as condições operatórias necessárias. De notar que na Figura 1 no eixo das abcissas, $t_{30w} = 0$ corresponde ao tempo a partir do qual se iniciou a reacção, a qual esteve sujeita a uma radiação solar de energia 30 W m^{-2} .

Da análise da Figura 1 pode verificar-se que para uma concentração de Fe^{2+} de 2 mg/L a mineralização é menos eficiente que para a reacção usando 55 mg/L de Fe^{2+} (para a primeira, aos 100 minutos ainda há 20% de carbono orgânico, enquanto que para a segunda atinge-se a mineralização total ao fim de 50 minutos). Isto deve-se ao facto de o Fe^{2+} ser utilizado como catalisador. Assim sendo, havendo uma menor quantidade deste no início da reacção, haverá uma formação de radicais hidroxilo muito mais lenta, visto que é necessário regenerar o Fe^{2+} para formar mais radicais hidroxilo, segundo as reacções (1) a (4). Pode ainda verificar-se que para a reacção de Fenton sem radiação ultravioleta (antes de $t_{30w} = 0$), há degradação completa do pesticida em estudo, mas a mineralização é mais lenta que no processo usando radiação ultravioleta.

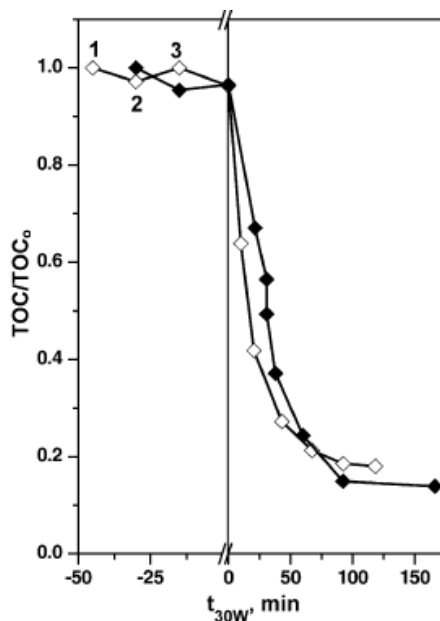


Figura 2- Comparação da evolução do TOC e da concentração de CFVP, normalizadas pelas condições iniciais, ao longo da reacção de degradação por foto-Fenton e com TiO_2 (Hincapié et al., 2005). (\diamond) TOC, Fe 2 mg/L ; (\blacklozenge) TOC, TiO_2 200 mg/L .

Da análise da Figura 2 verifica-se que a mineralização inicial do CFVP é ligeiramente mais rápida utilizando o processo foto-Fenton do que por foto-catálise com TiO_2 , embora ambos os processos apresentem uma boa eficiência. A mineralização final é no entanto um pouco melhor quando se usam 200 mg/L de TiO_2 do que 2 mg/L de Fe^{2+} .

Maldonado *et al.* (2006) estudaram a degradação de alguns pesticidas por ozonização. Segundo o referido estudo, as amostras de pesticidas em águas residuais são submetidas a borbulhamento de ozono, degradando os contaminantes. Na Tabela 4 encontram-se as condições operatórias utilizadas.

Tabela 4- Condições operatórias utilizadas no tratamento de águas contaminadas com pesticidas por ozonização (Maldonado *et al.*, 2006).

pH	8,3
T, °C	20
[CFVP], mg/L	18,1
Q(O ₂), L/h	200
C(O ₃), g/m ³	26,8

Utilizando as condições registradas na Tabela 4, obtiveram-se os resultados que se encontram registrados na Figura 3.

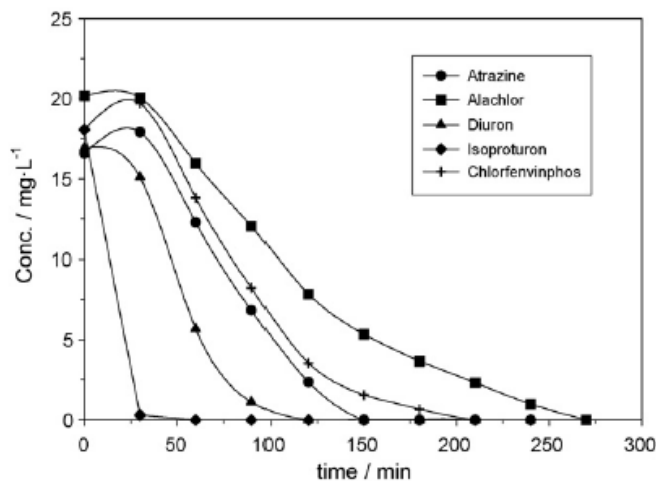


Figura 3- Concentração dos pesticidas em estudo durante o processo de ozonização (Maldonado *et al.*, 2006).

Analisando a Figura 3 verifica-se que é necessário um período de tempo muito elevado (>200 min) para que o CFVP se degrade totalmente. No entanto, é de realçar que, aparentemente, é possível de o fazer usando ozono. Dependendo do pesticida usado, a sua degradação pode ser mais rápida ou mais lenta, com tempos de degradação na ordem dos 25-275 min (nas condições empregues).

Gromboni *et al.* (2007) estudaram a degradação do CFVP por H_2O_2/UV , para além do processo Fenton e foto-Fenton, com recurso a micro-ondas e radiação ultravioleta, de modo a tornarem o processo de degradação mais eficiente. As condições operatórias utilizadas encontram-se descritas na Tabela 5.

Tabela 5- Condições operatórias utilizadas no estudo da degradação do CFVP pelos processos de foto-Fenton e H_2O_2/UV (Gromboni *et al.*, 2007).

[C] ₀ , g/L	1,8
V(H_2O_2) 30% (m/v), mL	1,5-6,0
[Fe ²⁺], g/L	1,0-4,0
V(Fe ²⁺), mL	1,5-6,0
V(reactor), mL	50

Utilizando as condições experimentais da Tabela 5, obtiveram-se os resultados de degradação, para uma mistura de pesticidas (de entre os quais CFVP), apresentados na Figura 4.

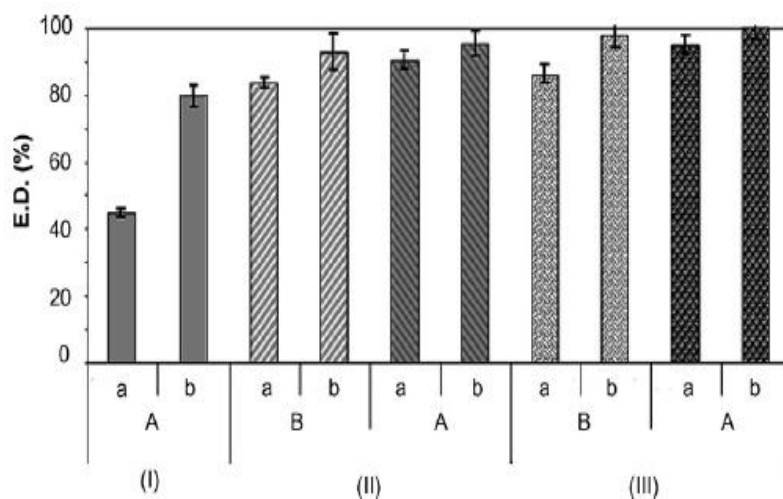


Figura 4- Avaliação da extensão da degradação (E.D.) de uma mistura de pesticidas, mediante diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio e de ferro (II), para processo Fenton e foto-Fenton: (a) sem UV; (b) com UV; (A) com 6,0 mL de H_2O_2 ; (B) com 1,5 mL de H_2O_2 . (I) sem Fe(II); (II) com 1,5 mL de Fe(II) 1000 mg/L; (III) com 6,0 mL de Fe(II) 4000 mg/L (Gromboni *et al.*, 2007).

Da análise da Figura 4 pode verificar-se que o peróxido de hidrogénio *per si* é capaz de degradar o pesticida (E.D. < ~45%). Usando o processo H₂O₂/UV consegue degradar-se cerca de 80% da matéria orgânica, no entanto, verifica-se que a degradação é mais eficiente na presença de Fe(II), obtendo-se uma degradação máxima para o caso em que se usa foto-Fenton com 6,0 mL de H₂O₂ e 6 mL de Fe²⁺ 4000 mg/L (máximas quantidades e concentrações empregues). O processo Fenton (sem radiação) permite obter uma E.D. superior a cerca de 85%.

3 Material e Métodos

A parte experimental deste trabalho englobou:

- a) desenvolvimento e validação do método analítico (HPLC UV-Vis);
- b) avaliação da sorção do CFVP a diferentes tipos de filtros;
- c) avaliação da estabilidade do CFVP à luz e a diferentes temperaturas;
- d) estudo das interações do CFVP com as espécies envolvidas nos ensaios com reagente de Fenton;
- e) estudo do efeito das condições operatórias na degradação do CFVP por oxidação com reagente de Fenton.

3.1 Reagentes

O CFVP utilizado neste estudo apresentava 97,7% de pureza (m/m) e foi comprado à Sigma-Aldrich. A água utilizada para a preparação das soluções foi água destilada.

O acetonitrilo utilizado para preparar a fase móvel apresenta 99,9% de pureza (v/v), HiperSolv Chromanorm, adquirido na VWR.

Para os ensaios de oxidação utilizou-se como catalisador $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 99,5% de pureza (m/m), adquirido na Panreac; utilizou-se H_2O_2 a 30% (v/v), adquirido na Sigma-Aldrich; para parar a reacção nas amostras retiradas ao longo dos ensaios de oxidação (conforme explicado na secção [3.8](#)), usou-se Na_2SO_3 , 98% de pureza (m/m), adquirido na Riedel-de Haën; de modo a iniciar a reacção a um pH estipulado, recorreu-se à adição de ácido ou base, conforme a necessidade. Para tal, usou-se H_2SO_4 , 96% de pureza (v/v), adquirido na Pronalab ou NaOH, 98% de pureza (m/m), da José Manuel Gomes dos Santos, Lda.

3.2 Equipamento

As amostras recolhidas ao longo da reacção de oxidação foram analisadas, de modo a quantificar o CFVP e o teor em carbono orgânico, por HPLC com detector UV e por um analisador de TC/TOC (Shimadzu 5000-A analyzer), respectivamente. A análise cromatográfica do CFVP foi feita por injeção directa de 20 μL de amostra, pré-filtrada com filtros de fibra de vidro 1 μm , utilizando-se um HPLC Knauer com um detector de comprimento de onda variável Knauer e registador D-2500 Chromato-Integrator da Merck Hitachi. A coluna cromatográfica usada foi uma coluna de Nucleosil 100-5 C18, cuja fase

ligada é de octadecilsílica, com enchimento de tamanho (150×4 mm, $5 \mu\text{m}$), da Macherey Nagel.

3.3 Preparação de padrões

Iniciou-se a preparação dos padrões pela preparação de uma solução mãe de concentração 100 mg/L, por diluição do padrão analítico em água destilada. Esta solução mãe foi submetida a ultrasons durante algum tempo para garantir dissolução completa do composto na água e depois de perfazer o volume com água, deixou-se estabilizar durante algumas horas, procedendo-se à sua armazenagem no frigorífico do laboratório.

Para a preparação dos padrões de calibração, fizeram-se os cálculos de diluição necessários e procedeu-se à preparação de 10 padrões na gama de concentração entre 0,1 e 100 mg/L, em balões volumétricos de 10 mL, medindo os volumes necessários de solução mãe com uma micropipeta.

3.4 Análise por HPLC UV

A composição da fase móvel já tinha sido previamente otimizada no laboratório de Métodos Instrumentais de Análise do DEQ, correspondendo a acetonitrilo/água na proporção de 70/30 (v/v). A escolha da fase móvel teve em conta parâmetros como o tempo de retenção do composto em estudo (de modo a tornar a análise o menos demorada possível, mas com a resolução adequada), bem como a obtenção de uma boa separação entre o pico do solvente e o pico do composto a analisar. O tempo de retenção é característico de cada composto, e depende da fase móvel e fase estacionária utilizada. Assim sendo, como o composto em estudo é polar e como se usa uma coluna de características apolares (octadecilsílica - C-18), a presença de água no eluente é determinante para garantir uma eluição adequada do composto.

A fase móvel era preparada diariamente, filtrada e desgasificada com hélio durante 15 minutos.

O caudal de eluente foi 1 mL/min e o comprimento de onda de detecção no ultravioleta foi 240 nm. Antes das injeções houve o cuidado de efectuar a purga da fase móvel para eliminação de eventuais bolhas de ar no sistema cromatográfico, bem como garantir uma linha de base estável (o que se verificava cerca de uma hora após ligar o equipamento).

Usando os padrões preparados na secção 3.3, após purga e estabilização do HPLC, iniciou-se a injeção dos padrões, em triplicado, por ordem crescente de concentração, de modo a obter

a curva de calibração. O mesmo procedimento foi adoptado aquando da análise de outras amostras, em particular as retiradas ao longo dos ensaios de oxidação, existindo o cuidado de introduzir em cada sequência de análise os respectivos brancos e padrões de controlo.

3.5 Avaliação da sorção do CFVP aos filtros

Como se referiu anteriormente, as amostras retiradas ao longo da oxidação foram filtradas, para protecção do HPLC (e porventura do analisador de TOC), tendo-se testado filtros de diferentes materiais: celulose 0,2 μm (diâmetro médio de poros), PTFE (politetrafluoroetileno) 0,2 μm , papel, fibra de vidro 1 μm , PP (polipropileno) 0,2 μm , nylon 0,2 μm e PVDF (fluoreto de polivinilideno) 0,22 μm . O estudo da sorção do CFVP aos filtros consistiu na filtração de um padrão de concentração média na curva de calibração e injeção deste e de padrão não filtrado no HPLC. Pela comparação das áreas obtidas encontrou-se o filtro mais adequado (menor retenção) para usar ao longo deste trabalho.

3.6 Estudo da estabilidade do CFVP à luz e a diferentes temperaturas

Para estudar a estabilidade do CFVP à luz, procedeu-se à exposição de um padrão à luz e temperatura ambiente, efectuando-se uma análise diária dessa amostra no HPLC durante cerca de 1 semana.

Relativamente à estabilidade do composto a diferentes temperaturas, submeteram-se *vials* com 1 mL de padrão de concentração 10,0 mg/L a diferentes temperaturas (4, 10, 30, 60 e 90 °C) durante uma hora, procedendo-se depois à sua análise por HPLC-UV.

3.7 Estudo das interferências do CFVP com as espécies usadas nos ensaios com reagente de Fenton

Para avaliar a eventual existência de interferências no HPLC por parte das espécies químicas usadas nos ensaios de oxidação (peróxido de hidrogénio, sal de ferro ou sulfito de sódio - agente usado para parar a reacção de oxidação nas amostras retiradas ao longo do tempo por reacção instantânea com o H_2O_2 residual), procedeu-se à preparação de soluções cujas concentrações se encontram na Tabela 6. As concentrações são valores típicos das gamas usadas nos ensaios de oxidação.

Tabela 6- Concentrações das espécies usadas nos ensaios efectuados para estudo das interferências com a resposta instrumental.

Amostra	[CFVP], mg/L	[Na ₂ SO ₃], M	[H ₂ O ₂], M	[Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O], M
1	10,0	---	---	---
2	10,0	$2,0 \times 10^{-2}$	---	---
3	10,0	$5,0 \times 10^{-2}$	---	---
4	10,0	$2,0 \times 10^{-1}$	---	---
5	10,0	---	---	$1,5 \times 10^{-4}$
6	10,0	---	---	$3,0 \times 10^{-4}$
7	10,0	---	---	$5,0 \times 10^{-4}$
8	10,0	---	$3,0 \times 10^{-3}$	---
9	10,0	---	$8,0 \times 10^{-3}$	---
10	10,0	---	$3,0 \times 10^{-2}$	---
11	10,0	$2,0 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-3}$	---
12	10,0	$2,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-2}$	---

Após as soluções descritas na Tabela 6 se encontrarem preparadas, procedeu-se ao seu armazenamento num lugar escuro e fresco, durante 24 horas, ao fim das quais se procedeu à sua filtração e injeção no HPLC, usando como padrão de controlo a solução de CFVP preparada com concentração 10 mg/L.

3.8 Ensaios de oxidação por Fenton

Para os ensaios de oxidação de Fenton, partiu-se de 250 mL de uma solução inicial de CFVP de 100 mg/L, preparada do mesmo modo que os padrões e solução mãe. Transferia-se esta solução para o reactor de vidro com camisa, que se encontrava ligado a um banho termostático para controlo da temperatura, e com o auxílio de agitador magnético, aguardava-se que a solução atingisse a temperatura à qual a reacção iria decorrer. Uma vez estabilizada a temperatura, procedia-se ao ajuste do pH adicionando H₂SO₄ 0,1 M ou NaOH 2,0 M, de acordo com o pH ao qual se pretendia trabalhar.

Uma vez estabilizado o pH do meio, procedia-se à pesagem do sal de Fe(II) e adição deste ao meio reaccional. Aguardava-se 10 minutos para que o sal de Fe(II) se dissolvesse

completamente e dava-se início à reacção adicionando um volume de H_2O_2 pré-estabelecido (instante inicial dos ensaios). Na Figura 5 apresenta-se uma ilustração da instalação experimental.

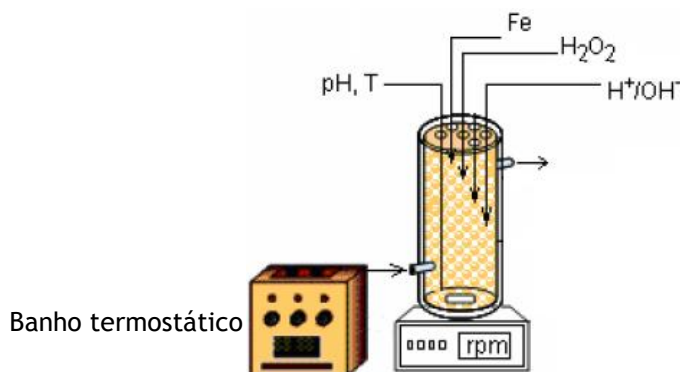


Figura 5- Instalação utilizada ao longo do estudo da degradação do CFVP (adaptado de Franco, J., 2008).

Uma vez iniciada a reacção, ao fim de determinados períodos de tempo procedia-se à extracção de um determinado volume de meio reaccional para um frasco, onde previamente se tinha introduzido Na_2SO_3 suficiente para parar a reacção. Usou-se sempre um excesso de sulfito relativamente ao peróxido de hidrogénio que podia existir em cada amostra, cerca de 6 vezes o valor estequiométrico, calculado com base no H_2O_2 presente para $t = 0$. Esta quantidade foi determinada em ensaios preliminares, nos quais se usaram quantidades variáveis de sulfito em cada amostra (secção [4.5.1](#)).

As amostras da reacção eram depois filtradas usando filtros de fibra de vidro com $1 \mu\text{m}$ de diâmetro de poros, sendo depois congeladas para posterior análise por TOC e HPLC.

4 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

4.1 Desenvolvimento do método de análise de CFVP por HPLC-UV

Embora o método de análise de CFVP por HPLC-UV já se encontrasse implementado no Laboratório de MIA do DEQ, ainda não tinha sido convenientemente validado, nem se havia procedido a um estudo das interferências das espécies químicas envolvidas na resposta instrumental.

Na Figura 6 encontra-se representado um cromatograma de um padrão de CFVP de concentração 10 mg/L.

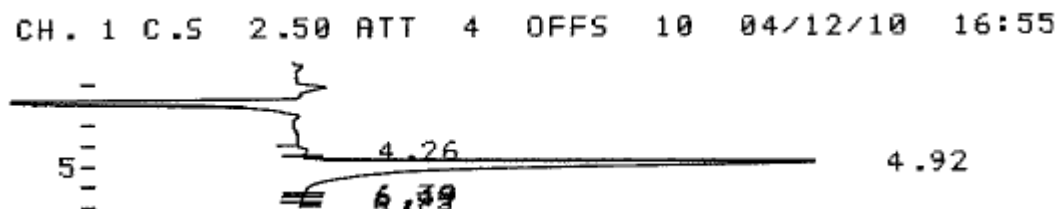


Figura 6- Cromatograma para um padrão de CFVP 10 mg/L.

Para as condições analíticas utilizadas o tempo de retenção médio foi $4,8 \pm 0,2$ minutos.

O objectivo da utilização do HPLC-UV é analisar as amostras após tratamento com Fenton. Deste modo, injectaram-se as amostras de uma reacção e verificou-se se existia co-eluição de algum produto da reacção. Da Figura 7 à Figura 9 encontram-se os cromatogramas de algumas amostras da reacção.

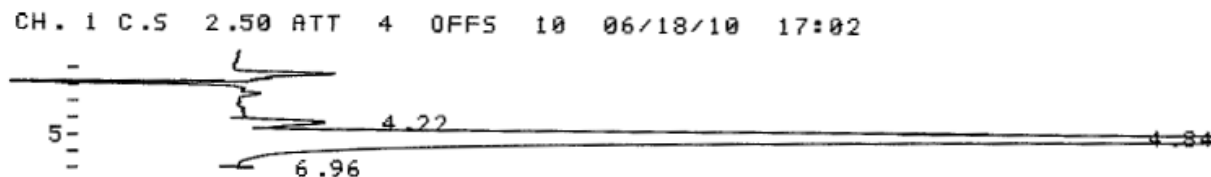


Figura 7- Cromatograma de uma amostra de CFVP, a pH 3,0, com concentração inicial 100 mg/L.

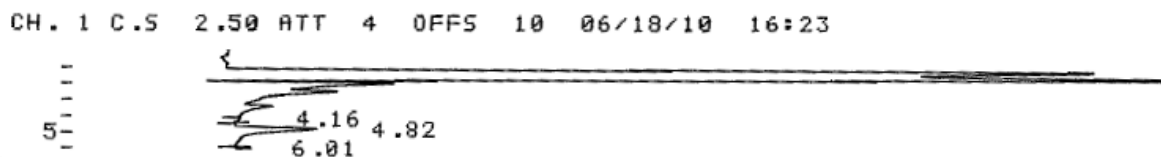


Figura 8- Cromatograma de uma amostra de CFVP após 5 minutos de reacção de Fenton.

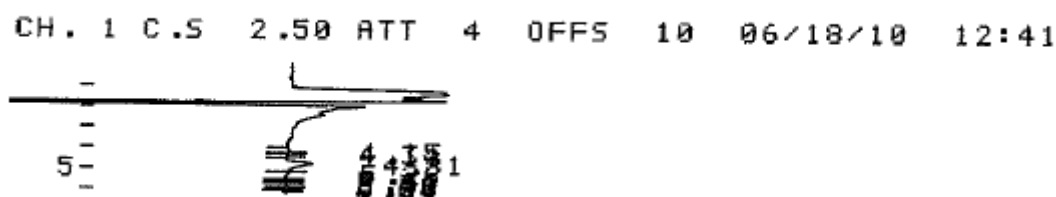


Figura 9- Cromatograma de uma amostra de CFVP após 180 minutos de reacção de Fenton.

Da análise da Figura 7 à Figura 9, pode verificar-se que não existe co-eluição, ou seja, o pico do CFVP sai isolado e perfeitamente definido, não havendo assim qualquer problema de identificação e integração do pico cromatográfico.

4.1.1 Validação do método analítico

A validação do método analítico consistiu no estudo da linearidade da recta de calibração, análise da precisão referente à injeção de padrões e estudo da exactidão obtida por comparação da concentração obtida com a concentração esperada para padrões de diferentes concentrações e amostras de reacção. Obtidos os parâmetros de validação, estimou-se a incerteza global com base na metodologia descrita no Guia Eurachem (Ellison *et al.*, 2000).

4.1.1.1 Linearidade da resposta

A curva de calibração obtida pela injeção directa de 10 padrões de concentrações compreendidas entre 0,1 e 100 mg/L apresenta-se na Tabela 7 e Figura 10, encontrando-se a equação linear correspondente e o coeficiente de correlação na Tabela 8.

Tabela 7- Valores de concentração e área obtidas para injeção directa de padrões de CFVP.

C, mg/L	Ensaio	RT(min)*	Área	A _{médio}	A _{desv.pad} **	CV%***																																																																																						
0,10	1	4,92	4444	4062	540	13,3																																																																																						
	2	4,91	3680				0,25	1	4,92	5854	5512	484	8,8	2	4,93	5170	0,50	1	4,93	10350	9960	552	5,5	2	4,92	9569	1,01	1	4,93	19827	20317	692	3,4	2	4,92	20806	2,52	1	4,92	38346	37948	563	1,5	2	4,92	37550	5,04	1	4,94	63124	65653	3577	5,4	2	4,93	68182	10,13	1	4,92	144021	148401	6194	4,2	2	4,92	152781	25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2	2	4,94	389943	50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329
0,25	1	4,92	5854	5512	484	8,8																																																																																						
	2	4,93	5170				0,50	1	4,93	10350	9960	552	5,5	2	4,92	9569	1,01	1	4,93	19827	20317	692	3,4	2	4,92	20806	2,52	1	4,92	38346	37948	563	1,5	2	4,92	37550	5,04	1	4,94	63124	65653	3577	5,4	2	4,93	68182	10,13	1	4,92	144021	148401	6194	4,2	2	4,92	152781	25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2	2	4,94	389943	50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936						
0,50	1	4,93	10350	9960	552	5,5																																																																																						
	2	4,92	9569				1,01	1	4,93	19827	20317	692	3,4	2	4,92	20806	2,52	1	4,92	38346	37948	563	1,5	2	4,92	37550	5,04	1	4,94	63124	65653	3577	5,4	2	4,93	68182	10,13	1	4,92	144021	148401	6194	4,2	2	4,92	152781	25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2	2	4,94	389943	50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936																
1,01	1	4,93	19827	20317	692	3,4																																																																																						
	2	4,92	20806				2,52	1	4,92	38346	37948	563	1,5	2	4,92	37550	5,04	1	4,94	63124	65653	3577	5,4	2	4,93	68182	10,13	1	4,92	144021	148401	6194	4,2	2	4,92	152781	25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2	2	4,94	389943	50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936																										
2,52	1	4,92	38346	37948	563	1,5																																																																																						
	2	4,92	37550				5,04	1	4,94	63124	65653	3577	5,4	2	4,93	68182	10,13	1	4,92	144021	148401	6194	4,2	2	4,92	152781	25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2	2	4,94	389943	50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936																																				
5,04	1	4,94	63124	65653	3577	5,4																																																																																						
	2	4,93	68182				10,13	1	4,92	144021	148401	6194	4,2	2	4,92	152781	25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2	2	4,94	389943	50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936																																														
10,13	1	4,92	144021	148401	6194	4,2																																																																																						
	2	4,92	152781				25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2	2	4,94	389943	50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936																																																								
25,70	1	4,92	372692	381318	12198	3,2																																																																																						
	2	4,94	389943				50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6	2	4,94	698310	100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936																																																																		
50,37	1	4,94	734283	716297	25437	3,6																																																																																						
	2	4,94	698310				100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2	2	4,91	1537936																																																																												
100,80	1	4,93	1469589	1503763	48329	3,2																																																																																						
	2	4,91	1537936																																																																																									

*Tempo de retenção; ** Desvio-padrão da área dos picos cromatográficos; *** Coeficiente de variação.

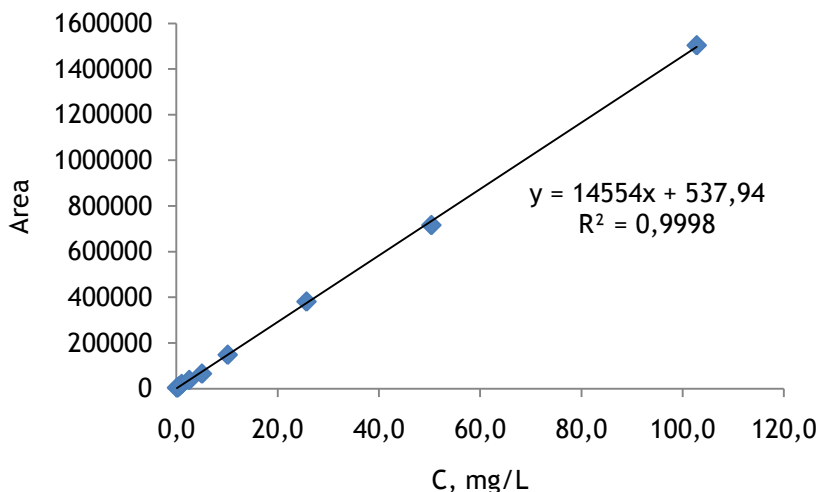


Figura 10- Curva de calibração obtida por injeção directa de padrões de CFVP.

Os parâmetros associados à recta de calibração, em particular o erro relativo do declive e o intervalo da ordenada na origem, em conjunto com o coeficiente de correlação, permitem concluir que a recta obtida cumpre todos os objectivos de qualidade (Miller *et al.*(2000)). Concretamente, o coeficiente de correlação, R^2 , é 0,9998, logo superior a 0,9995, o erro relativo do declive é 0,5% (inferior a 5%) e o intervalo da ordenada na origem [-2416;3492] contém a origem (Tabela 8).

Tabela 8- Dados de linearidade da curva de calibração (s_a/a é o erro relativo do declive e s_b é o desvio-padrão associado à ordenada na origem, sendo A a área do pico cromatográfico e C a concentração de clorfenvinfos em mg/L).

Recta de ajuste	
$A = 14554 \cdot C + 537,94$	
R^2	0,9998
s_a/a	0,5%
$b - s_b$	-2416
$b + s_b$	3492

Os valores da Tabela 8 foram obtidos usando as equações (5) a (11), onde a é o declive da recta (L/mg), b a ordenada na origem, s_a/a é o erro relativo do declive, s_b é o desvio-padrão associado à ordenada na origem e R^2 é o coeficiente de correlação.

$$y = a \cdot x + b \quad (5)$$

O declive da recta, a , é determinado pela equação (6), onde x_i é o valor da concentração, x_m é o valor médio da concentração, y_i é o valor correspondente da área e y_m é o valor médio da área.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m) \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - y_m)}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2} \quad (6)$$

A ordenada na origem, b , é determinada pela equação (7), onde n é o número de pontos da recta de calibração.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - a \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (7)$$

O desvio padrão da linearidade de y sobre x , $s_{y/x}$, é calculado pela equação (8), onde y_i^{\wedge} é o valor da área para cada ponto, calculado pela equação da curva de calibração (5).

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^{\wedge})^2}{n - 2}} \quad (8)$$

O desvio-padrão associado ao declive, s_a , é obtido pela equação (9).

$$s_a = \sqrt{\frac{s_{y/x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}} \quad (9)$$

Relativamente ao cálculo do desvio-padrão associado à ordenada na origem, s_b , este é calculado pela equação (10).

$$s_b = \sqrt{\frac{s_{y/x}^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}} \quad (10)$$

O coeficiente de correlação, R^2 , é obtido pela equação (11).

$$R^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - x_m) \cdot (y_i - y_m)]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - y_m)^2}} \right)^2 \quad (11)$$

4.1.1.2 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

A estimativa dos limites de detecção (concentração mínima a partir da qual é possível deduzir a presença de um analito com uma certeza estatística determinada) e de quantificação (a mais pequena concentração de analito que é possível medir, com o grau de exactidão e precisão definidos pelo método) pode ser feita por duas abordagens diferentes: pela recta de calibração ou pela razão S/N (sinal:ruído), de acordo com Miller *et al.* (2000).

Para se obter ambos os limites, pela recta de calibração, usam-se as equações (12) a (15), onde LD se refere ao Limite de Detecção e LQ ao Limite de Quantificação.

$$y_{LD} = b + 3 \cdot s_b \quad (12)$$

$$x_{LD} = 3 \cdot \frac{s_b}{a} \quad (13)$$

$$y_{LQ} = b + 10 \cdot s_b \quad (14)$$

$$x_{LQ} = 10 \cdot \frac{s_b}{a} \quad (15)$$

Usando a razão S/N, também é possível determinar o limite de detecção; este método tem por base a estipulação, por parte do operador, do valor máximo da área que se identifica como ruído, e posteriormente calcula-se o limite de detecção, usando as equações (16) e (17).

$$y_{LD} = 3 \cdot N \quad (16)$$

$$x_{LD} = \frac{y_{LD} - b}{a} \quad (17)$$

onde N representa o ruído máximo. Na Tabela 9 apresentam-se os valores dos limites de detecção e de quantificação obtidos, utilizando os dois métodos.

Tabela 9- Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos para a curva de calibração.

Recta de calibração		Razão S/N	
y_{LD}	9399	N	3000
x_{LD}	0,61	y_{LD}	9000
y_{LQ}	30076	x_{LD}	0,58
x_{LQ}	2,03		

Assim, pode concluir-se que o valor mínimo a partir do qual se consegue detectar o CFVP é 0,61 mg/L, e a concentração mínima que é possível quantificar com uma incerteza analítica que pode ser atribuída ao método é de 2,03 mg/L. Posteriormente, após o cálculo da incerteza analítica iremos verificar que esta definição e estes resultados são concordantes com a estimativa da incerteza.

4.1.2 Avaliação da precisão

A precisão de um método define-se como o grau de proximidade entre resultados referentes à mesma amostra. Existem três formas de exprimir a precisão: pela repetibilidade, pela precisão intermédia e pela reprodutibilidade.

A repetibilidade consiste na determinação do coeficiente de variância (CV) de pelo menos 6 determinações, da mesma amostra, no menor intervalo de tempo possível.

A análise da repetibilidade foi feita pela injeção de um padrão de 10 mg/L em CFVP num mesmo dia. Para 6 injeções, obteve-se um CV de 2,89%, como se pode ver na Tabela 10.

Foi também avaliada a repetibilidade em toda a gama de concentrações da curva de calibração. Os resultados, expresso em coeficiente de variação, encontram-se na Tabela 7. Por se considerarem mais representativos na gama de concentrações em estudo, foram utilizados os CV% da Tabela 7 na estimativa da incerteza global.

Tabela 10- Valores de área obtidos para a injeção do mesmo padrão (de 10 mg/L) no mesmo dia, para o cálculo da repetibilidade.

Ensaio	Área		
1	138897		
2	132118		
3	135486		
4	141539	$A_{\text{média}}$	135568
5	131798	$A_{\text{desv.pad}}$	3921
6	133567	CV%	2,89

A precisão intermédia é obtida pela determinação de, no mínimo, 6 amostras, variando uma das condições experimentais; neste caso, este ensaio foi feito em dias diferentes. Deste modo, obteve-se, para 7 injeções, um CV de 11,3%, como se poderá verificar na Tabela 11.

Tabela 11- Determinação da precisão intermédia, usando um padrão de CFVP com 10 mg/L.

Ensaio	Área	$A_{\text{média}}$	Ensaio	Área	$A_{\text{média}}$
1	141732	141690	5	150499	151297
	141647			152095	
2	176123	175879	6	165472	168673
	175634			171874	
3	124986	126549	7	144021	148401
	128112			152781	
4	138201	140497		$A_{\text{média}}$	150426
	142793		$A_{\text{desv.pad}}$	16984	
				% CV	11,3

4.1.3 Exactidão

A exactidão define o grau de proximidade entre o resultado obtido e o resultado esperado. Existem dois métodos de determinação da exactidão: o método MRC (Material de Referência Certificado) e o método das adições padrão.

O método MRC consiste no uso de amostras de referência com concentração conhecida da substância a analisar; o método das adições padrão consiste na adição de um padrão de concentração conhecida a uma amostra, obtendo-se o resultado antes e depois da adição; a recuperação é assim obtida pela equação (18).

$$\%R = \frac{m_{obtida}}{m_{esperada}} \cdot 100 \quad (18)$$

Neste trabalho, a exactidão foi determinada usando o método das adições padrão, procedendo-se à injeção de vários padrões de concentração incluída na recta de calibração, à injeção de uma amostra após reacção de Fenton, e em seguida à injeção da mistura de cada um dos padrões com a referida amostra de Fenton, na proporção de 50:50. Os valores obtidos encontram-se registados na Tabela 12.

Tabela 12- Cálculo da percentagem de recuperação.

Amostras analisadas	$A_{média}$	$C_{esperada}$, mg/L	C_{obtida} , mg/L	% R
Padrão 1,0 mg/L (CFVP)	24200	1,0	1,6	---
Padrão 50,0 mg/L (CFVP)	662494	50,0	45,5	---
Padrão 100,0 mg/L (CFVP)	1200383	100,0	82,4	---
Amostra após Fenton	253448	---	17,4	---
Padrão 1,0 mg/L + Amostra Fenton	126756	9,5	8,7	91,3
Padrão 50,0 mg/L + Amostra Fenton	363356	31,43	24,9	79,3
Padrão 100,0 mg/L + Amostra Fenton	612333	49,91	42,0	84,2
			$R_{médio}$	84,9
			$R_{desv.pad}$	6,1

Com base na Tabela 12, obteve-se uma recuperação média de $84,9 \pm 6,1\%$, valor considerado aceitável na análise deste tipo de compostos por métodos cromatográficos.

4.1.4 Avaliação da incerteza

A estimativa da incerteza associada aos resultados foi obtida com base na metodologia Eurachem (Ellison *et al.*, 2000), tendo-se seguido o processo descrito por Ratola *et al.* (2004). A incerteza global (U), expressa em desvio-padrão relativo, portanto adimensional, é calculada através da combinação de várias fontes de incerteza, tendo-se considerado como mais significativas a incerteza relativa à preparação dos padrões da recta de calibração (u_{pp}), a incerteza associada à recta de calibração (u_{x0}), a incerteza associada à precisão (u_p) e a incerteza relativa à exactidão (u_e).

Na Tabela 13 apresentam-se os valores das incertezas referidas bem como a incerteza global, calculadas usando as equações (19) a (23).

A incerteza associada à preparação dos padrões usados na recta de calibração, u_{pp} , é determinada usando a equação (19), onde ΔC_i corresponde ao erro associado a cada uma das medições e C_i corresponde ao valor medido (no Anexo 1 encontram-se os cálculos efectuados para a determinação do erro associado a cada medição).

$$u_{pp} = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta C_i}{C_i} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (19)$$

A incerteza associada à recta de calibração, u_{x0} , é traduzida pela equação equação (20), onde m representa o número de determinações, n é o número de pontos da recta de calibração, y_0 é o valor correspondente a cada área e y_{mg} é o valor médio das áreas do pico cromatográfico da recta de calibração.

$$u_{x0} = \frac{s_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - y_{mg})^2}{a^2 \sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}} \quad (20)$$

A incerteza associada aos ensaios de precisão, u_p , é calculada pela equação (21), na qual DsP é o desvio-padrão dos valores obtidos nos ensaios de precisão, med é o valor médio da área e n é o número de ensaios.

$$u_p = \frac{DsP}{med \sqrt{n}} \quad (21)$$

Quanto à incerteza associada aos ensaios de exactidão, u_e , esta é obtida usando a equação (22), onde DsP_R corresponde ao desvio-padrão relativo aos valores de recuperação obtidos e n é o número de ensaios realizados.

$$u_e = \frac{DsP_R}{\sqrt{n}} \quad (22)$$

Calculados todos os parâmetros que afectam a incerteza global, procede-se ao cálculo desta, de acordo com a equação (23).

$$U_{global} = (u_{pp}^2 + u_{x0}^2 + u_p^2 + u_e^2)^{0,5} \quad (23)$$

A incerteza global expandida corresponde à multiplicação da incerteza global pelo factor de correcção para um determinado grau de probabilidade. Neste caso usou-se o factor de correcção de 2 para uma probabilidade de 95%.

Tabela 13- Cálculo da incerteza global e incertezas associadas à incerteza global.

$C_{padrões}$, mg/L	u_{pp}	u_{recta}	$u_{precisão}$	$u_{exactidão}$	U_{global}	U_{global} expandido, %
0,10	0,0901	4,2237	0,1330	0,0833	4,2276	845,52
0,25	0,0370	1,7234	0,0877	0,0833	1,7281	345,62
0,50	0,0190	0,8609	0,0554	0,0833	0,8669	173,39
1,01	0,0103	0,4274	0,0341	0,0833	0,4369	87,37
2,52	0,0053	0,1712	0,0148	0,0833	0,1911	38,22
5,04	0,0048	0,0852	0,0545	0,0833	0,1311	26,23
10,13	0,0047	0,0419	0,0417	0,0833	0,1023	20,46
25,70	0,0061	0,0164	0,0320	0,0833	0,0910	18,20
50,37	0,0051	0,0089	0,0355	0,0833	0,0912	18,23
102,80	0,0048	0,0060	0,0321	0,0833	0,0897	17,93

Na Tabela 13, os valores a sombreado referem-se a valores abaixo do limite de detecção. Estatisticamente eles não são válidos, uma vez que por definição do limite de detecção, a resposta poderá corresponder a ruído instrumental. No entanto, se os considerarmos como exercício meramente estatístico, estes resultados indicam que a incerteza associada à recta, tal como se pode observar, é a que tem maior contribuição para a incerteza global, tal como seria de prever. Para concentrações mais elevadas observa-se que a incerteza que tem mais

peso sobre a determinação da incerteza global é a incerteza associada aos ensaios de exactidão.

A Figura 11 ilustra a variação da incerteza global com a variação da concentração de clorfenvinfos em solução.

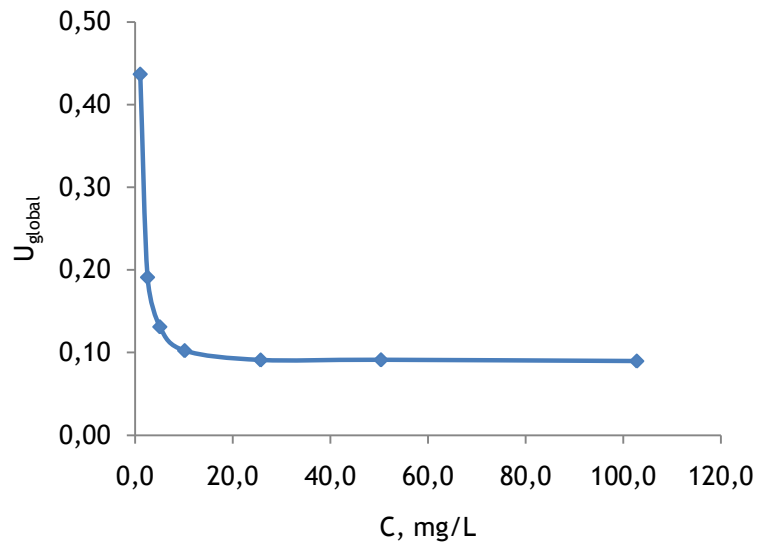


Figura 11- Variação da incerteza global com a variação da concentração dos padrões.

4.2 Estudo da sorção do CFVP aos filtros

De modo a determinar-se quais os filtros que retêm menos clorfenvinfos, procedeu-se de acordo com a secção 3.5, obtendo-se os resultados descritos na Tabela 21 (Anexo 2).

Estes ensaios foram feitos em duas fases, e por questões de stock de padrões, nos primeiros ensaios usou-se o padrão de 10,0 mg/L, enquanto que na segunda série de ensaios se usou o padrão de 5,0 mg/L. Esta mudança no padrão de controlo não tem qualquer influência no estudo, visto que é da comparação da área obtida antes e após a filtração que se seleccionou o filtro adequado.

Os filtros seleccionados são de fibra de vidro, o que tem a vantagem adicional de não haver qualquer libertação de carbono que pudesse interferir nas análises de carbono orgânico total. Porém, nos ensaios de oxidação, os resultados são normalizados pela amostra retirada no instante inicial (C/C_0), tendo esta última sido também submetida à filtração.

4.3 Estudo da estabilidade do CFVP

4.3.1 Estudo da estabilidade à luz

De acordo com a secção 3.6, procedeu-se ao estudo da estabilidade do clorfenvinfos à luz, obtendo-se os resultados registados na Tabela 14.

Tabela 14- Percentagem de variação da área de pico para a análise diária do CFVP exposto à luz e temperatura ambiente.

Dia	Área	$A_{\text{média}}$	% $\Delta_{\text{área}}$	Dia	Área	$A_{\text{média}}$	% $\Delta_{\text{área}}$
0	21048	19818	---	4	24129	24070	4,6
	18588				24010		
1	24765	23930	5,1	5	22003	21543	4,6
	23094				21083		
2	20880	21097	2,4	6	33678	32470	9,3
	21313				31262		
3	20813	20735	5,6	7	19564	19480	3,2
	20656				19396		

Da análise dos dados da Tabela 14, pode verificar-se que a variação da área é muito baixa, apresentando-se inferior ao valor da incerteza global referente ao padrão de 10,0 mg/L (incerteza de 10,23%); deste modo pode assumir-se que o clorfenvinfos é estável à temperatura e luz ambiente.

4.3.2 Estudo da estabilidade a diferentes temperaturas

Do mesmo modo, de acordo com a secção 3.6, procedeu-se ao estudo da estabilidade do clorfenvinfos a diferentes temperaturas, obtendo-se os resultados indicados na Tabela 22, Anexo 3.

Da análise da Tabela 22 e tendo em conta que o valor da incerteza global para o padrão de 10 mg/L é de 10,23%, verifica-se que o valor da incerteza é superior ao obtido nos referidos ensaios; deste modo pode concluir-se que o clorfenvinfos é estável às diferentes temperaturas estudadas.

4.4 Estudo das interferências do CFVP com as espécies usadas no reagente de Fenton

De modo a avaliar-se a possibilidade de existência de interferências na leitura do pico do CFVP com a presença dos reagentes e outras espécies usadas na oxidação, procedeu-se de acordo com o método referido na secção 3.7, tendo-se obtido os resultados que se encontram da Figura 12 à Figura 15. Na Tabela 23 (Anexo 4) apresentam-se os valores de área obtidos para cada ensaio. Admite-se que uma espécie interfere com a leitura do pico do CFVP quando apresenta uma variação em área ($\Delta\%_{\text{área}}$) superior à incerteza analítica para esse nível de concentração, 20,5% (neste caso usa-se a incerteza global expandida, porque se compara um padrão de CFVP com uma amostra que contém outras espécies). De notar que não foi encontrada na literatura qualquer estudo sobre este assunto.

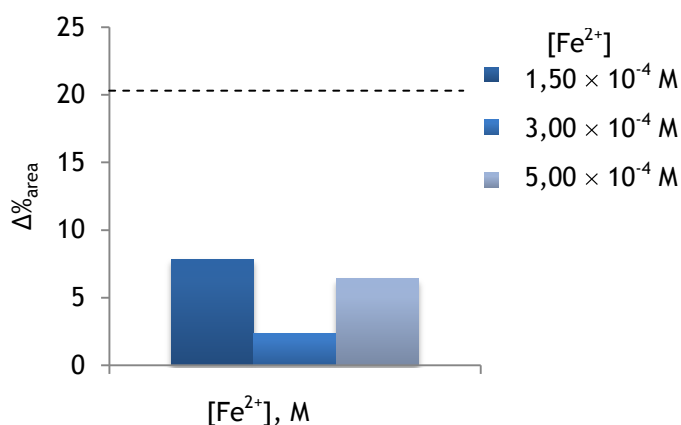


Figura 12- Variação da área do pico do CFVP com a variação da concentração de Fe^{2+} (a linha a tracejado representa o valor da incerteza global expandida para a concentração de padrão usada).

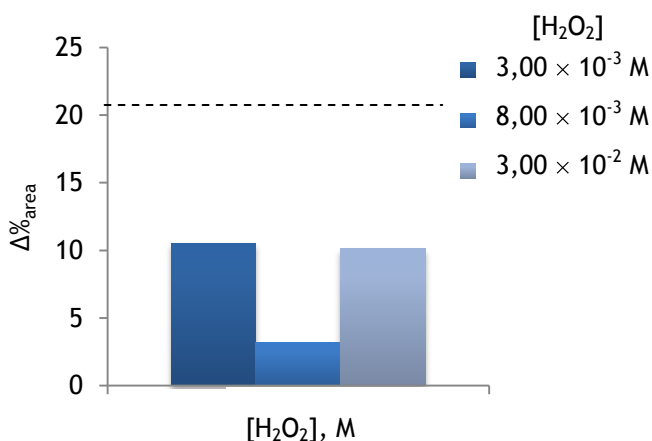


Figura 13- Variação da área do pico do CFVP com a variação da concentração de H_2O_2 (a linha a tracejado representa o valor da incerteza global expandida para a concentração de padrão usada).

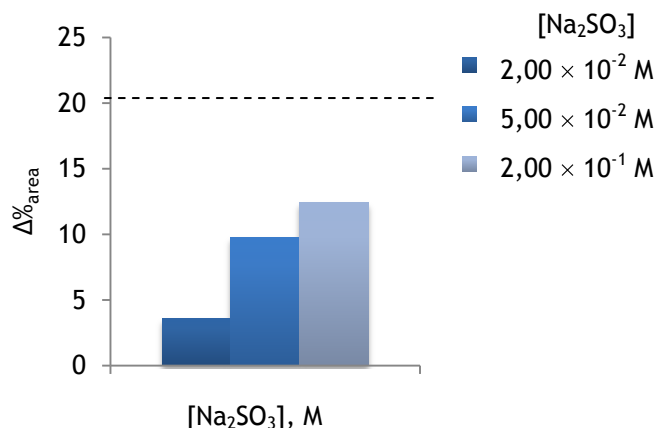


Figura 14- Variação da área do pico do CFVP com a variação da concentração de Na₂SO₃ (a linha a tracejado representa o valor da incerteza global expandida para a concentração de padrão usada).

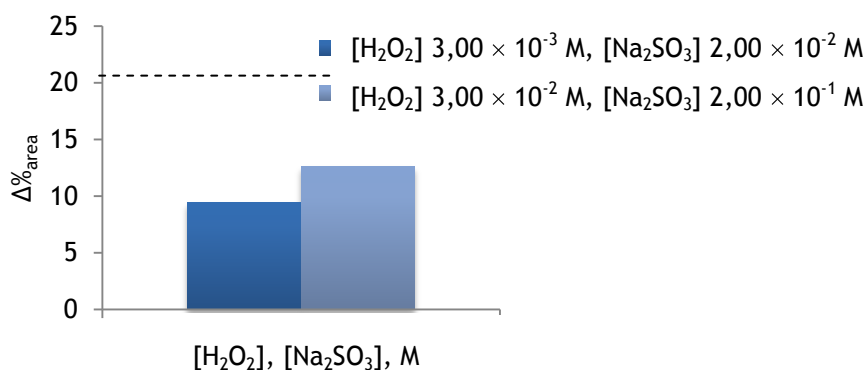


Figura 15- Variação da área do pico do CFVP com a variação simultânea da concentração de H₂O₂ e de Na₂SO₃ (a linha a tracejado representa o valor da incerteza global expandida para a concentração de padrão usada).

Para se comparar a área de um padrão com a área obtida para uma amostra, usa-se a incerteza global expandida, que para um intervalo de confiança de 95% corresponde ao dobro da incerteza global obtida para os padrões. Deste modo, como para os ensaios das interferências do clorfenvinfos com as espécies envolvidas na reação de Fenton se usou o padrão de concentração 10,0 mg/L; considera-se que existem interferências se a variação na área resultante desses ensaios for superior ao valor da incerteza global expandida para esse valor de concentração, ou seja, se for superior a 20,5%. Assim, da análise da Figura 12 à Figura 15, e de acordo com o que foi dito na seção 4.1.4, constata-se que não existem interferências, por partes das espécies químicas presentes nas amostras retiradas ao longo dos ensaios de oxidação, na leitura do pico cromatográfico, pois o valor da variação da área para cada ensaio é inferior ao valor da incerteza global expandida.

4.5 Ensaios de oxidação por Fenton

Foram feitas várias reacções de oxidação em reactor fechado, de modo a poder estudar-se o efeito das condições operatórias na degradação do CFVP. De notar que em todos os ensaios a concentração de CFVP utilizada foi de 100 mg/L. Embora este valor esteja claramente acima das limitações legais, foi seleccionado de modo a permitir uma quantificação do teor em carbono orgânico total dentro dos limites analíticos ($\text{TOC}_0 \sim 40,0 \text{ mg/L}$).

4.5.1 Selecção da quantidade de Na_2SO_3 usada para parar a reacção

Dado que o processo em questão é homogéneo, quando se tiram amostras do reactor fechado para análise posterior (por HPLC ou TOC) a reacção de oxidação pode prosseguir. Entre os métodos disponíveis para se parar a reacção, optou-se por usar o sulfito de sódio que reage de forma praticamente instantânea e irreversível com o peróxido de hidrogénio residual pela equação (24).



De modo a poder determinar-se a quantidade de Na_2SO_3 necessária para parar a reacção, procedeu-se à realização de um ensaio de oxidação preliminar, usando as condições indicadas no ensaio A da Tabela 15, mas com diferentes quantidades estequiométricas de sulfito de sódio em cada amostra (calculadas com base na concentração inicial de H_2O_2), como se poderá ver na Figura 16. Ou seja, cada uma das amostras retiradas ao longo do ensaio foi subdividida em 3 frascos, cada um contendo uma quantidade diferente de sulfito de sódio. Por exemplo, nas amostras correspondentes à curva “2x” adicionou-se em cada frasco uma quantidade de Na_2SO_3 correspondente a duas vezes a quantidade estequiométrica necessária para consumir todo o H_2O_2 existente na amostra tirada a $t = 0$. Como o peróxido se vai consumindo, em qualquer das amostras subsequentes o sulfito deverá ainda estar em excesso. Naturalmente que este excesso é ainda mais acentuado nas curvas “4x” e “6x”.

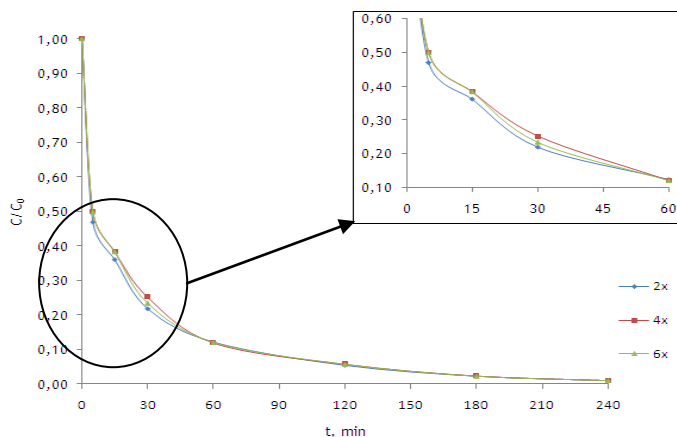


Figura 16- Efeito da quantidade de Na_2SO_3 na paragem da reacção.

Na Figura 16 apresentam-se os resultados obtidos na análise por HPLC UV-vis, sobre a forma de concentração normalizada (razão entre a concentração da amostra no instante t e a concentração da amostra no tempo zero) vs tempo de reacção. Da análise deste figura pode verificar-se que usando uma quantidade de Na_2SO_3 6 vezes superior à quantidade estequiométrica é garantido que a reacção é bloqueada, portanto esta é a quantidade que se escolheu para usar ao longo dos ensaios subsequentes.

4.5.2 Estudo da influência da concentração de H_2O_2 na degradação do CFVP

Os primeiros três ensaios, cujas condições se encontram na Tabela 15, tiveram como objectivo estudar o comportamento da degradação do pesticida mediante a variação da concentração inicial de H_2O_2 .

Tabela 15- Condições experimentais utilizadas para estudar o comportamento da degradação do CFVP mediante a variação da concentração de Peróxido de Hidrogénio.

	A	B	C
pH	3,00	3,00	3,00
T, °C	30,0	30,0	30,0
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M	$1,50 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-2}$
$[\text{Fe}^{2+}]$, M	$4,60 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-4}$
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ (molar)	32,6	17,4	47,8

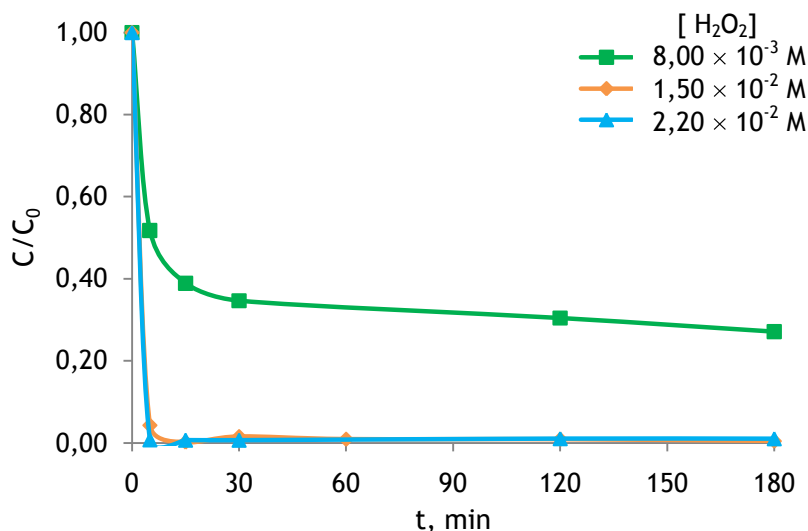


Figura 17- Efeito da concentração de H₂O₂ na degradação do CFVP.

Da análise da Figura 17 pode constatar-se que a melhor degradação se dá para as condições do ensaio C (concentração inicial de H₂O₂ de 2,20×10⁻² M), pois apresenta um decaimento na concentração muito grande (variação na concentração de CFVP de cerca de 99% ao fim dos primeiros 5 minutos de reacção). De facto, quanto maior a concentração de peróxido de hidrogénio maior a velocidade de degradação, o que em princípio seria de esperar pois isso leva a uma maior geração de radicais, espécies responsáveis pela degradação do pesticida. Porém, como a reacção de oxidação do CFVP foi igualmente rápida com a concentração intermédia de H₂O₂, nos ensaios posteriores usou-se essa concentração; além disso, desta forma usa-se menos oxidante do que no ensaio C apresentado na Tabela 15. É de realçar que para os ensaios em que se usou uma concentração de H₂O₂ de 1,5 × 10⁻² M ou 2,2 × 10⁻² M a degradação é muito semelhante, o que sugere a possibilidade de existirem reacções paralelas entre o H₂O₂ em excesso e os radicais hidroxilo (*scavenging*), segundo a equação (25) (Rodrigues *et al.*, 2009). Observa-se também que para o ensaio com menor concentração em oxidante existe uma assíntota horizontal, facto que se pode dever ao consumo total do H₂O₂.



Para os mesmos ensaios, analisou-se a evolução da mineralização do composto, a partir de análises ao carbono orgânico total (TOC- Total Organic Carbon) em cada instante- Figura 18.

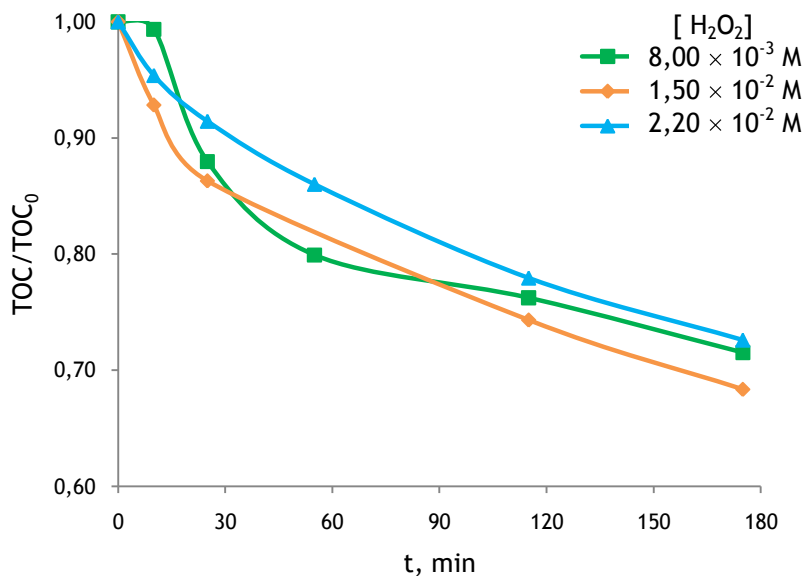


Figura 18- Efeito da concentração de H₂O₂ na mineralização do CFVP.

Da Figura 18 pode verificar-se que a mineralização é mais rápida usando-se uma concentração intermédia de peróxido de hidrogénio; para a concentração mais alta verifica-se que a mineralização é mais lenta, o que poderá em parte ser explicado pelo efeito de *scavenging* dos radicais a concentrações muito elevadas de H₂O₂ (equação (25)). Porém, as diferenças são pouco significativas, atingindo-se ao fim de 3 horas de reacção níveis de conversão em CO₂ e H₂O da ordem dos 25-30%, para qualquer concentração de oxidante usada.

Ao longo de cada reacção foi também monitorizada a evolução do pH, ilustrada na Figura 19. Observa-se que há uma tendência para a diminuição deste ao longo da reacção, o que se deve à formação de ácidos carboxílicos durante a mineralização do CFVP. Note-se que existe uma relação clara entre o nível de decaimento do pH e a evolução do TOC (Figura 18 e Figura 19), ou seja, quando maior o nível de mineralização, mais ácido se torna o meio.

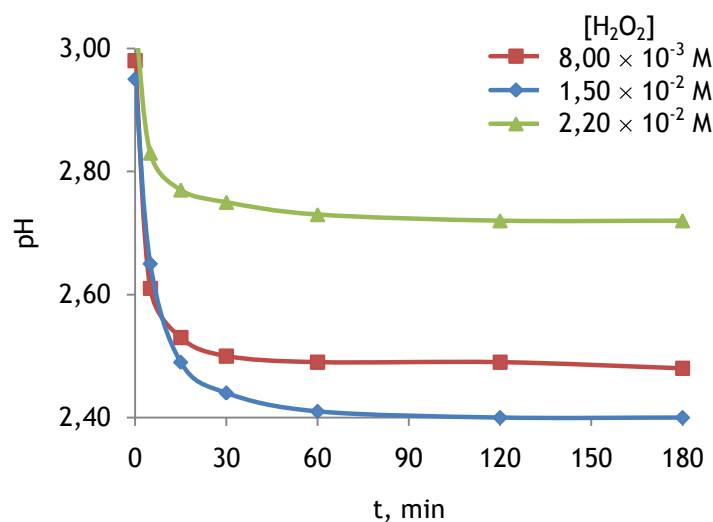


Figura 19- Evolução do pH, ao longo do tempo, para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

4.5.3 Estudo da influência da concentração de Fe^{2+} na degradação do CFVP

Fizeram-se, também, ensaios de oxidação variando a concentração inicial de Ferro (II), apresentando-se as condições experimentais na Tabela 16, e os resultados da cinética na Figura 20.

Tabela 16- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação da concentração de Ferro (II).

	A	D	E
pH	3,00	3,00	3,00
T, °C	30,0	30,0	30,0
$[H_2O_2]$, M	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$
$[Fe^{2+}]$, M	$4,60 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-5}$
$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (molar)	32,6	150,0	267,9

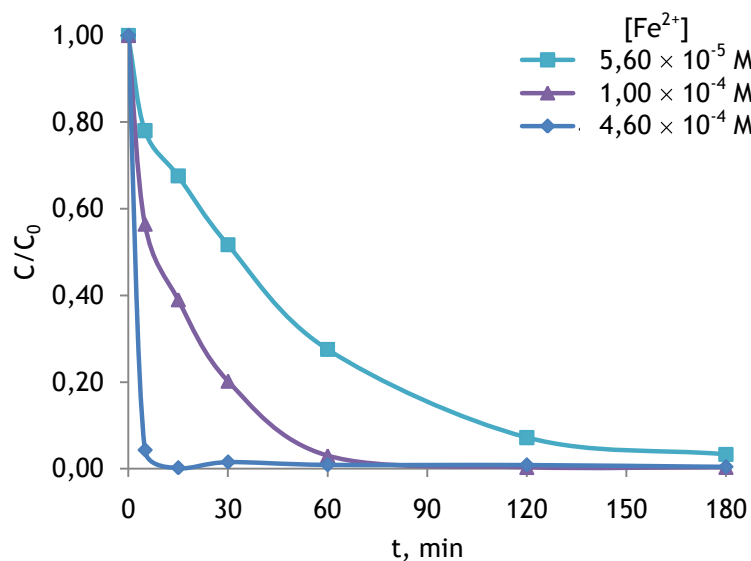


Figura 20- Efeito da concentração de Fe(II) na degradação do CFVP.

Da análise da Figura 20 pode observar-se que a melhor degradação é a que usa as condições do ensaio A (concentração inicial de Fe^{2+} de $4,60 \times 10^{-4}$ M). Pode também observar-se que, como o Fe^{2+} funciona como catalisador da reacção, ou seja, é o responsável pela formação de radicais hidroxilo, para os ensaios com menores concentrações em Fe^{2+} a degradação é mais lenta, devido ao facto de existir menos catalisador para a mesma quantidade de Peróxido de Hidrogénio. Pelas mesmas razões que acima mencionadas quando se variou a concentração de oxidante, nos ensaios subsequentes (excepto quando se pretende variar a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) usar-se-á a concentração intermédia de sal de ferro (na prática levaria também a uma diminuição nos custos operatórios face ao ensaio A), pois atingiu-se uma concentração de pesticida nula em apenas cerca de 1 hora de reacção.

Na Figura 21 apresenta-se a variação do pH ao longo do tempo para os diferentes ensaios, observando-se, do mesmo modo que na Figura 19, que há uma tendência para a diminuição deste ao longo da reacção. Neste caso, para a concentração mais elevada de ferro há uma diminuição mais acentuada do pH; a concentrações menores os perfis são semelhantes.

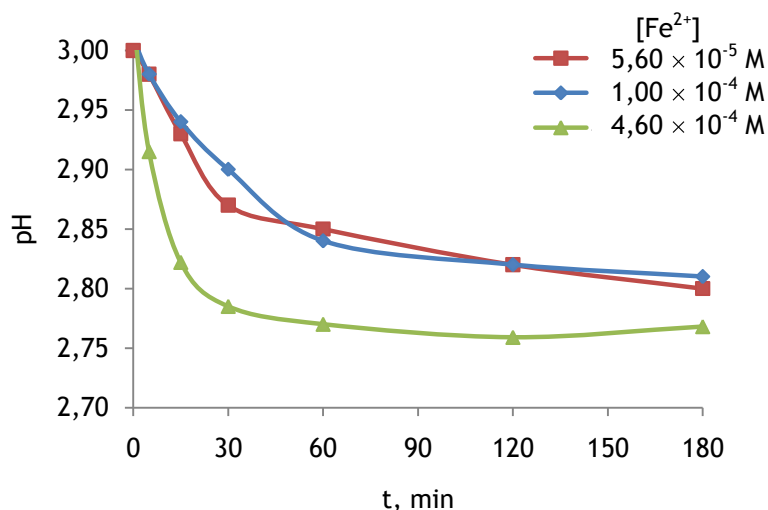


Figura 21- Evolução do pH, ao longo do tempo, para diferentes concentrações iniciais de Fe^{2+} .

4.5.4 Estudo da influência da razão molar H_2O_2/Fe^{2+} na degradação do CFVP

De modo a poder estudar-se a degradação do CFVP em função da razão molar H_2O_2/Fe^{2+} , executaram-se várias reacções variando o valor desta razão. Na Tabela 17 encontram-se as condições utilizadas nos ensaios, e na Figura 22 os resultados obtidos.

Tabela 17- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação da razão molar H_2O_2/Fe^{2+} .

	A	B	C	D
pH	3,00	3,00	3,00	3,00
T, °C	30,0	30,0	30,0	30,0
$[H_2O_2]$, M	$1,50 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$
$[Fe^{2+}]$, M	$4,60 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (molar)	32,6	17,4	47,8	150,0
	E	F	G	
pH	3,00	3,00	3,00	
T, °C	30,0	30,0	30,0	
$[H_2O_2]$, M	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-2}$	
$[Fe^{2+}]$, M	$5,60 \times 10^{-5}$	$8,66 \times 10^{-5}$	$4,60 \times 10^{-4}$	
$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (molar)	267,9	17,3	25,0	

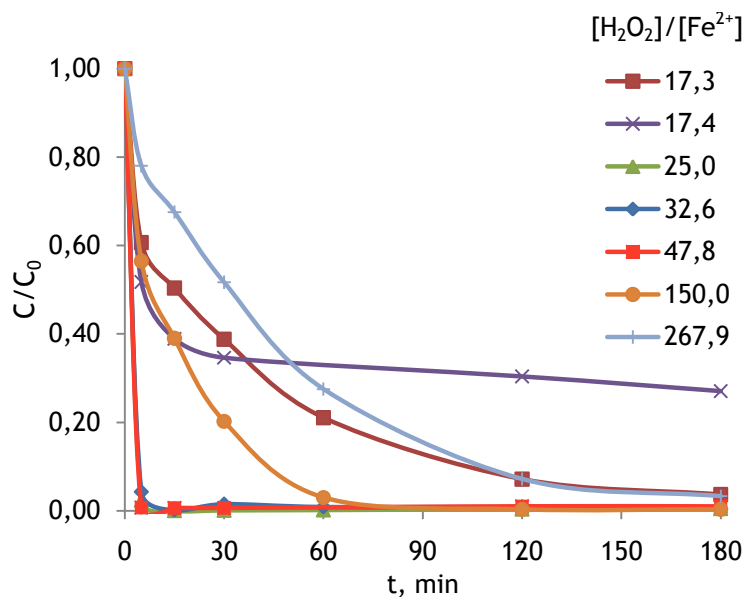


Figura 22- Efeito da razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (molar) na degradação do CFVP.

Da análise da Figura 22 pode-se observar que para as razões de $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ mais baixas (17,3 e 17,4) a degradação do composto não é muito eficiente, o que poderá dever-se ao facto de existir pouco H_2O_2 ou muito Fe^{2+} , havendo deste modo pouco oxidante para degradar o pesticida ou *scavenging* dos radicais pelo sal de ferro, respectivamente (Ramirez *et al.*, 2009). Neste último caso, e porque o radical hidroxilo não é selectivo, reage com o Fe(II) em excesso existente no meio, segundo a equação (26), não sendo assim o ferro usado como catalisador e diminuindo a quantidade de radicais disponíveis para degradarem os compostos orgânicos. Por outro lado, para razões $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ muito grandes (150,0 e sobretudo 267,9) o processo também não é tão eficiente como para razões intermédias, o que se pode dever à existência de excesso de H_2O_2 , ocorrendo o *scavenging* dos radicais por parte do peróxido de hidrogénio (Ramirez *et al.*, 2009). Neste caso ocorre o consumo indesejável do peróxido de hidrogénio pelos radicais hidroxilo, segundo a equação (25), ou pelo facto de existir pouco Fe^{2+} , tendo-se assim pouco catalisador para conseguir produzir os radicais hidroxilo de forma rápida.

Em conclusão, os resultados da Figura 22 mostram a existência de uma razão H_2O_2/Fe^{2+} óptima, a qual deverá estar entre cerca de 25 e 150 (molar).

4.5.5 Estudo da influência do pH inicial na degradação do CFVP

De modo a estudar-se o comportamento da cinética da reacção mediante o pH inicial utilizado no meio, fizeram-se vários ensaios de oxidação usando-se um diferente pH em cada um deles. As condições utilizadas encontram-se na Tabela 18, e os resultados na Figura 23.

Tabela 18- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação do pH.

	D	H	I	J
pH	3,00	2,00	4,00	5,00
T, °C	30,0	30,0	30,0	30,0
[H ₂ O ₂], M	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$
[Fe ²⁺], M	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺] (molar)	150,0	150,0	150,0	150,0

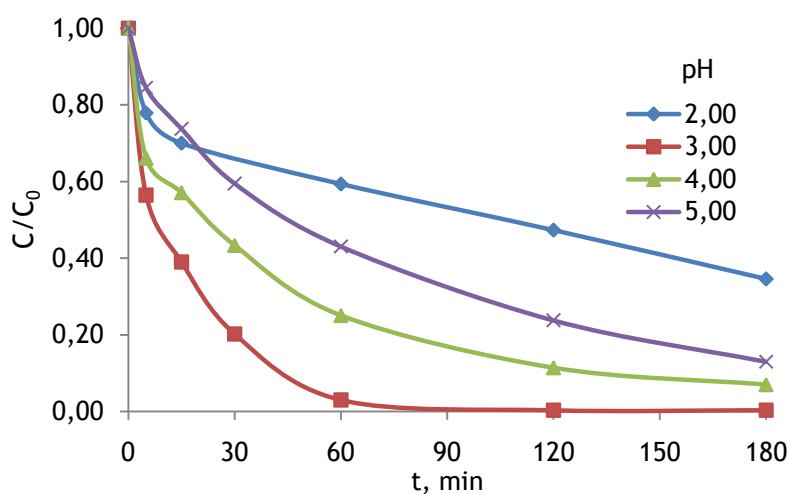


Figura 23- Efeito do pH na degradação do CFVP.

Da análise da Figura 23 pode constatar-se que a degradação é mais eficiente usando um pH inicial de 3,00, pois obtém-se ao fim de 60 minutos de reacção cerca de 99% de degradação do composto inicial. Por outro lado, nestas condições há no início da reacção um decaimento elevado da concentração de CFVP de cerca de 40% em apenas 5 minutos. Para um pH de 2,00 a degradação é muito mais lenta, uma vez que, segundo Rodrigues *et al.* (2009), os iões H⁺ em excesso reagem com o H₂O₂, produzindo H₃O₂⁺, o qual é estável e não reage com o Fe²⁺, não havendo assim formação de radicais hidroxilo. Para além do mais, os radicais hidroxilo podem ser consumidos por reacções paralelas quando existe excesso de H⁺, formando água.

Para valores de pH superiores a 3,00 (4,00 e 5,00), verifica-se que a degradação é mais lenta, o que, segundo Rodrigues *et al.* (2009), se deve à formação de espécies de ferro que inibem a reacção entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 , e portanto inibem a produção de radicais hidroxilo. Para além disso, a estabilidade do H_2O_2 é menor a pH elevado.

4.5.6 Estudo da influência da temperatura na degradação do CFVP

Para finalizar o estudo da degradação do CFVP, executaram-se alguns ensaios de oxidação a diferentes temperaturas usando-se o pH inicial óptimo de 3,00. As condições experimentais utilizadas são as que se apresentam na Tabela 19.

Tabela 19- Condições experimentais utilizadas para estudar a degradação do CFVP mediante a variação da temperatura.

	D	K	L	M
pH	3,00	3,00	3,00	3,00
T, °C	30,0	10,0	50,0	70,0
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$
$[\text{Fe}^{2+}]$, M	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	150,0	150,0	150,0	150,0

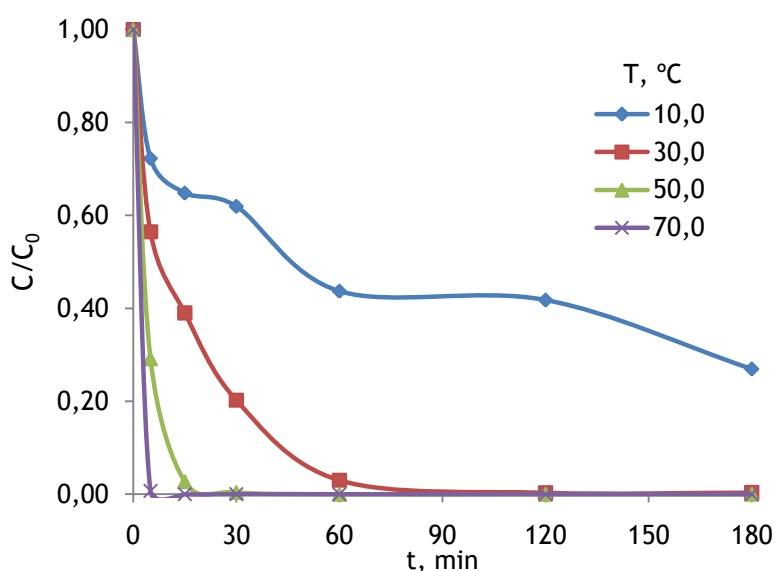


Figura 24- Efeito da temperatura na degradação do CFVP.

Da análise da Figura 24 pode verificar-se que a degradação mais rápida acontece para as temperaturas mais elevadas, tal como se pode observar na literatura encontrada. Esta tendência pode ser explicada pela influência da temperatura nas constantes cinéticas, pela lei de Arrhenius (Rodrigues *et al.*, 2009). No entanto, é de notar que para a temperatura de 30 °C consegue-se uma degradação relativamente rápida, pese embora não tão rápida como a 50 ou 70 °C (neste último atinge-se uma remoção total do pesticida em apenas 5 minutos).

Na Figura 25 apresenta-se a variação do pH ao longo do tempo para as diferentes reacções, observando-se, do mesmo modo que anteriormente, que há uma tendência para a diminuição deste ao longo da reacção, o que se deve à formação de ácidos carboxílicos, como compostos intermédios, durante a mineralização do CFVP. Tal diminuição é particularmente acentuada para os ensaios nos quais a oxidação é também mais rápida, ou seja, às temperaturas mais elevadas.

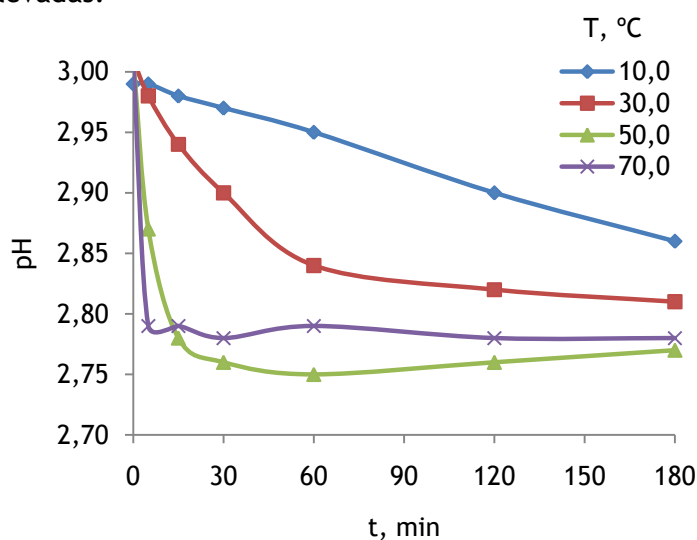


Figura 25- Evolução do pH, ao longo do tempo, para diferentes temperaturas iniciais.

Na Figura 26 apresenta-se a mineralização ao longo do tempo para as diferentes temperaturas estudadas.

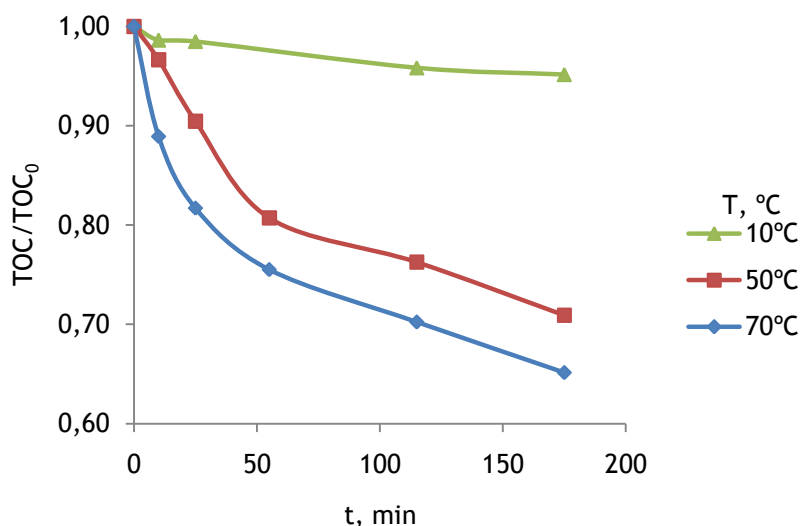


Figura 26- Mineralização ao longo do tempo para diferentes temperaturas.

Da análise da Figura 26 pode verificar-se que a mineralização do clorfenvinfos torna-se mais eficiente à medida que se aumenta a temperatura do meio. Isto deve-se ao facto de o aumento de temperatura favorecer as constantes cinéticas (lei de Arrhenius), o que se traduz numa velocidade de degradação maior, tal como foi referido anteriormente. Porém, mesmo à temperatura de 70 °C o grau de conversão completa (em CO₂ e H₂O) é baixo, cerca de 35%. Seria interessante, em trabalhos posteriores, aumentar-se o tempo de reacção, pois os resultados mostram uma clara tendência para se conseguirem taxas de mineralização bem superiores, quer a 50, quer a 70 °C.

É de notar que, para todos os ensaios em geral, a velocidade de degradação do CFVP apresenta duas etapas: a primeira, até cerca dos 30 minutos de reacção (embora este valor dependa das condições, e portanto varie de ensaio para ensaio), é muito rápida, continuando depois, a segunda etapa, de uma forma muito mais lenta. A principal razão para este comportamento encontra-se no facto de os iões Fe²⁺ reagirem muito rapidamente com o H₂O₂, produzindo uma grande quantidade de radicais hidroxilo, os quais possuem um poder oxidante elevado e reagem de forma muito rápida com o CFVP. No momento em que o catalisador é completamente consumido, prossegue a etapa da sua regeneração. No entanto, esta etapa é mais lenta que a etapa anterior, definindo-se, assim, como a etapa controlante da reacção de degradação do CFVP. Deste modo, pode dizer-se que a segunda etapa da reacção de degradação é mais lenta devido ao facto do Fe²⁺ ser consumido de forma rápida e regenerado muito lentamente (Franco, 2008).

5 Conclusões

Este trabalho incidiu sobre o desenvolvimento de um método analítico para quantificação do CFVP em águas, assim como no estudo da degradação do CFVP usando um processo tipo Fenton.

Relativamente ao método analítico para quantificação do CFVP em águas, o limite de detecção obtido por HPLC UV-vis foi de 0,61 mg/L, e o valor de recuperação média foi de 85%.

Para o estudo da degradação do CFVP, analisou-se a variação desta com a variação da concentração inicial de H_2O_2 , de Fe^{2+} , do pH e da temperatura, em reactor fechado.

Relativamente a este estudo paramétrico pelo processo Fenton, conclui-se que a degradação de CFVP depende das condições operatórias empregues, verificando-se que esta melhora significativamente com o aumento da temperatura; relativamente ao efeito do pH, observou-se que a degradação é melhor usando o valor de 3,0. Quanto aos outros parâmetros, concentração inicial de H_2O_2 e de Fe^{2+} , concluiu-se que estes afectam a degradação do composto de uma forma positiva ou negativa, dependendo do seu valor e da razão entre eles. O processo e mecanismo são complexos, mas este último comportamento pode em parte ser explicado pela existência reacções paralelas indesejáveis quando uma das espécies está em excesso, ou pelo abrandamento quando deficitária.

Observou-se uma diminuição do pH ao longo da oxidação do pesticida, o que parece estar em consonância com a degradação e/ou mineralização do mesmo. Nas melhores condições testadas, obteve-se uma taxa de mineralização de 35% após 180 minutos (a 70 °C).

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

Os objectivos principais propostos foram alcançados, visto que se validou o método de quantificação do CFVP em matrizes aquosas, usando HPLC-UV, e se estudou parametricamente a degradação do pesticida.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Dado o tempo disponível para o desenvolvimento deste trabalho, 5 meses, não foi possível cumprir com todos os objectivos inicialmente propostos. Deste modo, sugere-se para trabalho futuro:

- desenvolvimento de um método de extracção de modo a baixar os limites de detecção;
- estudar a degradação do CFVP por foto-Fenton.

Seria igualmente importante, numa fase subsequente, testar ou outros processos de oxidação avançados, e para os melhor ou mais promissor AOP identificar os produtos intermediários e finais de oxidação, analisando também a toxicidade da água final tratada.

7 Referências

- Acero, J., Real, F., Benitez, F., González, A., 2008. Oxidation of chlorfenvinphos in ultra pure and natural waters by ozonation and photochemical processes. *Water Research* 42, 3198-3206.
- Ellison, S., Rosslein, M., Williams, A., EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2^aed., 2000
- Faria, P., Castro, J.P., 2001. Oxidação química com reagente de Fenton. Projecto de Investigação da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Franco, J., 2008. Homogeneous and heterogeneous oxidation of the azo dye Orange II with Fenton's reagent-based processes, Tese de Doutoramento da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Gromboni, C., Kamogawa, M., Ferreira, A., Nóbrega, J., Nogueira, A., 2007. Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185, 32-37.
- Hincapié, M., Maldonado, M., Oller, I., Gernjak, W., Sánchez-Pérez, J., Ballesteros, M., Malato, S., 2005. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today* 101, 203-210.
- Klamerth, N., Gernjak, W., Malato, S., Agüera, A., Lendl, B., 2009. Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway. *Water Research* 43, 441-449.
- Maldonado, M., Malato, S., Pérez-Estrada, L., Gernjak, W., Oller, I., Doménech, X., Peral, J., 2006. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *Journal of Hazardous Materials B138*, 363-369.
- Metcalf, R., 2005. Insect Control, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley.
- Miller, James, Miller, Jane, Statistics and chemometrics for analytical chemistry, 4^aed, Pearson Prentice Hall, 2000.
- Pérez, M., Torrades, F., Doménech, X., Peral, J., 2002. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research* 36, 2703-2710.

- Ramirez, J., Duarte, F., Martins, F., Costa, C., Madeira, L., 2009. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. *Chemical Engineering Journal* 148, 394-404.
- Ratola, N., Martins, L., Alves, A., 2004. Ochratoxin A in wines-assessing global uncertainty associated with the results. *Analytica Chimica Acta* 513, 319-324.
- Rodrigues, C., Madeira, L., Boaventura, R., 2009. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. *Journal of Hazardous Materials* 164, 987-994.
- Sanches, S., Crespo, M., Pereira, V., 2010. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research* 44, 1809-1818.

- ATSDR (a): <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts83.html>, acedido a 19/02/2010.
- ATSDR (b): <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp83-c6.pdf>, acedido a 19/02/2010.
- Sigma-Aldrich: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>, acedido a 20/03/2010.

Anexo 1- Cálculo da incerteza associada à preparação dos padrões*Tabela 20- Cálculo da incerteza associada à preparação dos padrões.*

$C_{\text{padrões}}$, mg/L	$\Delta C_{\text{padrões}}$, mg/L	$\Delta C/C$
0,10	0,009	0,090
0,25	0,009	0,037
0,50	0,009	0,019
1,0	0,010	0,010
2,5	0,013	0,005
5,0	0,024	0,005
10,0	0,047	0,005
25,0	0,154	0,006
50,0	0,255	0,005
100,0	0,477	0,005

Anexo 2- Estudo da sorção do CFVP pelos filtros

Tabela 21- Percentagem de retenção do CFVP pelos filtros testados.

Filtros	Área	A _{média}	%retenção	Filtros	Área	A _{média}	%retenção																																								
Fibra de Vidro	295297	287085	18	Papel	100975	99625	22																																								
	278872				98275			Nylon	74191	72238	79	PTFE	23930	23499	81	70284	23068	PP	15554	15658	96	Celulose	7390	7174	94	15762	6958	PVDF	265219	268976	38	Padrão	128739	127014	---	272732	5,0 mg/L	125288	Padrão	357788	352193	---					10,0 mg/L
Nylon	74191	72238	79	PTFE	23930	23499	81																																								
	70284				23068			PP	15554	15658	96	Celulose	7390	7174	94	15762	6958	PVDF	265219	268976	38	Padrão	128739	127014	---	272732	5,0 mg/L	125288	Padrão	357788	352193	---					10,0 mg/L	346597									
PP	15554	15658	96	Celulose	7390	7174	94																																								
	15762				6958			PVDF	265219	268976	38	Padrão	128739	127014	---	272732	5,0 mg/L	125288	Padrão	357788	352193	---					10,0 mg/L	346597																			
PVDF	265219	268976	38	Padrão	128739	127014	---																																								
	272732			5,0 mg/L	125288			Padrão	357788	352193	---					10,0 mg/L	346597																														
Padrão	357788	352193	---																																												
10,0 mg/L	346597																																														

Anexo 3- Estudo da estabilidade do CFVP a diferentes temperaturas

Tabela 22- Valor da razão entre a área obtida para cada ensaio e a área do padrão de controle.

T, °C	Área	A _{média}	A/A _{padrão}	T, °C	Área	A _{média}	A/A _{padrão}															
4	121754	121604	5,8	60	118956	119995	7,1															
	121454				121034			10	121934	121638	5,8	90	122673	121508	5,9	121341	120343	30	120456	121123	6,2	Padrão
10	121934	121638	5,8	90	122673	121508	5,9															
	121341				120343			30	120456	121123	6,2	Padrão	128965	129120	---	121789	5,0 mg/L	129275				
30	120456	121123	6,2	Padrão	128965	129120	---															
	121789			5,0 mg/L	129275																	

Anexo 4- Estudo das interferências do CFVP com as espécies do reagente de Fenton

Tabela 23- Área e variação em área correspondente a cada amostra referida na secção 4.4.

		[Fe ²⁺], M			
		Padrão 10 mg/L	1,50 × 10 ⁻⁴	3,00 × 10 ⁻⁴	5,00 × 10 ⁻⁴
Área		242765	223716	248417	227163
% Δ _{área}		0	7,85	2,33	6,43
		[H ₂ O ₂], M			
		Padrão 10 mg/L	3,00 × 10 ⁻³	8,00 × 10 ⁻³	3,00 × 10 ⁻²
Área		242765	217176	235079	218107
% Δ _{área}		0	10,54	3,17	10,16
		[Na ₂ SO ₃], M			
		Padrão 10 mg/L	2,00 × 10 ⁻²	5,00 × 10 ⁻²	2,00 × 10 ⁻¹
Área		242765	234001	219049	212638
% Δ _{área}		0	3,61	9,77	12,41
		Padrão 10 mg/L	[H ₂ O ₂] 3,00 × 10 ⁻³ M, [Na ₂ SO ₃] 2,00 × 10 ⁻² M	[H ₂ O ₂] 3,00 × 10 ⁻² M, [Na ₂ SO ₃] 2,00 × 10 ⁻¹ M	
Área		242765	219912		212226
% Δ _{área}		0	9,41		12,58