



Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Pesticidas

CÁTIA ALEXANDRA NOVAIS COSTA

Outubro de 2011

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO



MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



Orientação:
Co-Orientação:





Dissertação / Tese

“PROCESSOS
OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA
REMEDIAÇÃO DE
ÁGUAS
CONTAMINADAS POR
PESTICIDAS”

Trabalho experimental realizado nas instalações do
CIETI (Centro de Inovação em Engenharia e
Tecnologia Industrial), no grupo de investigação NBIN
(Núcleo de Biomateriais e Nanotecnologias)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de várias formas ajudaram na realização deste trabalho:

Aos meus pais, Augusta e Américo Costa, por todo o amor que me deram e sacrifício que passaram para cuidar de mim até hoje. Por me permitirem e ajudarem a realizar os meus sonhos, em particular o sonho de tirar um curso superior. Obrigada por me deixarem escolher o que eu quis e por me motivarem, cada um à sua maneira, a conseguir mais e melhor. Quero que sintam orgulho em mim! Eu orgulho-me de vocês!

Ao meu noivo Ricardo Castro, que eu amo. Obrigado por me alegrar a alma, por me ajudar quando que preciso, por me acalmar, por me conhecer tão bem e adivinhar tudo o que penso e sinto...por me fazer amadurecer, por me chamar à realidade e por me fazer sentir tão bem e tão feliz!

A minha Irmã Alexandra, aos meus sobrinhos Bárbara e Bernardo, à Nani e ao meu cunhado António, por directa ou indirectamente me ajudarem na minha vida, por me fazerem rir e emocionar.

Ao meu amigo de sempre Salvador por me animar e por se lembrar sempre de me visitar.

Aos amigos que o ISEP me deu: à Vânia Correia pela amizade sincera, ao João Gonçalves (Cantoná) por estar sempre presente quando é preciso, à Filipa Bessa (Fi) por tudo o que já passamos e por me ajudar a descomprimir em momentos mais desanimadores deste trabalho, à Helena Gomes (Helen) pela amizade e pela companhia para lanchar e jantar, à Belina Pinheiro por me divertir e por me levar de volta a casa e a tantos outros.

Aos meus simpáticos e divertidos colegas do ISEP, todos me fizeram apreciar mais as aulas e os intervalos, me ajudaram a enfrentar o estudo, os exames e o período pós-exames (“Ai correu-me tão mal...”, “Era tão difícil...” e “Correu mais ou menos...”).

A todos os Professores por me orientarem, por me ensinarem, por me ajudarem a conseguir chegar até aqui.

Ao ISEP ao longo destes anos a minha segunda casa, onde pude crescer e aprender a ser uma pessoa mais responsável e competente.

Ao CIETI por me ter proporcionado as instalações e recursos necessários, para que este estudo se realizasse.

Aos meus colegas de Laboratório pelo bom ambiente que me proporcionaram e por terem criado uma sensação de bem estar a trabalhar. Em especial à Marta Martins, pela amizade e por toda a ajuda e disponibilidade.

À minha orientadora, a Professora Dr^a. Manuela Garrido, e ao meu co-orientador, o Professor Dr. Jorge Garrido, por toda a ajuda e total disponibilidade, por toda a simpatia e boa disposição.

Aos meus bons vizinhos, M^a. Do Carmo e Sr. Luis, e a todas as pessoas, familiares e outras, que me ajudaram na minha vida e me ajudaram a chegar até aqui.

Ao meu Deus, ao meu Anjinho da Guarda, à minha nossa Senhora, ao meu Avozinho Manuel Novais, ao meu outro Avozinho Américo Costa, à minha Tia Rosa e à não menos importante para mim Nuchinha, por tomarem conta de mim e da minha família, e por tudo em que já me ajudaram até hoje e ainda vão ajudar.

MUITO OBRIGADA!

Sincero e do fundo do coração!

Cátia Costa

Resumo

Este trabalho teve como objectivo inicial o estudo de processos oxidativos avançados de forma a remediar e tratar águas contaminadas por pesticidas. No entanto, ao longo do trabalho experimental, constatou-se que os produtos resultantes da degradação de pesticidas são muitas vezes mais tóxicos do que os compostos que lhes deram origem e que, por isso, degradar um composto nem sempre é o melhor para o ambiente. Assim, neste trabalho, procurou-se estudar o processo de degradação com o objectivo de minimizar o impacto ambiental dos pesticidas na água e no ambiente em geral.

A parte experimental deste trabalho foi dividida em duas etapas, sendo que, em ambas, a voltametria de onda quadrada e a espectrofotometria de UV/Vis foram os métodos de análise utilizados, para acompanhar o processo de fotodegradação.

Na primeira etapa estudou-se a relação entre a estrutura química dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop e a sua fotodegradação. Soluções aquosas dos pesticidas enunciados foram submetidas a irradiação UV/vis, com incrementos variáveis de tempo de irradiação.

Os resultados obtidos, nesta etapa, permitiram constatar diferenças na percentagem de degradação dos diferentes pesticidas. Dos pesticidas estudados verificou-se uma maior fotodegradação para o MCPA e MCPP seguido do Dicloroprop e finalmente o 2,4-D que se degradou menos. Os dados obtidos sugerem que a fotodegradação destes pesticidas está intimamente ligada com a estrutura das moléculas. A presença de um maior número de grupos cloro ligados ao anel aromático nos pesticidas 2,4-D e Dicloroprop faz com que estes sejam mais estáveis e por isso se degradam menos que o MCPA e o MCPP. Por outro lado, o facto de o 2,4-D apresentar um potencial de oxidação mais elevado do que o Dicloroprop, faz com que este seja mais difícil de degradar, o que justifica a diferença entre os dois.

Desta forma, foi possível concluir que a estrutura dos pesticidas condiciona o processo de degradação, como esperado.

Na segunda etapa, estudou-se a estabilização dos pesticidas MCPA e MCPP após encapsulação, com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP- β -CD), em água desionizada e em água do rio. Para tal, submeteram-se as soluções aquosas dos pesticidas com e sem ciclodextrina, a irradiação UV/vis, também com incrementos variáveis de tempo.

No caso do MCPA verificou-se que, tanto para água desionizada como para água do rio, que este herbicida encapsulado se degrada bastante menos do que o MCPA livre. O encapsulamento permitiu reduzir quase para metade a taxa de fotodegradação. Assim, confirmou-se que a HP- β -CD permite estabilizar este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação. Desta forma, originam-se menos produtos de degradação, os quais podem ser mais tóxicos, e reduz-se de o impacto ambiental deste herbicida. Verificou-se também que o MCPA livre se degrada mais em água do rio do que em água desionizada, provavelmente devido à matéria orgânica presente nesta água, que promove o processo de degradação.

No que respeita ao MCPP também se constatou que este herbicida se degrada menos encapsulado do que livre, em água desionizada e em água do rio. Neste caso, conseguiu-se reduzir pouco a taxa de fotodegradação, mas, ainda assim se verifica uma estabilização deste pesticida através do encapsulamento. No entanto, tornou-se mais evidente a estabilização do MCPP após encapsulação em água do rio, já que apresenta uma taxa de fotodegradação menor. Este facto demonstra que a HP- β -CD permite estabilizar também este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação, e reduzindo seu impacto ambiental.

Palavras-chave: Fotodegradação, Pesticidas, Encapsulamento, Ciclodextrina, Impacto ambiental, Espectrofotometria, Voltametria de Onda Quadrada.

Abstract

This work's initial target was the study of advanced oxidation processes in order to remedy and treat pesticide contaminated water. However, throughout the experimental work, it was found that the pesticides's degradation products are often more toxic than the compounds that originated them, therefore, degrading a compound is not always the best option for the environment. Thus, this work aimed to study the degradation process in order to minimize the environmental impact of pesticides on water and in the environment in general.

The experimental part of this work was divided into two stages, and in both, the square wave voltammetry and UV/Vis spectrophotometry analysis methods were used to monitor the photodegradation process.

In the first stage the connection between chemical structures of the pesticides MCPA, MCPP, 2,4-D and Dicloroprop and their photodegradation was studied. Aqueous solutions of listed pesticides were subjected to UV/Vis irradiation, with variable increments of irradiation time.

The results obtained, in this step, allowed the observation of differences in the degradation rates of the different pesticides. MCPA and MCPP had the highest photodegradation rate of the studied Pesticides, followed by the Dicloroprop, and finally the 2,4-D was the least degraded. The obtained data suggest that this pesticides photodegradation is closely linked with the molecules's structure. The presence of a higher number of chlorine groups attached to the aromatic ring in the 2,4-D and Dicloroprop pesticides causes them to be more stable and therefore they degrade less than the MCPA and MCPP. On the other hand, the fact that 2,4-D have a higher oxidation potential than the Dicloroprop, makes it more difficult to degrade, which explains the difference between the two.

Thus, it was concluded that the pesticides's structure affects the degradation process, as expected.

In the second step, the stabilization of the pesticides MCPA and MCPP, after encapsulation with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD), was studied in deionized water and river water. With this objective, aqueous solutions of the pesticides with and without cyclodextrin were submitted to UV/Vis irradiation, also with variable time increments.

In the case of MCPA the results showed that, for both deionized water and river water, this herbicide encapsulated degrades considerably less than the MCPA free.

The encapsulation has reduced, by almost half, the photodegradation rate. Therefore, it was confirmed that HP- β -CD allows the stabilization of this pesticide, making it more resistant to photodegradation. This way, less degradation products, that can be more toxic, are originated and the environmental impact of this herbicide is reduced. It was also found that the free MCPA degrades more in river water than in deionized water, probably due to organic matter present in this water, which promotes the degradation process.

Concerning the MCPP, it was also found that this herbicide encapsulated degrades less than free, in both deionized water and river water. In this case, it was possible to slightly reduce the photodegradation rate, but is still possible to verify a stabilization of this pesticide through the encapsulation. However, the stabilization of the MCPP after encapsulation, in river water becomes more evident, since it has a lower photodegradation rate. This shows that HP- β -CD also allows to stabilize this pesticide, making it more resistant to photodegradation, and reducing its environmental impact.

Keywords: Photodegradation, Pesticides, Encapsulation, Cyclodextrin, Environmental Impact, Spectrophotometry, Square Wave Voltammetry.

Índice

1. Introdução	2
1.1. Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)	2
1.2. Os Pesticidas.....	4
1.3. Herbicidas fenoxiacéticos	4
1.4. Pesticidas e a água.....	7
1.5. Fotodegradação - UV	9
1.6. Ciclodextrinas e Encapsulação	10
1.7. Métodos utilizados no estudo da fotodegradação.....	13
1.7.1. A espectrofotometria Ultravioleta e visível (UV/Vis).....	13
1.7.2. Electroquímica – Voltametria de pulso	14
1.8. Cinética das Reacções	16
2. Descrição experimental.....	19
2.1. Material.....	19
2.2. Reagentes:.....	20
2.3. Curvas de calibração	20
2.3.1. Curvas de calibração UV.....	21
2.3.2. Curvas de calibração electroquímica	21
2.4. Estapa 1 - Estudo da relação entre a estrutura química dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop e a sua fotodegradação;.....	21
2.4.1. Preparação de Soluções	22
2.5. Estapa 2 - Fotodegradação – Estudo da estabilização dos pesticidas MCPA e do MCPP através da encapsulação em água desionizada e em água do Rio.	22
2.5.1. Preparação de Soluções - 1ª Fase	23
2.5.2. Preparação de Soluções - 2ª Fase	25
3. Resultados Experimentais	29
3.1. Curvas de Calibração UV/Vis	29
3.2. Curvas de Calibração Electroquímica	31
3.3. Estudo da relação entre a estrutura química dos pesticidas e a sua fotodegradação	34
3.3.1. Estudo da fotodegradação do MCPA e do MCPP	34
3.5. Estudo da estabilização dos pesticidas MCPA e do MCPP através da encapsulação em água desionizada e em água do Rio.....	61
4. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	122

5. Referências Bibliográficas.....	125
[36] Venturini, C.; Nicolini, J.; Machado, C.; Machado, V.; Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas; Quím. Nova [online]; vol.31; n.2; 2008; pp. 360-368.	132

Índice Figuras

Figura 1-1- Estrutura do MCPA (Adaptado de [11]).....	5
Figura 1-2- Estrutura do MCPP (Adaptado de [17]).....	6
Figura 1-3- Estrutura do 2,4-D (Adaptado de [21]).	6
Figura 1-4- Estrutura do Dicloroprop (Adaptado de [24]).....	7
Figura 1-5 - Estruturas moleculares de α , β e γ –ciclodextrinas [38].....	10
Figura 1-6 - Representação esquemática da estrutura funcional das CDs [38].....	11
Figura 1-7- Estrutura química da HP- β -CD [37].	12
Figura 1-8 - Forma da onda quadrada mostrando a amplitude ESW, ΔE altura do degrau, período da onda quadrada T, Td tempo de atraso, e os tempos de medição de corrente 1 e 2 [49].	15
Figura 2-1 – Esquema da instalação de irradiação (Legenda a linha  Corresponde à base onde estão assentes os matrizes,  correspondem às posições onde se colocam os matrizes, as setas  são indicadoras do sentido de rotação).....	26
Figura 2-2 - Fotografia da instalação de Irradiação.....	27
Figura 3-1 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de MCPA compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.	29
Figura 3-2 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de MCPP compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.	30
Figura 3-3 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de 2,4-D compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.....	30
Figura 3-4 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de Dicloroprop compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.....	31
Figura 3-5 - Representação gráfica da corrente de pico (Ip) vs. concentração de MCPA para valores compreendidos entre $1,00 \times 10^{-5}$ mo/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mo/L.....	32
Figura 3-6 - Representação gráfica da Representação gráfica da corrente de pico (Ip) vs. concentração de MCPP, para valores de concentração compreendidos entre $1,00 \times 10^{-5}$ mo/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mo/L.	32
Figura 3-7 - Representação gráfica da Representação gráfica da corrente de pico (Ip) vs. concentração de 2,4-D, para valores compreendidos de concentração entre $1,00 \times 10^{-5}$ mo/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mo/L.	33
Figura 3-8 - Representação gráfica da corrente de pico (Ip) vs. concentração de Dicloroprop para valores de concentração compreendidos entre $1,00 \times 10^{-5}$ mo/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mo/L.	33
Figura 3-9 - Representação espectrofotometrica da fotodegradação do MCPA ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	34
Figura 3-10 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA com a concentração inicial de aproximadamente $5,38 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)	36

Figura 3-11 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA a uma cinética de 2ª ordem.	36
Figura 3-12 - Fotografia de demonstração da coloração das soluções dos pesticidas em estudo após 12h de irradiação. (Da esquerda para a direita 2.4-D, MCPA, Dicloroprop e MCPP.)	47
Figura 3-13 - Representação voltamétrica da fotodegradação do MCPA ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.	40
Figura 3-14- Representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA com a concentração inicial de aproximadamente $5.38 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C1, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)	41
Figura 3-15 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA a uma cinética de 1ª ordem.	42
Figura 3-16 - Representação espectrofotométrica do MCPA e do 2-Metil-4-clorofenol (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	46
Figura 3-17- Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP ao longo do tempo. (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	37
Figura 3-18 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP com a concentração inicial de aproximadamente $5.08 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228 \text{ nm}$. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)	38
Figura 3-19 - Representação voltamétrica da fotodegradação do MCPP ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.	43
Figura 3-20 - Representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP com a concentração inicial de aproximadamente $5.08 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C1, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)	44
Figura 3-21 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPP a uma cinética de 1ª ordem.	45
Figura 3-22 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do 2.4-D ao longo do tempo. (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	49
Figura 3-23 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de 2.4-D com a concentração inicial de aproximadamente $5.16 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228 \text{ nm}$. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)	50
Figura 3-24 - Representação voltamétrica da fotodegradação do 2.4-D ao longo do tempo. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.	53

Figura 3-25 - Representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de 2.4-D com a concentração inicial de aproximadamente $5.16 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C1, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	55
Figura 3-26 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do 2.4-D a uma cinética de 2ª ordem.	56
Figura 3-27 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do Dicloroprop ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	51
Figura 3-28 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de Dicloroprop com a concentração inicial de aproximadamente $5.06 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228 \text{ nm}$. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	52
Figura 3-29 - Representação voltamétrica da fotodegradação do Dicloroprop ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	56
Figura 3-30 - Representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de Dicloroprop com a concentração inicial de aproximadamente $5.06 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C1, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	58
Figura 3-31 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do Dicloroprop a uma cinética de 2ª ordem.....	59
Figura 3-32 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	62
Figura 3-33 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA Livre com a concentração inicial de aproximadamente $5.38 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228 \text{ nm}$. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	64
Figura 3-34 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA livre ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.	69
Figura 3-35- Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA livre com a concentração inicial de aproximadamente $5.38 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	71
Figura 3-36 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA livre a uma cinética de 1ª ordem.....	71
Figura 3-37 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).....	64

Figura 3-38 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD com a concentração inicial de aproximadamente 4.98x10 ⁻⁵ M. Análise espectrofotométrica UV a λ=228 nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)	66
Figura 3-39 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	72
Figura 3-40 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD de concentração inicial de aproximadamente 4.98x10 ⁻⁵ M. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	73
Figura 3-41 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD uma cinética de 1 ^a ordem.	74
Figura 3-42 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).....	67
Figura 3-43 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD com a concentração inicial de aproximadamente 4.88x10 ⁻⁵ M. Análise espectrofotométrica UV a λ=228 nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	68
Figura 3-44 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	75
Figura 3-45 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD de concentração inicial de aproximadamente 4.88x10 ⁻⁵ M. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	76
Figura 3-46 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD a uma cinética de 1 ^a ordem.	77
Figura 3-47- Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	81
Figura 3-48 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA Livre com a concentração inicial de aproximadamente 5.78x10 ⁻⁵ M. Análise espectrofotométrica UV a λ=228 nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	82
Figura 3-49 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA livre ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.	85

Figura 3-50- Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA livre com a concentração inicial de aproximadamente $5.78 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	87
Figura 3-51 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA livre a uma cinética de 1ª ordem.....	87
Figura 3-52 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).....	83
Figura 3-53 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD com a concentração inicial de aproximadamente $5.59 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228 \text{ nm}$. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	84
Figura 3-54 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	88
Figura 3-55 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	89
Figura 3-56 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD de concentração inicial de aproximadamente $5.59 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	90
Figura 3-57 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD a uma cinética de 1ª ordem.	90
Figura 3-58 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	93
Figura 3-59 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP Livre com a concentração inicial de aproximadamente $6.24 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228 \text{ nm}$. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	94
Figura 3-60 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP livre ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.	99
Figura 3-61- Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP livre com a concentração inicial de aproximadamente $6.24 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	101

Figura 3-62 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPP livre a uma cinética de 1ª ordem.....	102
Figura 3-63 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).....	95
Figura 3-64 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD com a concentração inicial de aproximadamente 7.36x10 ⁻⁵ M. Análise espectrofotométrica UV a λ=228 nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)	96
Figura 3-65 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 17.5mM de HP-β-CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	103
Figura 3-66 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD de concentração inicial de aproximadamente 7.36x10 ⁻⁵ M. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	104
Figura 3-67 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPP encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD a uma cinética de 1ª ordem.	105
Figura 3-68 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).....	97
Figura 3-69 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD de concentração inicial de aproximadamente 5.59x10 ⁻⁵ M. Análise espectrofotométrica UV a λ=228 nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	98
Figura 3-70 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	106
Figura 3-71 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD de concentração inicial de aproximadamente 5.59x10 ⁻⁵ M. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	107
Figura 3-72 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD a uma cinética de 1ª ordem.	108
Figura 3-73- Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).	111
Figura 3-74 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP Livre com a concentração inicial de aproximadamente 5.78x10 ⁻⁵ M. Análise espectrofotométrica UV a λ=228 nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que	

é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	112
Figura 3-75 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP livre ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.	115
Figura 3-76- Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP livre com a concentração inicial de aproximadamente 5.78×10^{-5} M. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	116
Figura 3-77 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPP livre a uma cinética de 1ª ordem.....	117
Figura 3-78 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).....	113
Figura 3-79 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD de concentração inicial de aproximadamente 5.87×10^{-5} M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	114
Figura 3-80 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.....	118
Figura 3-81 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD com a concentração inicial de aproximadamente 5.87×10^{-5} M. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.).....	119
Figura 3-82 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD a uma cinética de 1ª ordem.	120

Índice tabelas

Tabela 2-1- Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop e respectiva concentração da solução mãe obtida de cada pesticida.	21
Tabela 2-2 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e dicloroprop e respectiva concentração obtida de cada solução.....	22
Tabela 2-3 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e respectiva concentração obtida de cada solução.....	23
Tabela 2-4 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e respectiva concentração obtida de cada solução.....	24
Tabela 2-5 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e respectiva concentração obtida de cada solução.....	24
Tabela 2-6 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e da ciclodextrina HP- β -CD e respectiva concentração obtida de cada solução.	25
Tabela 3-1- Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228\text{nm}$	35
Tabela 3-2 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPP. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228\text{ nm}$	38
Tabela 3-3- Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do MCPA (voltametria de onda quadrada).	41
Tabela 3-4 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do MCPP (voltametria de onda quadrada).	44
Tabela 3-5 - Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPA e MCPP.	46
Tabela 3-6- Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo (300-700nm) para as soluções de MCPA e MCPP.....	48
Tabela 3-7 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o 2,4-D. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228\text{ nm}$	50
Tabela 3-8 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o Dicloroprop. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228\text{ nm}$	52
Tabela 3-9 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do 2,4-D (voltametria de onda quadrada).	54
Tabela 3-10 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do Dicloroprop (voltametria de onda quadrada).	57

Tabela 3-11- Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo(300-700nm) para o 2.4-D.....	59
Tabela 3-12 - Quadro síntese dos resultados obtidos na etapa 1.....	60
Tabela 3-13 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$.(Nota:Algumas medições foram excluídas para melhor compreensão dos resultados e todos os valores apresentados são valores médios.).....	63
Tabela 3-14 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.	65
Tabela 3-15 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.....	67
Tabela 3-16 - Valores de Intensidade de pico (Ip) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA Livre (voltametria de onda quadrada).	70
Tabela 3-17 - Valores de Intensidade de pico (Ip) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado 17.5 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).....	73
Tabela 3-18 - Valores de Intensidade de pico (Ip) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).....	76
Tabela 3-19 - Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo (300-700nm) para as soluções de MCPA livre, MCPA encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD e MCPA encapsulado com 35mM de HP- β -CD.	78
Tabela 3-20 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPA em água desionizada.	79
Tabela 3-21 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.	82
Tabela 3-22 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.....	84
Tabela 3-23 - Valores de Intensidade de pico (Ip) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA Livre (voltametria de onda quadrada).	86

Tabela 3-24 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).....	89
Tabela 3-25 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPA em água desionizada e água do rio.....	91
Tabela 3-26 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPP livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$.(Nota:Algumas medições foram excluídas para melhor compreensão dos resultados e todos os valores apresentados são valores médios.....	94
Tabela 3-27 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPP encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.	96
Tabela 3-28 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.....	98
Tabela 3-29 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP Livre (voltametria de onda quadrada).	100
Tabela 3-30 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado 17.5mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).....	103
Tabela 3-31 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).....	107
Tabela 3-32 - Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo (300-700nm) para as soluções de MCPP livre, MCPP encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD e MCPP encapsulado com 35mM de HP- β -CD.	109
Tabela 3-33 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPP em água desionizada. ..	110
Tabela 3-34 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPP livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.	112
Tabela 3-35 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$.(Nota:Algumas medições foram excluídas para melhor compreensão dos resultados e todos os valores apresentados são valores médios.).....	114

Tabela 3-36 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP Livre (voltametria de onda quadrada).	116
Tabela 3-37 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).....	119
Tabela 3-38 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPP em água desionizada e água do rio.....	121

Nomenclatura

2,4-D - Ácido diclorofenóxiacético

Abs - Absorvância

C/C0 – Razão entre a concentração num determinado tempo e a concentração inicial (t=0h)

C/C1 – Razão entre a concentração num determinado tempo e a concentração inicial (t=1h)

CD - ciclodextrina

CDs - ciclodextrinas

CIETI - Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

CL50-96h - concentração letal para 50% da população para 96 horas de exposição a um composto

DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano

Dicloroprop - Ácido-2-(2,4-diclorofenoxi)propanóico

DL50- Dose letal 50% - uma dose letal oral para 50 % da população em estudo

E_p - Potencial de pico

EPA - Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos

ETARs - Estações de tratamento de águas Residuais

GC - cromatografia gasosa (gás chromatography)

HPLC - cromatografia líquida de alta eficiência (High-performance liquid chromatography)

HP- β -CD - 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina

I_p - Intensidade de Pico

K - constante cinética

LC - cromatografia líquida (liquid chromatography)

MCPA - Ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético

MCPP - Ácido 2-metil-4-clorofenoxi-propiónico ou Mecoprop

NBIN - Núcleo de Biomateriais e Nanotecnologias

OMS - Organização Mundial da Saúde

POAs - Processos Oxidativos Avançados

POPs - Os Poluentes Orgânicos Persistentes

UNEP- United Nations Environment Programme

UV/Vis – Ultravioleta e visível

β -CD - β -ciclodextrina

λ – Comprimento de onda

1. Introdução

Nas últimas décadas, com o aumento da população mundial a necessidade de se aumentar a produção dos géneros alimentícios provocou o desenvolvimento e a optimização das tecnologias de produção, sendo desta forma possível, um incremento substancial do fornecimento agrícola. Este crescimento da produtividade agrícola está relacionado com a utilização de fertilizantes, adubos químicos e com a aplicação de pesticidas. Estas substâncias possuem uma elevada resistência à degradação natural, uma grande mobilidade e uma elevada toxicidade [1]. Apesar de conhecidas as características destas substâncias, ainda se verifica uma abundante utilização de agrotóxicos por todo o mundo. Desta forma, a agricultura é uma das actividades responsáveis pela difusão de poluentes orgânicos persistentes [2].

1.1. Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)

Os Poluentes Orgânicos Persistentes são compostos orgânicos resistentes à degradação química, fotolítica e biológica. Têm uma origem essencialmente antropogénica, principalmente associada ao fabrico e utilização de compostos químicos [3].

Em geral estes compostos possuem baixa solubilidade em água, mas alta solubilidade nos lípidos, o que conseqüentemente provoca a sua acumulação nos tecidos adiposos. A persistência diz respeito ao intervalo de tempo que um composto é capaz de permanecer no ambiente antes de ser degradado noutros compostos mais simples. Esta característica, associada ao facto de serem altamente solúveis nos lípidos, potencia a sua perigosidade ao nível da cadeia alimentar, e conseqüentemente, os riscos de exposição dos consumidores de topo, como é o caso do homem.

Estes compostos são semi-voláteis, o que favorece o seu aparecimento em fase gasosa e a sua adsorção em partículas atmosféricas o que, por sua vez, facilita o transporte aéreo por longas distâncias. Desta forma, os POPs podem ser encontrados por todo o mundo, mesmo em locais onde nunca foram fabricados ou utilizados [4].

Actualmente, muitos destes compostos estão sujeitos a restrições, mas a sua utilização é ainda comum em muitos países. As alternativas existentes possuem, ainda, custos elevados o que faz com estas alternativas não tenham uma utilização generalizada [5].

A Decisão 19/13 do Conselho Directivo da Organização das Nações Unidas para o Ambiente (UNEP- United Nations Environment Programme), aprovada pelo Governo em Fevereiro de 1997, identificou doze POPs prioritários (DDT (Dicloro-difenil-tricloroetano), aldrina, dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex, toxafeno,

policlorobifenilos, dioxinas e furanos) para os quais a acção internacional deve ser iniciada para proteger a saúde humana e o ambiente [6].

Em 2001, na Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, foi assinado um tratado ambiental internacional que visa eliminar ou restringir a produção e utilização de POPs. A Convenção entrou em vigor em 17 de Maio de 2004 com a ratificação inicial de 128 de 151 países signatários. Portugal ratificou a Convenção através do Decreto nº 15/2004 de 3 de Junho.

Na Convenção foi definido um processo pelo qual os compostos tóxicos persistentes podem ser revistos e adicionados à convenção, caso cumpram certos critérios de persistência e ameaça transfronteiriça [7]. Desta forma, foram definidos factores para o desenvolvimento de critérios para identificação de outros poluentes orgânicos persistentes, esses factores são:

- A Persistência: capacidade de resistir à degradação em vários meios, por exemplo, ar, solo, água, sedimento, medidas como o tempo de semi-vida da substância no meio.
- A Bioacumulação: capacidade de uma substância química para se acumular nos tecidos vivos para níveis mais elevados do que aqueles no meio ambiente, expressa como o quociente entre a concentração no tecido alvo e a concentração ambiental.
- A Toxicidade: capacidade de uma substância química causar dano ao homem e outros organismos, aos ecossistemas ou ao meio ambiente.
- A Volatilidade: capacidade de uma substância química para vaporizar no ar, medida em Pascal.
- A Longa Distância de transporte: evidenciada por meio de medições da substância química na biota em regiões remotas.
- A Biodisponibilidade: baseado em dados de campo ou pareceres de peritos também tem sido proposta como um critério para a identificação de poluentes orgânicos persistentes.[6]

No entanto, apesar de todos os critérios definidos, é por vezes muito difícil atribuir directamente a responsabilidade de uma doença a um composto classificado como POP. Este facto é ainda agravado pelo facto de, na maior parte das vezes, os POPs não estarem presentes como um único composto, mas em associação com outros compostos. Assim os seres humanos podem ser expostos aos POPs através da alimentação, de acidentes e através da poluição ambiental [4].

Dada a perigosidade destes compostos, neste trabalho, pretende-se encontrar formas de minimizar o impacto ambiental dos POPs, mais especificamente, dos pesticidas.

1.2. Os Pesticidas

Um pesticida é uma substância ou mistura de substâncias com a função de prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga [8]. Os pesticidas são classificados de acordo com as pragas que atacam, denominando-se como: herbicidas (controlo de ervas daninhas) insecticidas (controlo de insectos), fungicidas (controlo de fungos), bactericidas (controlo de bactérias), etc. [8].

Os herbicidas são muito utilizados devido às suas várias formas de actuação. Podem ser utilizados em pré e pós emergência, ou seja, no início ou no fim do crescimento da erva daninha. Quando os herbicidas são utilizados numa fase pós-emergência, podem actuar: de modo sistémico (absorvidos para o interior da planta), por contacto (actuaem somente na zona que contacta com os herbicida), de modo selectivo (actuaem em plantas específicas) e não selectivo (actuaem em qualquer planta). Estes pesticidas podem ser agrupados em famílias químicas, estas famílias são: amidas, triazinas, aromáticos, carbamatos, dinitroanilinas, organofosforados e fénoxi. [9].

Em Portugal, a família dos fenoxiacéticos é uma das mais utilizadas, por este motivo, neste trabalho, estuda-se a degradação de herbicidas da família dos fenoxiacéticos, como é o caso do Ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (ou MCPA), do Ácido 2-metil-4-clorofenoxi-propiónico (Mecoprop ou MCP), do Ácido diclorofenoxiacético (ou 2,4-D) e do Ácido-2-(2,4-diclorofenoxi)propanóico (ou Dicloroprop). [9-10].

1.3. Herbicidas fenoxiacéticos

1.3.1. Ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA)

O MCPA ou ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético é um herbicida amplamente utilizado no controlo de ervas daninhas, de fórmula química $C_9H_9ClO_3$ e cuja estrutura está representada na figura 1-1. [10]

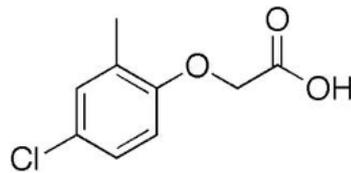
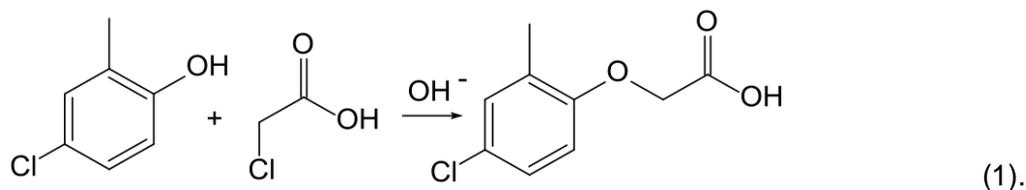


Figura 1-1- Estrutura do MCPA (Adaptado de [11]).

O MCPA é selectivo para as plantas com folhas grandes, e isso inclui a maioria das árvores de folha caduca e as plantas de arroz.

Actualmente é classificado como um pesticida de uso restrito porque atinge águas superficiais e subterrâneas. [12]

O MCPA é sintetizado a partir do fenol correspondente e do ácido cloroacético de acordo com a equação 1 [13]:



A nível de toxicidade este herbicida apresenta para os mamíferos uma dose letal oral para 50 % da população em estudo (DL50- Dose letal 50%) de 962 mg/Kg, é altamente tóxico, irritante para os olhos, pode causar hipotensão e pode causar problemas no fígado.

Para peixes o MCPA apresenta uma concentração letal para 50% da população para 96 horas de exposição a este composto (CL50-96h) de 50 mg/L.

O MCPA após degradação fotolítica tem como principal produto de degradação o 2-metil-4-clorofenol (C₇H₇ClO) [14]. Este produto de degradação é menos tóxico para mamíferos do que o MCPA, pois possui um DL50 de 1320 mg/Kg. No entanto, para os peixes este metabolito, é mais tóxico que o herbicida que lhe deu origem, apresenta uma CL50-96h de 2,3 mg/L [10].

1.3.2. Ácido 2-metil-4-clorofenoxi-propiónico (Mecoprop ou MCPP)

O Mecoprop ou Ácido 2-metil-4-clorofenoxi-propiónico é um herbicida selectivo, usado em plantas ornamentais e na relva de campos de desporto, no controlo de ervas daninhas de folha larga e também é usado em trigo, cevada e aveia [15, 16]. Este herbicida tem como fórmula química C₁₀H₁₁ClO₃ e a sua estrutura está representada na figura 1-2 [10].

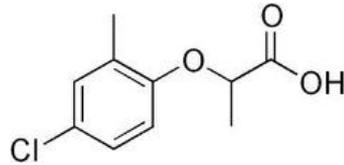


Figura 1-2- Estrutura do MCPP (Adaptado de [17]).

O MCPP é absorvido pelas folhas da planta e transportado para as raízes; este herbicida afecta a actividade enzimática e crescimento da planta [18]. Este pesticida actua de forma relativamente lenta, uma vez que são necessárias três a quatro semanas para controlar o crescimento de ervas daninhas [16].

No que diz respeito à toxicidade, este pesticida apresenta para os mamíferos uma DL50 oral de 1166 mg/Kg, é mutagénico, irritante para as vias respiratória, para a pele e para os olhos. Para peixes o mesmo composto tem um valor de CL50-96h de 240 mg/L [10].

Sabe-se que após degradação microbiológica, o MCPP origina o mesmo composto que o MCPA, o 2-metil-4-clorofenol [19]. Este último composto é menos tóxico que o MCPP pois, como já foi referido anteriormente, este possui um DL50 oral de 1320 mg/Kg para mamíferos. No caso dos peixes o 2-metil-4-clorofenol apresenta um valor de CL50-96h de 2,3 mg/L, logo como no caso anterior, o produto de degradação é mais tóxico para estes organismos do que o composto que lhe deu origem [10].

1.3.3. Ácido diclorofenóxiacético (ou 2,4-D)

O 2,4-D ou Ácido diclorofenóxiacético é usado para controlar vários tipos de ervas daninhas de folha larga. Este pesticida é utilizado na agricultura em pastagens, em hortas e também é usado no controlo de vegetação aquática [20].

A sua fórmula química é $C_8H_6Cl_2O_3$ e a sua estrutura está representada na figura 1-3 [10].

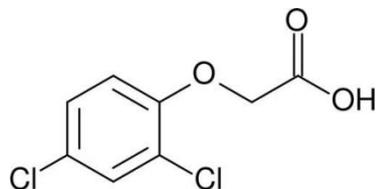


Figura 1-3- Estrutura do 2,4-D (Adaptado de [21]).

Este pesticida actua no tecido vascular da planta [22]. Um aumento anormal na plasticidade da parede celular, a biossíntese de proteínas, e a produção de etileno ocorrem nos tecidos da planta após a exposição a este composto, e estes processos são responsáveis pela divisão celular descontrolada [20, 22].

Relativamente à toxicidade deste composto, este pesticida tem para os mamíferos uma DL50 oral de 469 mg/Kg, é neurotóxico, em doses excessivas pode afectar o sistema digestivo, é possível que seja tóxico para o fígado e para os rins, afecta a reprodução e o desenvolvimento e é irritante para as vias respiratória, para a pele e para os olhos. Para peixes o mesmo composto tem um valor de CL50-96h de 100 mg/L [10].

Após degradação microbiológica, o 2,4-D gera o composto 2,4-Diclorofenol [23]. O 2,4-Diclorofenol é bastante mais tóxico para mamíferos e para peixes do que o 2,4-D, uma vez que, este possui uma DL50 de 47 mg/Kg para mamíferos e no caso dos peixes apresenta um valor de CL50-96h de 2,63 mg/L [10].

1.3.4. Ácido-2-(2,4-diclorofenoxy)propanóico (Dicloroprop)

O Dicloroprop ou o Ácido-2-(2,4-diclorofenoxy)propanóico tem como fórmula química $C_9H_8Cl_2O_3$ e a sua estrutura está representada na figura 1-4 [10].

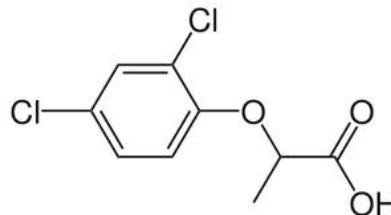


Figura 1-4- Estrutura do Dicloroprop (Adaptado de [24]).

O Dicloroprop é eficaz no controlo de algumas ervas daninhas em cereais de pequeno porte, pode ser usado isoladamente ou pode ser combinado com outros herbicidas, como o MCPA. É também usado no controlo de ervas em terrenos não agrícolas [25].

Acerca da toxicidade deste composto, este pesticida possui para os mamíferos uma DL50 oral de 825 mg/Kg, é tóxico e irritante para a pele e para os olhos. No caso dos peixes possui um valor de CL50-96h de 0.5 mg/L [10].

Após degradação aeróbia no solo, gera o composto 2,4-dichlorophenol que é mais tóxico para mamíferos do que o Dicloroprop, apresenta uma DL50 de 47 mg/Kg [26-10]. No caso dos peixes apresenta um valor de CL50-96h de 2,63 mg/L, sendo assim o produto de degradação menos tóxico para estes organismos que o composto que o originou [10].

1.4. Pesticidas e a água

Um dos problemas dos pesticidas é a sua baixa solubilidade em água, desta forma, estes acabam por se depositar à superfície de sedimentos ou mesmo de seres vivos, percorrendo curtas distâncias relativamente ao ponto de origem [4]. Assim a concentração da maioria dos pesticidas em água é baixa. No entanto, mesmo em concentrações baixas,

os pesticidas representam um risco para algumas espécies aquáticas que os podem bioconcentrar e bioacumular. Deste modo, é difícil admitir um limite de concentração de pesticidas em água pois pode ocorrer biomagnificação ao longo dos níveis tróficos da cadeia alimentar. Contudo, é possível que concentrações altas ocorram após chuvas intensas, principalmente quando áreas envolventes tenham sido recentemente tratadas com doses elevadas de pesticidas [27].

Sabe-se que, a quantidade destes poluentes existente no ar não tem significado, quando comparada com a quantidade armazenada na água [4]. Actualmente, têm sido detectados pesticidas e os seus produtos de degradação em águas superficiais e subterrâneas [28]. Deduz-se, então, que a contaminação directa de pesticidas na água, é um problema bastante grave que suscita uma crescente preocupação [4].

Este problema destaca-se ainda mais quando a água é utilizada para o consumo humano e por isso a União Europeia implementou várias Directivas entre elas a Directiva 80/778/CEE e a Directiva 98/83/CE, relativas à qualidade da água destinada ao consumo humano e a Directiva 2000/60/CE, conhecida como Directiva-Quadro da Água. Desta forma, foram estabelecidas concentrações máximas admissíveis de pesticida na água destinada a consumo humano de 0,1 µg/L, para pesticidas individuais, e de 0,5 µg/L para a quantidade total de pesticidas presente na água. Simultaneamente, com o objectivo de preservar e recuperar águas subterrâneas, implementou-se uma estratégia integrada de protecção e gestão das águas, para que estas conservem ou melhorem a sua qualidade, particularmente no que respeita aos pesticidas. No âmbito da Directiva-Quadro da Água foi definida uma lista de substâncias prioritárias a ser revista, pelo menos, de quatro em quatro anos. É importante referir, que a Comissão Europeia definiu o valor de concentração máxima de pesticidas de 0,1 µg/L, na Directiva 80/778/CEE, tendo em consideração os limites de detecção dos métodos analíticos existentes à data da sua primeira referência [29].

Por sua vez, a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceram limites máximos para pesticidas individuais em água destinada ao consumo humano, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos [27].

Em Portugal, o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, e assim estabelece limites máximos para pesticidas nas águas dependendo do seu destino. O Decreto de lei 306/2007 de 27 de Agosto estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, revendo o Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro, que transpôs para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 98/83/CE [30].

Deste modo, considerando o impacto ambiental dos pesticidas, tornou-se necessário desenvolver processos de degradação eficazes que eliminem estes compostos (pesticidas) sendo, contudo, muito difícil prever o resultado da degradação, uma vez que existe uma grande quantidade de processos envolvidos na dinâmica dos pesticidas no ambiente [27]. Os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), constituem uma alternativa na degradação, uma vez que estes se têm revelado eficientes no tratamento de contaminantes. São amplamente utilizados no tratamento de águas de subsolo e de superfície contaminadas, pois são muito eficazes na destruição de substâncias de difícil degradação e frequentemente em baixa concentração [31].

O processo seleccionado para estudo da degradação foi a fotodegradação, uma vez que, pode ocorrer espontaneamente na natureza através da radiação solar.

1.5. Fotodegradação - UV

Fotodegradação é a decomposição de uma molécula causada pela absorção de fotões, particularmente através dos comprimentos de onda encontrados na luz solar, tais como a radiação infravermelha, luz visível e ultravioleta.

No entanto, outras formas de radiação electromagnética podem causar fotodegradação. Fotodegradação inclui fotodissociação, a separação de moléculas em partículas mais pequenas por fotões. Também inclui a mudança de forma de uma molécula tornando-as irreversivelmente alteradas, como a desnaturação de proteínas.

Uma reacção comum de fotodegradação é a oxidação que é utilizada para destruir os poluentes de água potável e águas residuais. [32] A reacção de oxidação pode ser promovida por fotólise directa, se a energia electromagnética fornecida for equivalente à energia necessária para promover os electrões do estado fundamental para o estado excitado. As reacções fotolíticas podem ser induzidas directamente, se os compostos absorventes forem as espécies a serem degradadas, ou indirectamente, se os compostos absorventes estiverem disponíveis para transferir a energia de um fotão para as espécies a serem remediadas [33-34].

Todavia, mais importante do que degradar os pesticidas é a compreensão do processo de degradação, pois são vários os casos em que os produtos resultantes deste processo são muitas vezes mais tóxicos do que as substâncias que lhes deram origem (como é o caso dos pesticidas em estudo neste trabalho). É importante encontrar formas para minimizar o impacto negativo que os pesticidas têm no ambiente. Para este efeito, têm sido utilizadas moléculas, nomeadamente as ciclodextrinas (CDs), que são capazes de encapsular os pesticidas e modificar as suas propriedades para que seja possível uma

libertação controlada do pesticida. O encapsulamento melhora a eficácia destes compostos através da redução das perdas que ocorrem normalmente por evaporação, lixiviação e decomposição pela acção da luz, reduzindo assim o seu impacto ambiental [35].

As CDs têm sido protagonistas de numerosos estudos, sendo utilizadas com sucesso como moléculas receptoras eficientes na remoção de poluentes lançados no solo. As CDs podem transpor continuamente os contaminantes insolúveis da superfície do solo para a fase aquosa pela formação de complexos solúveis em água. Na fase aquosa, nas Estações de tratamento de águas Residuais (ETARs) os microorganismos podem degradar os contaminantes de forma muito mais simples e rápida, uma vez que estas moléculas se tornam disponíveis para o sistema microbial e também pela capacidade que as CDs possuem em atenuar a toxicidade da molécula inclusa [36].

O encapsulamento geralmente resulta em melhorias nas propriedades físico-químicas dos pesticidas, tais como o aumento da solubilidade e da biodisponibilidade, o aumento da estabilidade no caso de compostos instáveis ou fotodegradáveis, a redução do aroma desagradável e a redução da toxicidade em sistemas vivos [36].

1.6. Ciclodextrinas e Encapsulação

As ciclodextrinas (CDs) são carbohidratos complexos compostos de unidades de glicose (α -D-glicopirranose) unidas por ligações tipo α -1,4.

Por modificação enzimática é possível obter a ciclização de seis, sete ou oito unidades de glicose, dando origem à α , β e γ -CD, respectivamente (figura 1-5) [37].

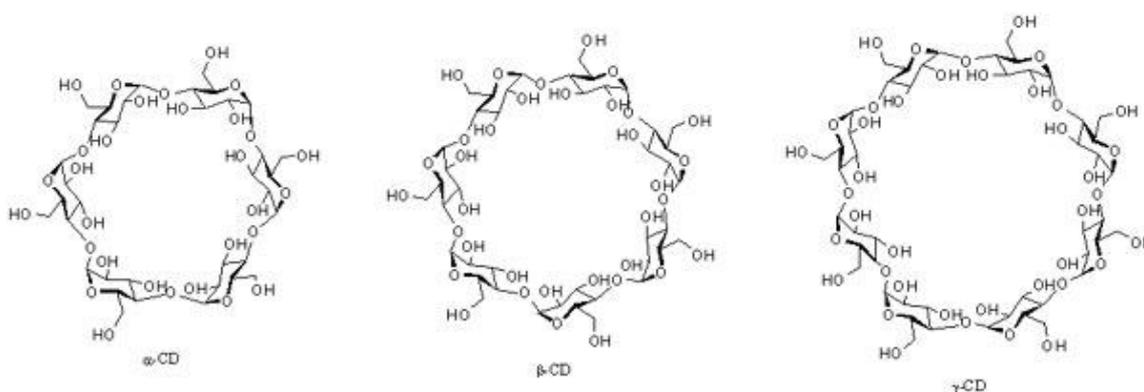


Figura 1-5 - Estruturas moleculares de α , β e γ –ciclodextrinas [38].

A estrutura cristalina das CDs foi estabelecida, em 1942, por estudos de difracção de raios-X, que mostraram que estas moléculas possuem grupos hidroxilo. Os grupos hidroxilo

das extremidades tornam as ciclodextrinas solúveis em água, devido à possibilidade de formação de ligações de hidrogénio com o solvente.

Por outro lado, o interior da cavidade é delimitado pelo alinhamento dos hidrogénios C(3)-H e C(5)-H e pelo oxigénio da ligação éter C(1)-O-C(4), o que lhes confere carácter hidrofóbico, como se pode verificar pela observação da figura 1-6 [37].

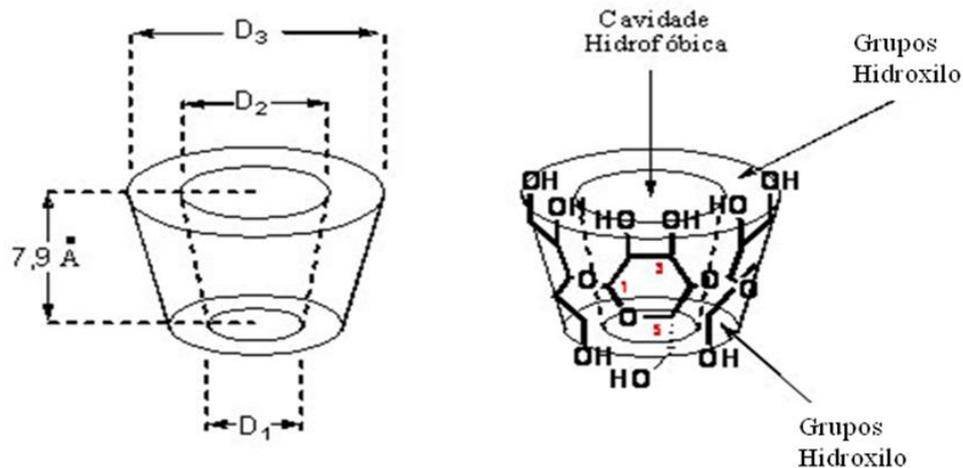


Figura 1-6 - Representação esquemática da estrutura funcional das CDs [38].

Uma das propriedades mais importantes das CDs é a sua capacidade de formar complexos de inclusão com uma grande variedade de moléculas hóspedes (compostos orgânicos ou inorgânicos, de natureza neutra ou iónica) em solução. Estes complexos de inclusão têm vindo a ser utilizados em produtos farmacêuticos, alimentares e agrícolas. Nesses produtos, as CDs comportam-se como veículos de solubilização em água, porque as substâncias apolares estão no interior e a interação com a água ocorre com a parte polar, que fica no exterior. [37]

A formação de complexos de inclusão altera significativamente as características do substrato, tais como: modificações na reactividade química do substrato, fixação de substâncias muito voláteis, melhoria na solubilidade de compostos, estabilização de substâncias sensíveis à luz, protecção da degradação de substâncias por microrganismos. [39]

Entre as CDs de maior aplicabilidade destacam-se a β -ciclodextrina (β -CD), por ser menos dispendiosa e pela sua maior disponibilidade comercial, e a 2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina (HP- β -CD), pela elevada solubilidade aquosa e excelente capacidade de encapsulamento [40].

A 2-hidroxiopropil-beta-ciclodextrina (HP- β -CD), contém sete unidades de α -D-glicopiranosídeos associadas por ligações 1-4, semelhantes às encontradas no amido, do

qual se origina após conversão enzimática, a sua estrutura química pode ser observada na figura 1-7 [41].

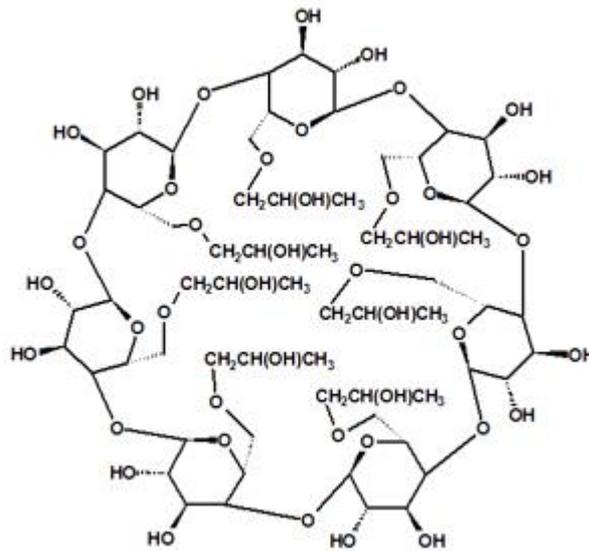


Figura 1-7- Estrutura química da HP- β -CD [37].

A HP- β -CD, é um derivado hidroxialquilo e uma alternativa para α , β e γ ciclodextrinas, com propriedades de solubilidade em água melhoradas e menos tóxica [42].

As vantagens da HP- β -CD são:

- O processo de complexação é muito facilitado em comparação com a nativa β -CD;
- A segurança biológica do excipiente permite uma utilização mais ampla;
- A alta solubilidade aquosa: HP- β -CD é muito solúvel em água à temperatura ambiente. A 25°C, é 65% solúvel em água e a 50°C é 80% solúvel, já que a altas temperaturas, a viscosidade da solução diminui, o que faz com a solubilidade aumente;
- Fácil formação de complexos: Com a HP- β -CD, uma encapsulação em solução aquosa é muito simples: apenas é necessário preparar uma solução de HP- β -CD, adicionar o composto que se pretende encapsular, agitar e aguardar a formação do complexo;

- Baixa toxicidade: De todos os derivados de CDs disponível, a HP- β -CD é a mais segura, uma vez que não permeiam as membranas [43]. A maioria das espécies tolera bem esta CD [42].

1.7. Métodos utilizados no estudo da fotodegradação

Ao longo dos últimos anos, diversas técnicas têm sido desenvolvidas para a determinação e quantificação de pesticidas, com o objectivo de se realizarem análises mais precisas, menos morosas e menos dispendiosas.

A espectrofotometria de UV/Vis, a electroquímica, a cromatografia gasosa (GC), a cromatografia líquida (LC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) são métodos que permitem quantificar pesticidas e permitem consequentemente acompanhar processos de degradação [10, 44].

De todas as metodologias enunciadas, as técnicas cromatográficas são as mais usadas na determinação de pesticidas pois, dependendo do detector e da técnica de extracção utilizados, permitem obter resultados com limites de detecção na gama dos nanogramas a microgramas por litro (ng/L a $\mu\text{g/L}$). No entanto, estas técnicas apresentam como desvantagens: a preparação morosa das amostras, o uso de grande quantidade de reagentes de preços elevados e a instrumentação ser mais dispendiosa [45-46].

Recentemente, as técnicas electroquímicas têm sido muito utilizadas devido às suas vantagens. Possibilitam por vezes a análise directa de amostras, sem necessidade de pré-tratamento, não são vulneráveis à coloração das amostras. Estas técnicas possuem boas selectividade e sensibilidade (limite de detecção da ordem de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$); apresentam uma resposta rápida do eléctrodo e um menor custo económico relativamente às outras técnicas [46].

1.7.1. A espectrofotometria Ultravioleta e visível (UV/Vis)

A Espectrofotometria UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais utilizadas, dada a sua robustez, o seu custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. Os procedimentos envolvem medidas directas de espécies que absorvem radiação e ao mesmo tempo podem ser associadas a esta tecnologia diversas técnicas ou métodos, como cromatografia, electroforese e análises em fluxo.

Os equipamentos mais recentes permitem a aquisição de espectros de absorção em intervalos de tempo da ordem de milésimos de segundos e são disponíveis, inclusive, em versões miniaturizadas ligadas a computadores [47].

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro electromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = e \cdot b \cdot c \quad \text{equação (2)}$$

onde:

A - é a absorvância,

I_0 - é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra;

I - é a intensidade da radiação que emerge da amostra.

e - a absorvidade molar (é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente);

c - é a concentração da espécie absorvente e

b - a distância percorrida pelo feixe através da amostra [47].

1.7.2. Electroquímica – Voltametria de pulso

Face às vantagens descritas no parágrafo anterior, optou-se por utilizar, neste trabalho, a electroquímica como técnica para determinação dos pesticidas em estudo.

Sabe-se que a análise electroquímica tem vindo a ser utilizada na detecção de inúmeras substâncias. Estas determinações experimentais podem ocorrer com a utilização de células electroquímicas convencionais (eléctrodo de trabalho, eléctrodo auxiliar e eléctrodo de referência) ou ainda com a utilização do eléctrodo gotejante de mercúrio [48].

As técnicas voltamétricas de pulso, são destinadas a reduzir os limites de detecção de medidas voltamétricas. Ao aumentar substancialmente a relação entre as correntes faradaica e não-faradaica, estas técnicas permitem a quantificação até o nível de concentração de 10^{-8} M [49].

Existem várias técnicas voltamétricas de pulso entre elas a voltametria de pulso normal, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada.

Na voltametria de pulso normal a corrente faradáica que flui antes do período de amostragem não é utilizada na medição e o fluxo de espécies electroactivas para a superfície do eléctrodo é reduzido.

A voltametria de pulso diferencial é uma melhoria instrumental considerável na discriminação da corrente faradaica da capacitiva. A programação de potencial é feita aplicando-se um impulso de potencial sobreposto numa rampa de potencial linearmente

crescente e cada etapa de aplicação do impulso é definida pelo varrimento de potencial e pelo tempo de varrimento. Contudo este tempo de varrimento é um pouco longo.

A voltametria de onda quadrada apresenta vantagens relativamente às técnicas anteriores. Tem uma maior sensibilidade e é uma técnica muito conveniente do ponto de vista analítico pois apresenta um tempo de varrimento bastante rápido [50].

1.7.2.1. Voltametria de Onda Quadrada (Square-Wave)

Voltametria de onda quadrada é uma técnica diferencial em que uma onda quadrada simétrica é sobreposta a uma escada de potencial base, e é aplicada ao eléctrodo de trabalho (figura 1-8).

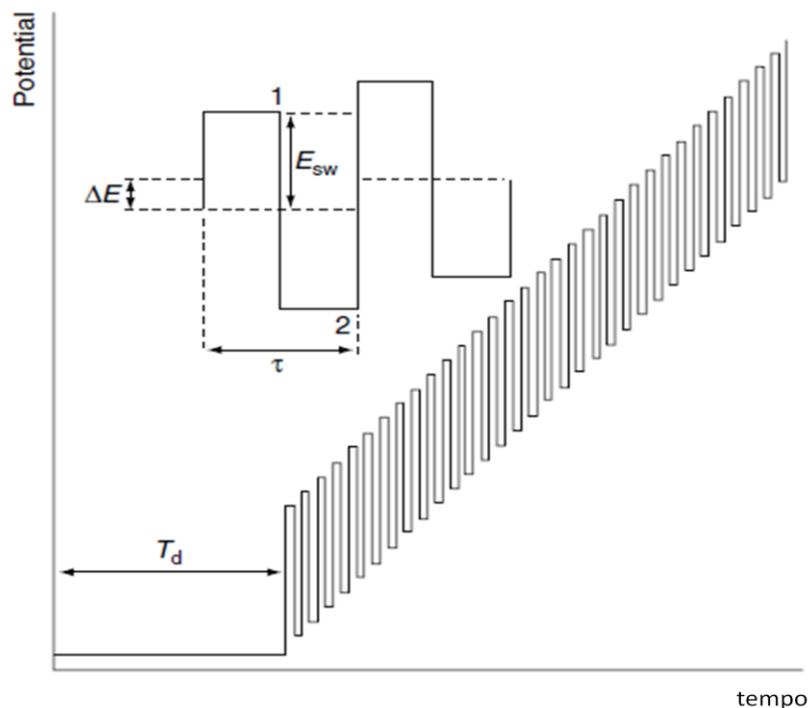


Figura 1-8 - Forma da onda quadrada mostrando a amplitude ESW, ΔE altura do degrau, período da onda quadrada T, T_d tempo de atraso, e os tempos de medição de corrente 1 e 2 [49].

A corrente é recolhida duas vezes durante cada ciclo de onda quadrada: no final do pulso directo e no final do pulso inverso. A diferença entre as duas medidas é colocada na forma gráfica em função da escada de potencial base.

A comparação entre a voltametria de onda quadrada e a voltametria de pulso diferencial, indicou que a corrente de voltametria de onda quadrada é 3.3 a 4 vezes maior, do que a resposta da voltametria de pulso diferencial, o que demonstra uma maior sensibilidade da voltametria de onda quadrada. A principal vantagem desta técnica (onda

quadrada) é a sua velocidade, permite velocidades de varrimento elevadas. Como resultado, o tempo de análise é reduzido drasticamente; um voltamograma completo pode ser gravado dentro de poucos segundos, em comparação com cerca de 2-3 minutos em voltametria de pulso diferencial. Os estudos cinéticos também podem beneficiar da rápida capacidade de varrimento e da natureza inversa de voltametria de onda quadrada [49].

1.8. Cinética das Reacções

Para conhecer um processo de degradação é importante conhecer a cinética das reacções de degradação, para este fim, sabe-se que as leis de velocidade das reacções demonstram a variação da concentração de uma determinada substância em função do tempo como uma função matemática da constante de velocidade (ou constante cinética – k) e da concentração de cada espécie molecular que intervém na reacção.

Diferentes métodos permitem determinar a ordem da reacção como por exemplo os métodos diferenciais, integrais, de meia-vida, etc. Para este estudo o método integral foi o escolhido para a análise dos resultados obtidos.

Para determinação da ordem cinética da reacção através do método integral, admite-se inicialmente uma determinada ordem e integra-se a equação diferencial utilizada para modelar um sistema fechado. Se a ordem admitida for a correcta, o gráfico determinado a partir da integração dos dados de concentração e de tempo, deve ser linear [51].

Se a reacção for de ordem zero a integração da equação resultante do balanço molar com a lei de velocidade da reacção será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \quad \text{equação (3)}$$

na qual a integração de ambos os termos resulta em:

$$-[C_A] = kt + \text{constante} \quad \text{equação (4)}$$

No início da reacção, quando $t = 0$, C_{A0} é a concentração inicial do reagente A e a constante de integração deve ser então igual a $-C_{A0}$.

Isto fornece a lei da velocidade integrada para a reacção de zero ordem:

$$C_A = -kt + C_{A0} \quad \text{equação (5) .}$$

Se a reacção for de 1ª ordem a integração da equação resultante do balanço molar com a lei de velocidade da reacção será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad \text{equação (6)}$$

Esta lei de velocidade pode ser rearranjada para:

$$\frac{dC_A}{C_A} = -kdt \quad \text{equação (7)}$$

a qual por integração de ambos os lados fornece:

$$\ln C_A = -kt + \text{constante} \quad \text{equação (8)}$$

Uma vez que a concentração original C_{A0} é a concentração no início da reacção onde $t=0$, então a constante de integração é igual a $\ln C_{A0}$. A lei da velocidade integrada para a reacção de primeira ordem será então:

$$\ln(C_A/C_{A0}) = -kt \quad \text{equação (9)}$$

Se a reacção for de 2ª ordem a integração da equação resultante do balanço molar com a lei de velocidade da reacção será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad \text{equação (10)}$$

Esta equação da lei da velocidade pode ser rearranjada para:

$$\frac{dC_A}{C_A^2} = -kdt \quad \text{equação (11)}$$

onde a integração de ambos os lados resulta:

$$\frac{1}{C_A} = kt - \text{constante} \quad \text{equação (12)}$$

Uma vez que a concentração original C_{A0} é a concentração no início da reacção, onde $t=0$, $-1/C_{A0}$ é o valor da constante de integração.

Para uma reacção envolvendo apenas um tipo de reagente, a lei da velocidade integrada para uma reacção de segunda ordem será:

$$\frac{1}{C_A} = kt + \left(\frac{1}{C_{A0}} \right) \quad \text{equação (13) [52].}$$

2. Descrição experimental

Durante o presente capítulo apresentar-se-ão as diversas técnicas utilizadas assim como respectivo material/equipamento e reagentes para o estudo dos processos de degradação de todos os pesticidas em estudo: MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop. Os métodos analíticos utilizados foram a voltametria de onda quadrada e a espectrofotometria de UV/Vis.

A parte experimental foi dividida em duas etapas:

- ⇒ Etapa 1 – Estudo da relação entre a estrutura química dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop e a sua fotodegradação;
- ⇒ Etapa 2 – Estudo da estabilização dos pesticidas MCPA e MCPP após encapsulação com ciclodextrinas, em água desionizada e em água do Rio.

É importante referir que este trabalho se apoia em estudos de encapsulamento efectuados anteriormente pelo grupo de investigação CIETI (Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial), mais propriamente pelo núcleo NBIN (Núcleo de Biomateriais e Nanotecnologias), assim todas as condições utilizadas no processo são as melhores condições determinadas experimentalmente.

2.1. Material

No decurso deste trabalho foram usados diversos equipamentos analíticos.

Para a pesagem dos reagentes utilizados, recorreu-se a uma balança analítica, marca Precisa, modelo 205 A Superbal-Series.

Para medição do valor de pH da solução tampão foi usado um medidor de pH da marca Crison, modelo Basic 20.

Na preparação de soluções utilizaram-se pipetas e balões volumétricos de classe A.

Na medição de volumes de solução foram usadas micropipetas de capacidade variável da marca VWR.

Nos estudos envolvendo encapsulação foi usado um agitador orbital, marca IKA, modelo KS 4000 i control. Para auxiliar na dissolução das soluções, utilizou-se um banho de ultra-sons da marca VWR USC, modelo 100TH.

Na filtração das soluções saturadas de pesticidas usaram-se filtros marca Whatman, Cat 1001 125, com porosidade de 125mm.

Para filtração da água do Rio utilizaram-se filtros de seringa da marca Chromafil, modelo Xtra PTFE 45/25 com uma porosidade 0,45 µm.

Nos ensaios de degradação foram usadas Lâmpadas de ultravioleta/Visível (UV/Vis) da marca OSRAM e modelo ULTRA-VITALUX. A luz desta lâmpada é similar na sua composição à radiação da luz solar, emite a radiação visível (700 - 400 nm), UVA (400 - 320 nm) e UVB (320 - 290 nm) sendo, por isso, adequada para simular o sol.

Os estudos voltamétricos foram realizados utilizando uma célula electroquímica convencional de um só compartimento, contendo um eléctrodo de trabalho de carbono vítreo ($d = 2\text{mm}$), um eléctrodo auxiliar de platina e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M). As medições electroquímicas foram efectuadas recorrendo a um potencióstato/galvanóstato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT12. Para a aquisição de dados usou-se o software GPES instalado num computador. Entre cada medição voltamétrica procedeu-se a uma limpeza mecânica (em primeiro lugar o eléctrodo foi polido com alumina e água e posteriormente só com água).

Para medições no espectro Ultra-violeta e visível foi utilizado o espectrofotómetro de UV-Visível da marca Shimadzu, modelo UV-1700 PharmaSpec. A aquisição dos dados era controlada por software "UVProbe 2.10" instalado num computador ligado ao espectrofotómetro.

2.2. Reagentes:

Os herbicidas MCPA, MCPP, Dicloroprop e 2,4-D e os seus produtos de degradação 2,4-diclorofenol e 2-metil-4-clorofenol foram adquiridos à Sigma-Aldrich (Sintra, Portugal). A HP- β -CD foi adquirida à Sigma-Aldrich (Sintra, Portugal) e apresentava uma pureza igual a 99%. Todos os outros reagentes acetato de sódio tri-hidratado, ácido acético concentrado e etanol usados nos ensaios efectuados, no decurso do trabalho laboratorial foram adquiridos à Merck (Lisboa, Portugal), eram de pureza analítica (p.a.), não tendo sido submetidos a qualquer purificação adicional. A água utilizada para a preparação das soluções era de elevada pureza obtida através da filtração por filtros Millipore Milli-Q (resistividade > 18 M Ω cm). A água do rio utilizada neste estudo era proveniente do Rio Leça.

2.3. Curvas de calibração

Antes de iniciar este estudo tornou-se necessária a elaboração de curvas de calibração de todos os pesticidas para os dois métodos analíticos (espectrofotometria UV/Vis e electroquímica), de forma a determinar a quantidade de pesticida em solução e acompanhar a evolução do processo de degradação.

2.3.1. Curvas de calibração UV

As curvas de calibração de todos os pesticidas em estudo foram traçadas através da preparação de padrões de concentração rigorosa e da sua medição no espectrofotómetro de UV/Vis. Preparou-se uma solução mãe de concentração 1×10^{-4} mol/L, e a partir de diluições desta preparam-se padrões com concentração no intervalo entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L. O volume de solução, a quantidade efectivamente pesada de cada pesticida assim como a concentração da solução mãe obtida encontram-se na tabela 2-1. As curvas de calibração foram determinadas no comprimento de onda de 228 nm, correspondente ao máximo de absorvância do pico melhor definido, e serão apresentadas mais à frente.

Tabela 2-1- Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop e respectiva concentração da solução mãe obtida de cada pesticida.

Pesticida	Volume de solução	massa efectivamente pesada	Concentração da Solução Mãe
MCPA	100.00 mL	0,0021	1,05E-04
MCPP		0,0022	1,02E-04
2,4-D		0,0023	1,04E-03
Dicloroprop		0,0024	1,02E-04

2.3.2. Curvas de calibração electroquímica

As curvas de calibração de todos os pesticidas em estudo foram efectuadas através da Voltametria de Onda Quadrada. Fez-se uma adição sucessiva de volumes rigorosos de uma solução padrão mãe rigorosa (concentração de $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L) a 10,00 mL de solução tampão, de pH 4, na célula electroquímica de forma a obter uma curva com concentrações no intervalo entre $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L. Estas curvas de calibração serão apresentadas mais à frente (figuras 3-5, 3-6, 3-7 e 3-8).

2.4. Estapa 1 - Estudo da relação entre a estrutura química dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop e a sua fotodegradação;

A fotodegradação dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop foi estudada submetendo soluções destes pesticidas a irradiação UV/vis, com incrementos de tempos de irradiação variáveis. Neste estudo, a voltametria de onda quadrada e a espectrofotometria UV-Vis foram os métodos de análise utilizados.

2.4.1. Preparação de Soluções

Na preparação da **solução tampão pH 4** pesou-se 3,6 g de acetato de sódio tri-hidratado, para um balão de 1000,0 mL. De seguida, adicionaram-se 4,20 mL de ácido acético concentrado e perpez-se o restante volume com água desionizada.

Para a preparação das **soluções 5×10^{-4} M de cada pesticida em estudo, em água desionizada**, pesou-se a quantidade necessária de cada pesticida de forma a obter uma concentração de $5,00 \times 10^{-4}$ M para um balão volumétrico de 100,00 mL e perpez-se o volume com água desionizada. A quantidade efectivamente pesada e cada pesticida assim como a concentração obtida encontram-se na tabela 2-2. Seguidamente, as soluções foram transferidas para matrizes e colocaram-se os mesmos no agitador orbital a 25°C e a 100 rpm (rotações por minuto) durante 72h, de forma a auxiliar a dissolução dos pesticidas na água. Depois, filtraram-se as soluções com um papel de filtro, garantindo assim que as soluções se encontravam límpidas.

Tabela 2-2 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA, MCPP, 2.4-D e dicloroprop e respectiva concentração obtida de cada solução.

Pesticida	Massa efectivamente pesada (g)	Concentração (M)
MCPA	0,0108	5.38×10^{-4}
MCPP	0,0109	5.08×10^{-4}
2.4-D	0,0114	5.16×10^{-4}
Dicloroprop	0,0119	5.06×10^{-4}

2.5. Estapa 2 - Fotodegradação – Estudo da estabilização dos pesticidas MCPA e do MCPP através da encapsulação em água desionizada e em água do Rio.

Este ensaio foi realizado em duas fases, inicialmente foi realizado um estudo em água desionizada, de forma a analisar comparativamente a degradação do pesticida livre e do pesticida encapsulado numa água pura, e posteriormente foi feito o mesmo estudo em água do rio.

Na primeira fase, o estudo da degradação dos pesticidas MCPA e MCPP livres e encapsulados foram estudados em água desionizada. Para isso submeteram-se as soluções aquosas dos pesticidas com e sem ciclodextrina, a irradiação UV/vis, com incrementos de tempos variáveis.

Estudos anteriores de solubilidade com HP- β -CD demonstraram que a quantidade máxima desta ciclodextrina que pode ser utilizada sem ultrapassar o limite de solubilidade é 35 mM, assim decidiu-se estudar a estabilização dos pesticidas com a máxima quantidade de HP- β -CD e metade desta quantidade máxima (17,5 mM). Por conseguinte, estudou-se a fotodegradação em soluções aquosas do MCPA e do MCPP (concentração de 5×10^{-4} M) com 0mM, 17,5mM e 35 mM, de HP- β -CD.

Na segunda fase, a degradação dos herbicidas livres e encapsulados foi estudada em água do Rio submetendo, como na etapa anterior, estes pesticidas em soluções aquosas com e sem ciclodextrina, a irradiação UV/vis, com os mesmos incrementos de tempo de irradiação variáveis. Tendo em conta os resultados da primeira fase, decidiu-se utilizar a máxima quantidade de HP- β -CD 35 mM para garantir a máxima quantidade de pesticida encapsulado.

A análise destas soluções foi realizada por voltametria de onda quadrada e espectrofotometria UV-Vis.

2.5.1. Preparação de Soluções - 1ª Fase

Para a preparação da **solução tampão de pH 4** procedeu-se como descrito anteriormente no ponto 2.4.1.

Na preparação da **solução mãe de 35 mM de HP- β -CD, em água desionizada (solução A)**, pesou-se efectivamente 5,1100 g de HP- β -CD para um balão volumétrico de 100,00 mL e fez-se o volume com água desionizada. Obtendo-se uma solução com a concentração efectiva de $3,500 \times 10^{-2}$ M de HP- β -CD.

Para preparação das **soluções de MCPA e MCPP 5×10^{-4} M em H₂O desionizada**, procedeu-se como descrito anteriormente no ponto 2.4.1. A quantidade efectivamente pesada e cada pesticida assim como a concentração obtida encontram-se na tabela 2-3.

Tabela 2-3 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e respectiva concentração obtida de cada solução.

Pesticida	Volume de solução (mL)	Massa efectivamente pesada (g)	Concentração (M)
MCPA	50,00	0,0054	$5,38 \times 10^{-4}$
MCPP		0,0067	$6,24 \times 10^{-4}$

Na Preparação das **soluções de MCPA e MCPP 5×10^{-4} M com 17.5mM de HP- β -CD em H₂O desionizada**, pesou-se a quantidade necessária de cada pesticida para um balão volumétrico de 50,00 mL, de forma a obter uma concentração de $5,00 \times 10^{-4}$ M, adicionaram-se 25,00 mL da **solução A** e perfez-se o volume com água desionizada.

A quantidade efectivamente pesada e cada pesticida assim como a concentração obtida encontram-se na tabela 2-4.

Tabela 2-4 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e respectiva concentração obtida de cada solução.

Pesticida	Massa efectivamente pesada (g)	Concentração (M)
MCPA	0,0050	$4,98 \times 10^{-4}$
MCPP	0,0079	$7,36 \times 10^{-4}$

Para preparar as **soluções de MCPA e MCPP 5×10^{-4} M com 35mM de HP- β -CD em H₂O desionizada**, pesou-se a quantidade necessária de cada pesticida para um balão volumétrico de 50,00 mL, de forma a obter uma concentração de $5,00 \times 10^{-4}$ M, e perfez-se o volume com a solução A. Na tabela 2-5 encontram-se as quantidades efectivamente pesadas de cada pesticida assim como a concentração obtida.

Tabela 2-5 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e respectiva concentração obtida de cada solução.

Pesticida	Massa efectivamente pesada (g)	Concentração (M)
MCPA	0,0049	$4,88 \times 10^{-4}$
MCPP	0,0060	$5,59 \times 10^{-4}$

Após preparação, todas as soluções foram transferidas para matrizes e colocaram-se os mesmos no agitador orbital a 25°C e a 100 rpm (rotações por minuto) durante 72h, de forma a auxiliar a dissolução dos pesticidas na água e a permitir a formação do complexo. Posteriormente, filtraram-se as soluções com um papel de filtro, garantindo assim que as soluções se encontravam límpidas.

2.5.2. Preparação de Soluções - 2ª Fase

Na preparação da **solução tampão de pH 4** procedeu-se como descrito anteriormente no ponto 2.4.1.

Para a preparação da **solução mãe de 35 mM de HP-β-CD em água do Rio (solução B)**, das **soluções de MCPA e MCPP 5×10^{-4} M em H₂O do Rio** e das **soluções de MCPA e de MCPP 5×10^{-4} M com 35mM de HP-β-CD em H₂O do Rio**, procedeu-se como descrito anteriormente no ponto 2.5.1 com a alteração de se perfazer o volume com água do rio filtrada (filtros Chromafil). Na tabela 2-6 encontram-se as quantidades efectivamente pesadas de cada substância assim como a concentração obtida.

Tabela 2-6 - Quantidades efectivamente pesadas dos pesticidas MCPA e MCPP e da ciclodextrina HP-β-CD e respectiva concentração obtida de cada solução.

Substância	Volume de solução (mL)	Massa efectivamente pesada (g)	Concentração (M)
MCPA (em H ₂ O do Rio)	50,00	0,0058	$5,78 \times 10^{-4}$
MCPP (em H ₂ O do Rio)		0,0058	$5,40 \times 10^{-4}$
HP-β-CD	200,00	10,2200	0,0350
MCPA (em 35 mM CD)	50,00	0,0060	$5,59 \times 10^{-4}$
MCPP (em 35 mM CD)		0,0063	$5,87 \times 10^{-4}$

Nota: O pH da água desionizada é 5,50 e da água do rio diluída é 5,57.

2.5.1. Método

Após preparação, as soluções dos pesticidas foram irradiadas com lâmpadas UV/Vis à distância de 35 cm, e a rotação de posições dos matrizes foi efectuada de forma a garantir uniformidade da quantidade de radiação recebida por cada solução, como indica o esquema da figura 2-1.

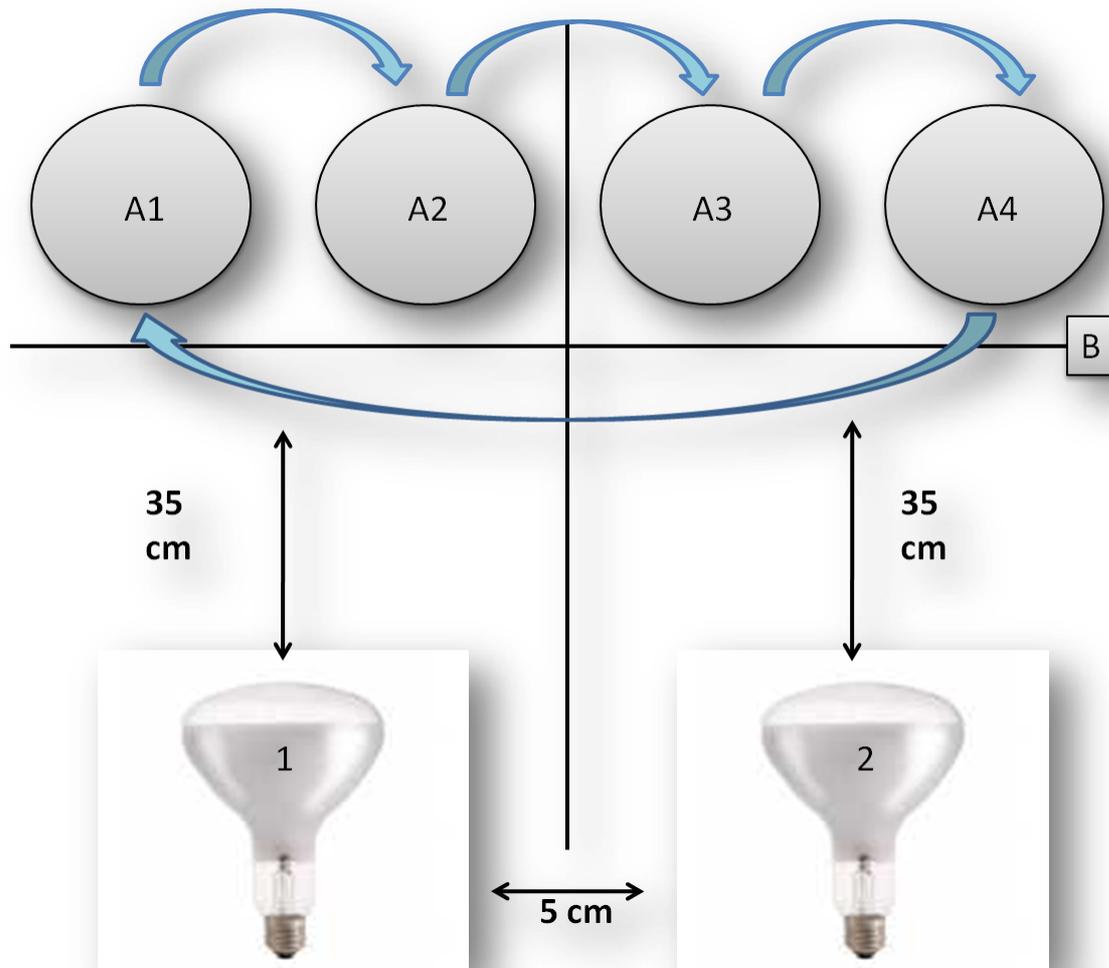


Figura 2-1 – Esquema da instalação de irradiação (Legenda a linha **B** corresponde à base onde estão assentes os matrizes, **A1, A2, A3 e A4** correspondem às posições onde se colocam os matrizes, as setas  são indicadoras do sentido de rotação).

Para simular as condições ambientais, a sala onde se encontrava a instalação de irradiação encontrava-se termostaticada para a temperatura de aproximadamente 25 °C. Na figura 2-2 encontra-se uma fotografia da instalação de irradiação para que seja possível uma melhor visualização da mesma.



Figura 2-2 - Fotografia da instalação de Irradiação.

Seguidamente, realizaram-se ensaios utilizando o método de espectrofotometria UV/Vis na gama de comprimento de onda de 190 a 400 nm e medindo-se a absorvância das soluções de concentração 5×10^{-4} mol/L de MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop desde $t=0$ até $t=130$ h de irradiação com incrementos de tempo variáveis. Para cada medição, recolheu-se uma pequena amostra das soluções de pesticidas em estudo, realizando-se sempre diluições de 10 vezes, para estar dentro da gama de concentrações das curvas de calibração.

Paralelamente analisaram-se as mesma soluções e ao mesmo tempo por voltametria de onda quadrada. Este método electroquímico tem vindo a ser desenvolvido pelo grupo de investigação CIETI-NBIN, em vários estudos. É bastante selectivo, sendo possível determinar não só o pesticida em solução mas também o seu principal produto de degradação.

Deste modo, foram efectuadas medições electroquímicas das soluções antes e após irradiação, ao longo do tempo, por voltametria de onda quadrada colocando 1,00mL de cada solução e 10,00mL de solução tampão na célula electroquímica, ou seja, também se realizaram diluições de 10 vezes para estar dentro da gama de concentrações das curvas de calibração dos pesticidas. Para o branco colocou-se apenas solução tampão na célula electroquímica.

Ao longo do tempo também se observaram as soluções a nível de aspecto e como se constatou o aparecimento crescente de uma tonalidade amarela, optou-se por analisar, complementarmente, as soluções em estudo por espectrofotometria de UV/Vis na gama de comprimento de onda de 300 a 700nm, zona do complementar do amarelo, medindo-se a absorvância das soluções.

3. Resultados Experimentais

Para o estudo e acompanhamento do processo de fotodegradação foi necessário desenvolver métodos analíticos de quantificação, para a determinação da quantidade de pesticidas em solução ao longo do tempo de irradiação. Neste trabalho, os métodos desenvolvidos foram a espectrofotometria de UV/Vis e a voltametria de onda quadrada.

Neste capítulo, dada a extensão deste trabalho, apenas são apresentados alguns dos resultados mais significativos.

3.1. Curvas de Calibração UV/Vis

Inicialmente, neste trabalho traçaram-se os espectros UV/Vis de cada um dos pesticidas em estudo. Constatou-se que todos os pesticidas têm um espectro muito semelhante, possuindo todos o máximo de absorvância do pico melhor definido a 228nm. Desta forma, representou-se graficamente a absorvância em função da concentração a um comprimento de onda de 228 nm para valores compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L de cada um dos pesticidas.

As curvas de calibração UV/vis para todos os pesticidas em estudo (MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop) são apresentadas a seguir.

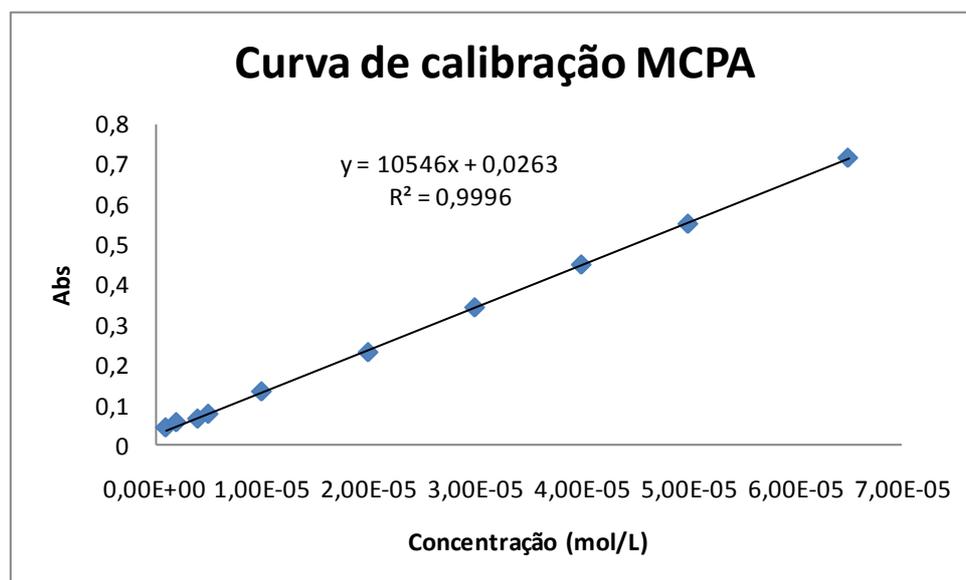


Figura 3-1 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de MCPA compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.

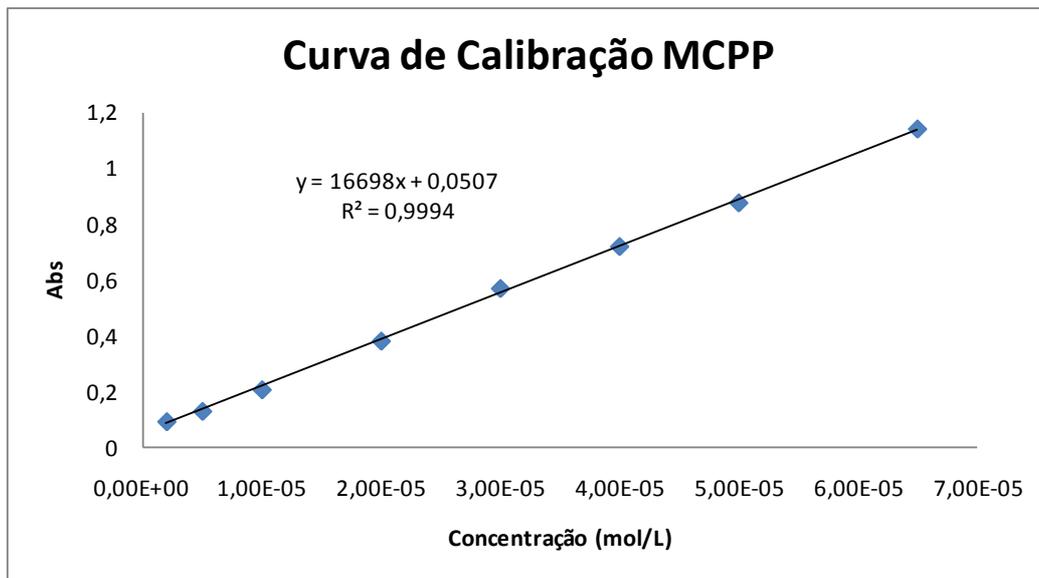


Figura 3-2 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de MCPP compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.

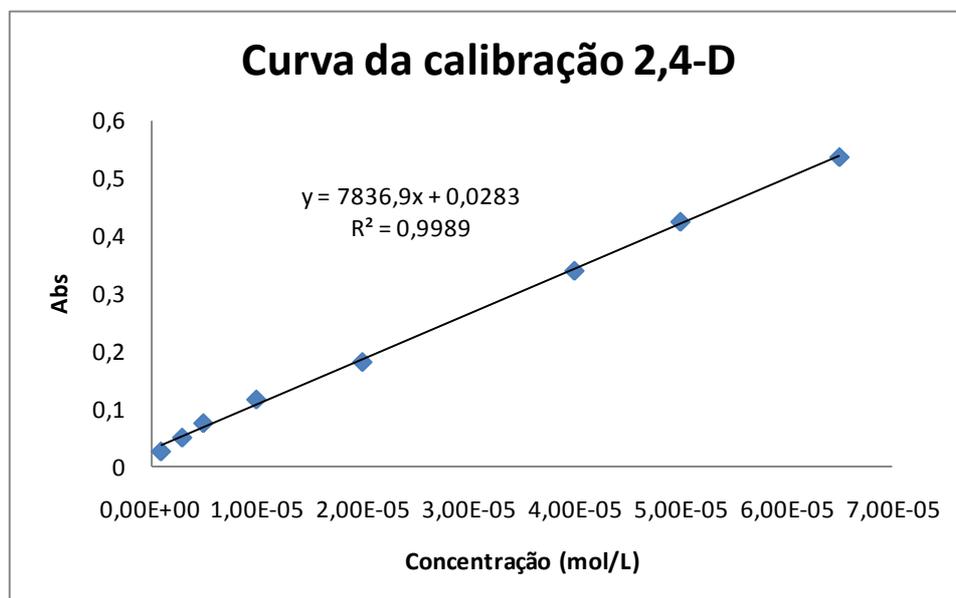


Figura 3-3 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de 2,4-D compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.

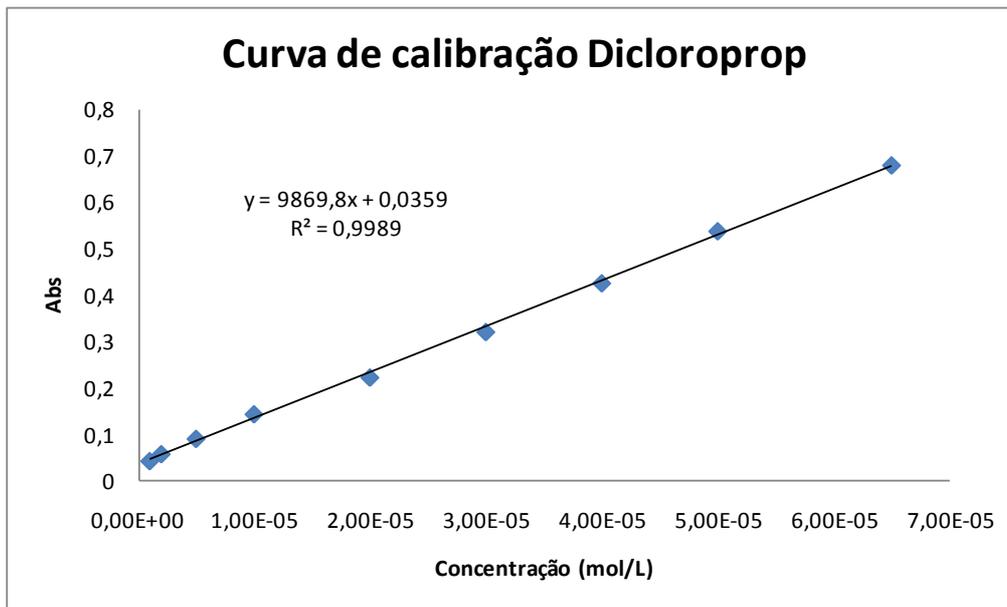


Figura 3-4 - Representação gráfica da Abs vs concentração a 228 nm, para valores de concentração de Dicloroprop compreendidos entre $1,00 \times 10^{-6}$ mol/L e $6,50 \times 10^{-5}$ mol/L.

Da representação gráfica é possível verificar que em todos os casos existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração (figuras 3-1, 3-2, 3-3 e 3-4).

3.2. Curvas de Calibração Electroquímica

Continuamente, foram elaboradas curvas de calibração electroquímicas dos pesticidas, para poder quantificá-los por voltametria de onda quadrada. Com esta finalidade, representou-se graficamente a corrente de pico (I_p) em função da concentração para valores compreendidos entre $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L de cada um dos pesticidas.

De seguida, apresentam-se as curvas de calibração electroquímica (voltametria de onda quadrada) para todos os pesticidas em estudo.

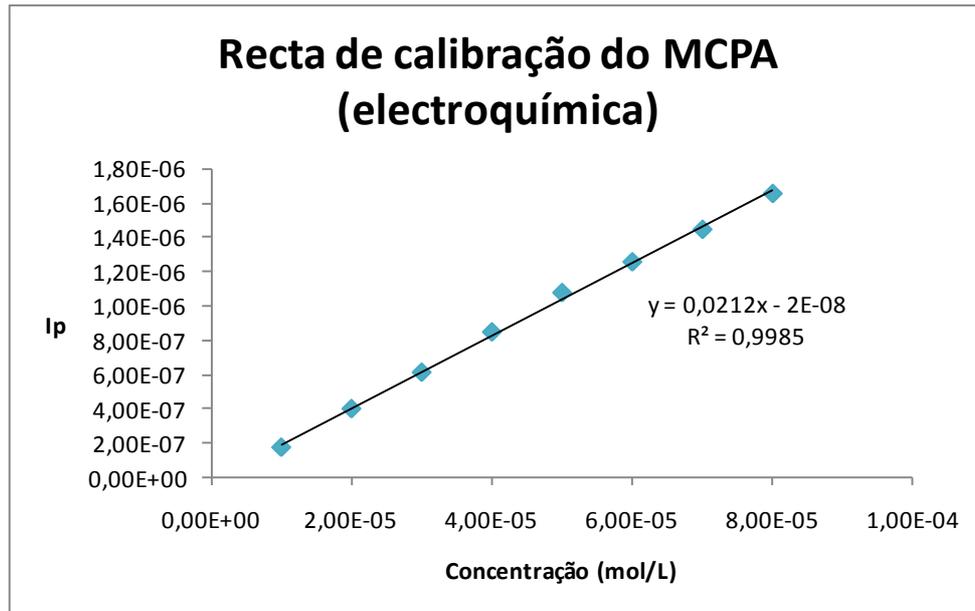


Figura 3-5 - Representação gráfica da corrente de pico (I_p) vs. concentração de MCPA para valores compreendidos entre $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L.

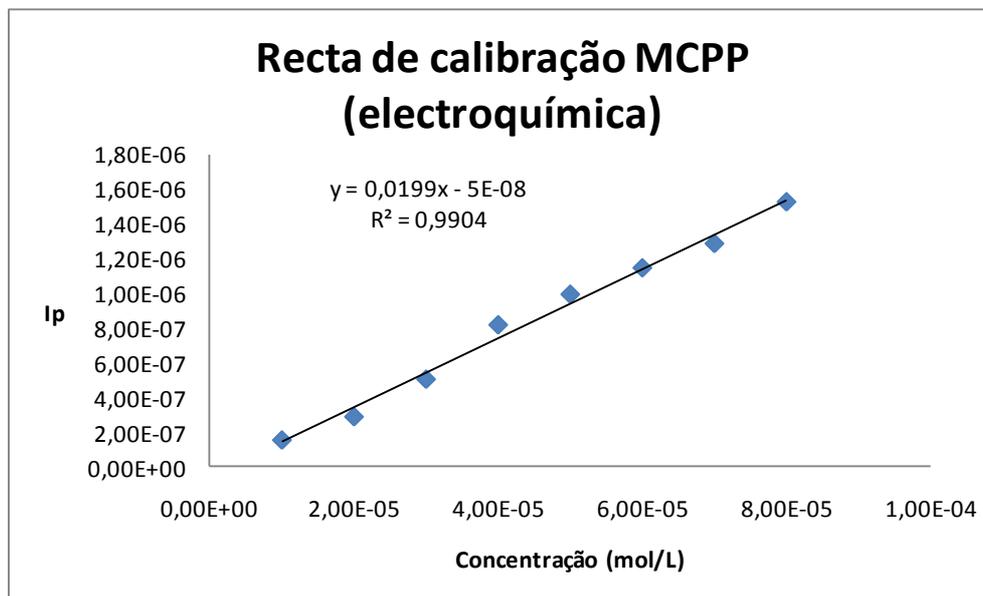


Figura 3-6 - Representação gráfica da corrente de pico (I_p) vs. concentração de MCPP, para valores de concentração compreendidos entre $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L.

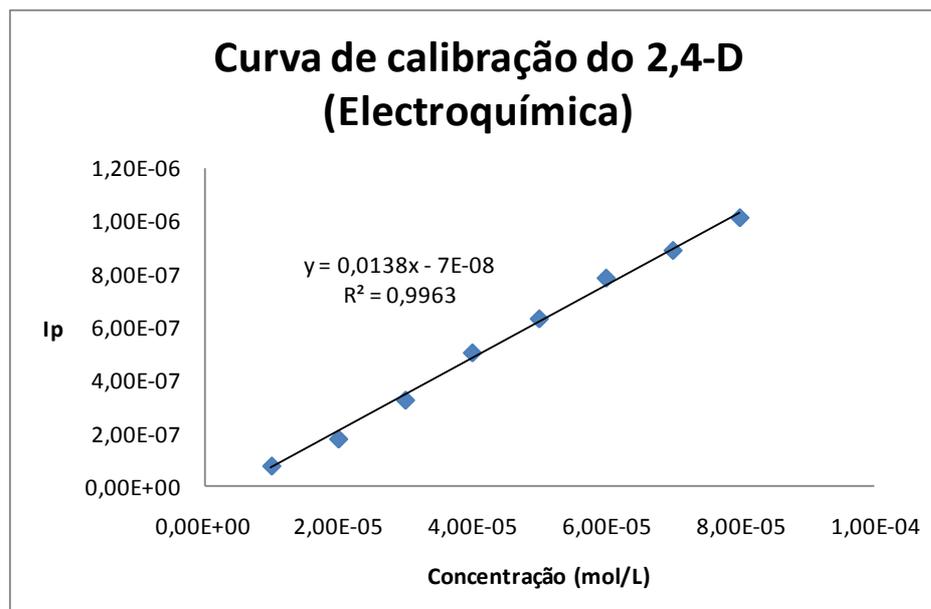


Figura 3-7 - Representação gráfica da corrente de pico (I_p) vs. Concentração de 2,4-D, para valores compreendidos de concentração entre $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L.

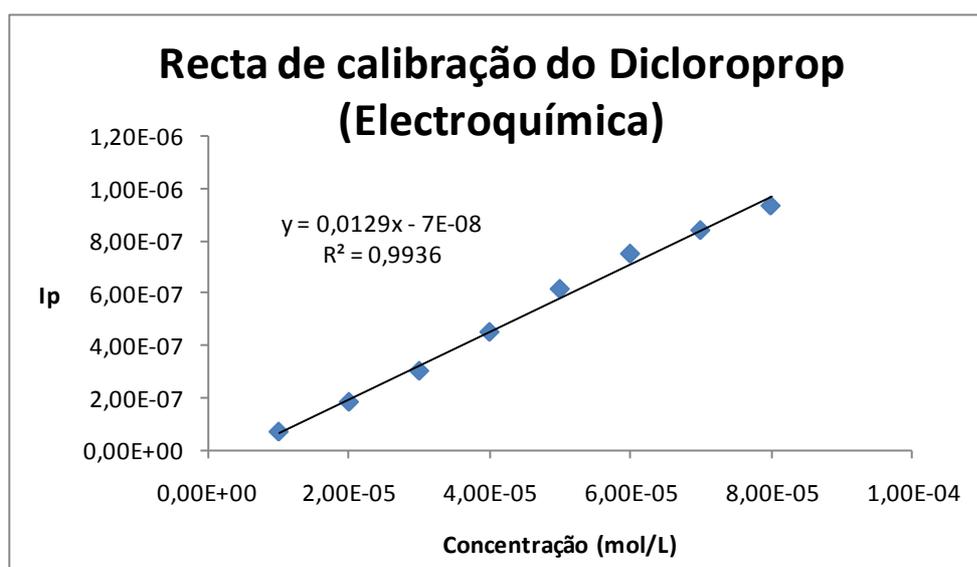


Figura 3-8 - Representação gráfica da corrente de pico (I_p) vs. Concentração de Dicloroprop para valores de concentração compreendidos entre $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L e $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L.

Observando as representações gráficas constata-se que em todos os casos existe uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração (figuras 3-5, 3-6, 3-7 e 3-8).

Após obtenção de todas as curvas de calibração prosseguiu-se para as etapas de fotodegradação.

3.3. Estudo da relação entre a estrutura química dos pesticidas e a sua fotodegradação

Nesta etapa, submetem-se soluções aquosas dos pesticidas MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop a irradiação UV/vis, com incrementos variáveis de tempo de irradiação. O processo de fotodegradação foi seguido, ao longo do tempo, retirando aliquotas de cada uma das soluções de pesticidas e efectuando a quantificação de cada um dos herbicidas paralelamente por UV-Vis e voltametria de onda quadrada, antes ($t_{\text{irradiação}}=0\text{h}$) e após cada intervalo de irradiação. Os resultados obtidos são apresentados de seguida.

3.3.1. Estudo da fotodegradação do MCPA e do MCPP

3.3.1.1. Análise espectrofotométrica

A análise espectrofotométrica dos pesticidas MCPA e MCPP foi realizada obtendo-se os espectros UV, na gama de comprimento de onda de 190 a 400 nm, das soluções destes herbicidas ao longo do tempo.

3.3.1.1.1. MCPA

Na figura 3-9, são apresentados os espectros obtidos para o MCPA.

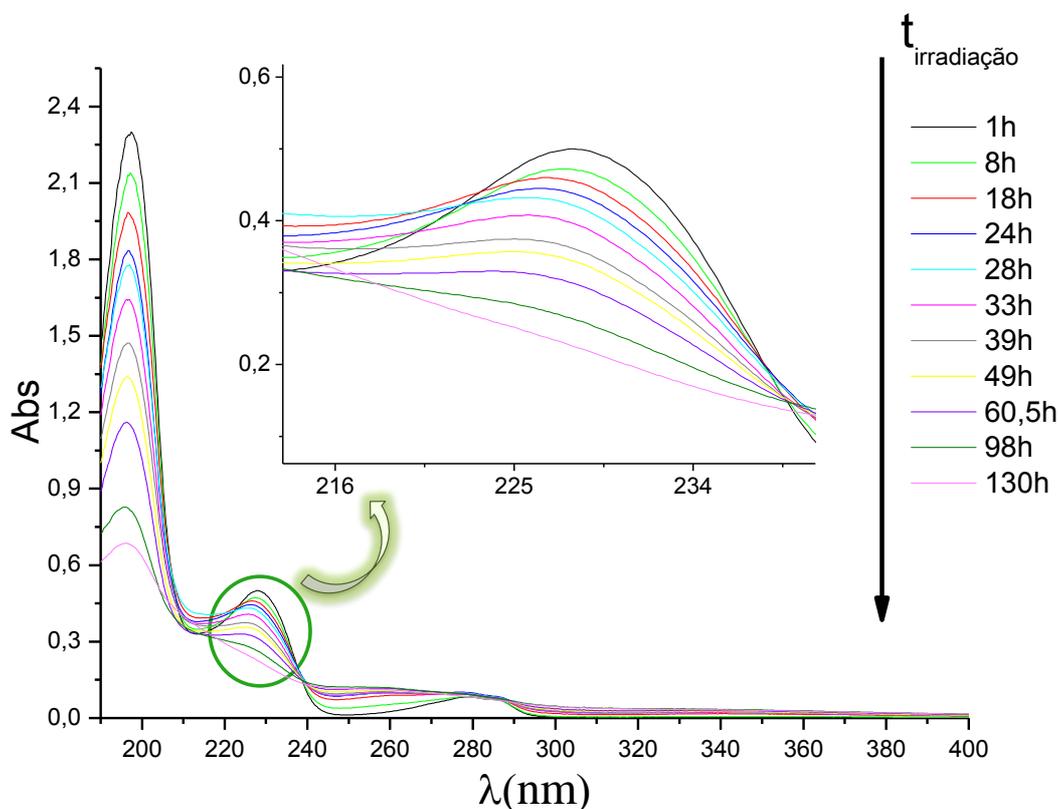


Figura 3-9 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a intensidade do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui.

Ao fim de 98 horas de irradiação só se observa uma banda de absorvância a 228 nm e após 130h de irradiação apenas se observa uma banda mal definida, o que indica que o MCPA se degradou.

Na tabela 3-1, apresentam-se os valores obtidos para a concentração do MCPA ao longo do tempo calculados através da curva de calibração (figura 3-1).

Tabela 3-1- Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228\text{nm}$.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,479	4,29E-05
1	0,500	4,49E-05
2,5	0,483	4,33E-05
3	0,497	4,46E-05
8	0,471	4,22E-05
12	0,498	4,47E-05
18	0,455	4,07E-05
24	0,438	3,90E-05
28	0,421	3,74E-05
33	0,396	3,51E-05
39	0,361	3,17E-05
43	0,359	3,15E-05
49	0,334	2,92E-05
60,5	0,313	2,72E-05
98	0,263	2,24E-05
130	0,225	1,88E-05

A representação gráfica da razão entre a concentração a determinado tempo e a concentração inicial (C/C_0) ao longo do tempo encontra-se na figura 3-10. A linha vermelha representa o valor inicial da razão C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.

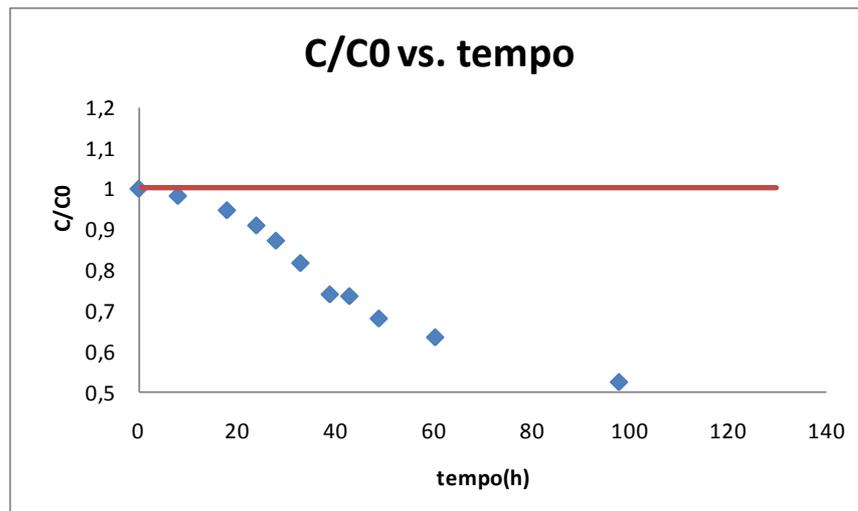


Figura 3-10 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA com a concentração inicial de aproximadamente $5,38 \times 10^{-5} M$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda = 228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPA baixa claramente ao longo do tempo de irradiação. Através do cálculo da concentração do MCPA pela curva de calibração UV, verifica-se uma percentagem de degradação de 56,1%.

Para determinação da ordem cinética da reacção de degradação do MCPA fizeram-se ajustes lineares dos resultados espectrofotométricos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste encontra-se representado na figura 3-11.

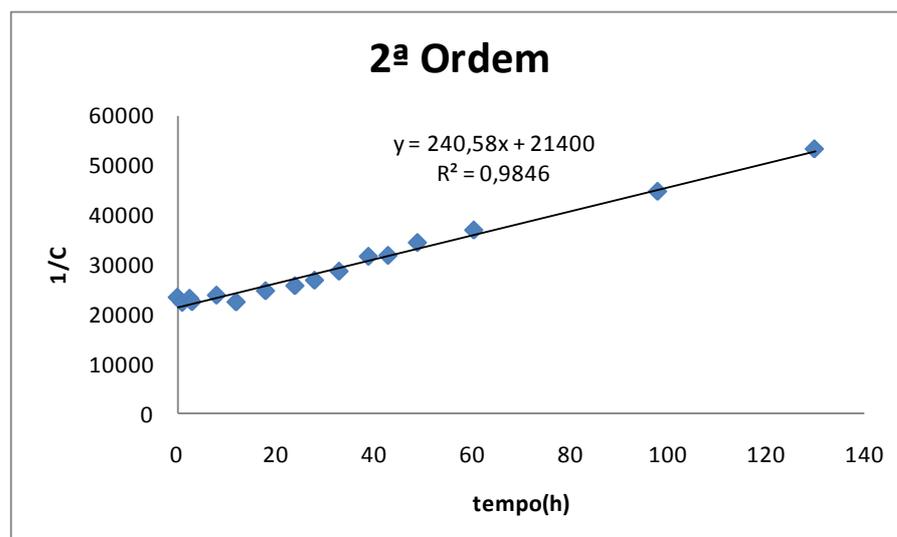


Figura 3-11 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA a uma cinética de 2ª ordem.

Observando a figura, pode-se perceber que os resultados experimentais se ajustam a uma cinética de 2ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9846. Conclui-se então que se trata de uma reação de 2ª ordem com uma constante cinética (K) igual a $240,58 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

3.3.1.1.2. MCPP

De seguida, na figura 3-12 encontram-se representados os espectros obtidos para o MCPP.

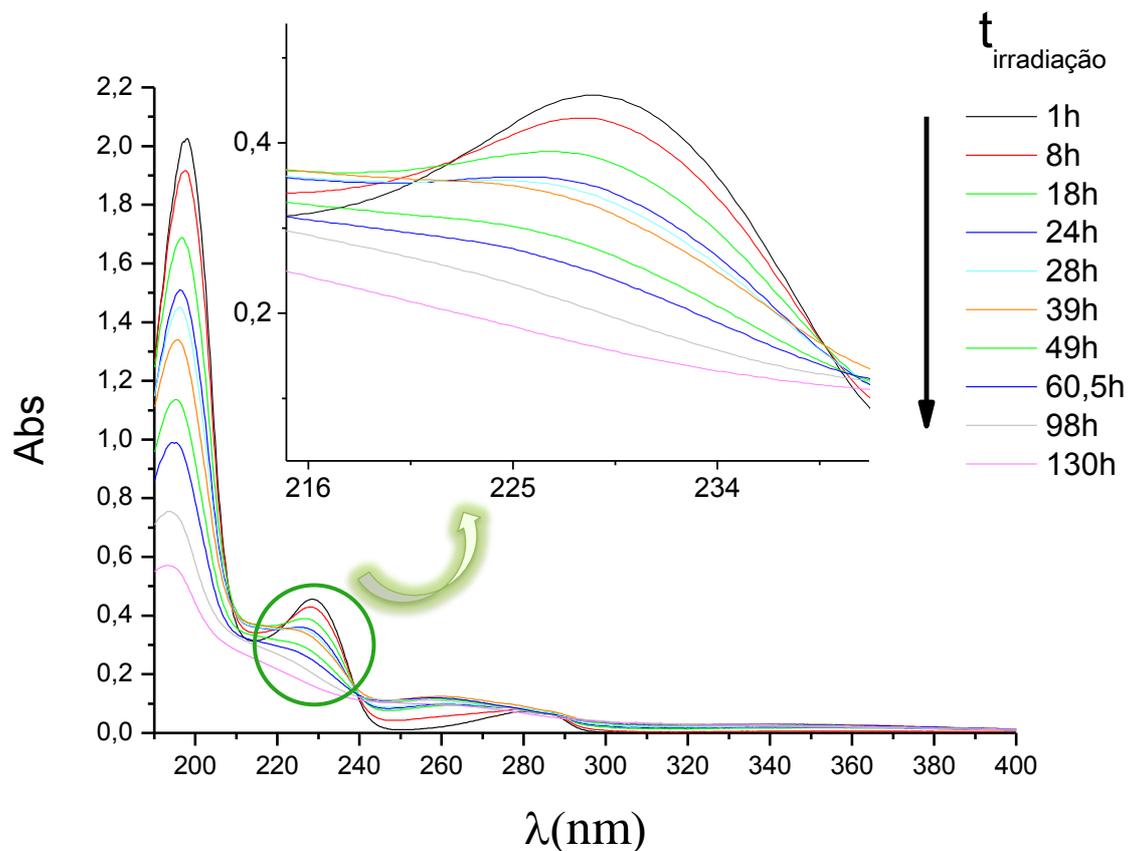


Figura 3-12- Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP ao longo do tempo. (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Observando a figura verifica-se que a intensidade pico máximo vai diminuindo ao longo do tempo de irradiação.

Neste caso, após 98 horas de irradiação já não se observa nenhuma banda definida, apenas se vê uma ligeira curvatura, o que acusa a degradação do MCPP.

Com base na curva de calibração (figura 3-2) foi possível calcular os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, estes valores encontram-se na tabela 3-2.

Tabela 3-2 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCP. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,487	2,61E-05
1	0,455	2,42E-05
2,5	0,452	2,40E-05
8	0,429	2,27E-05
18	0,387	2,01E-05
24	0,353	1,81E-05
28	0,343	1,75E-05
33	0,349	1,79E-05
39	0,331	1,68E-05
43	0,320	1,61E-05
49	0,282	1,39E-05
60,5	0,253	1,21E-05
98	0,208	9,42E-06
130	0,164	6,79E-06

Na figura 3-13 encontra-se a representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

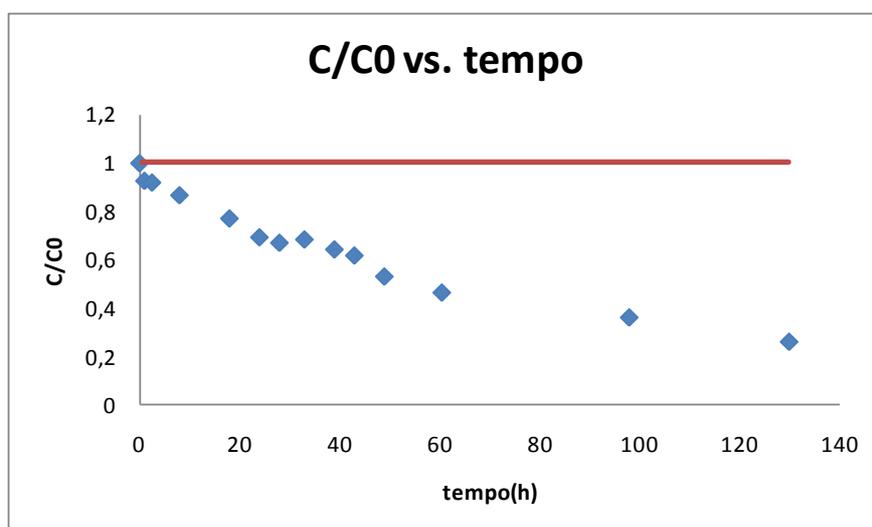


Figura 3-13 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCP com a concentração inicial de aproximadamente $5,08 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

A figura permite observar a diminuição da concentração do MCP com o decorrer do tempo de irradiação.

De seguida, tal como no caso anterior determinou-se a ordem cinética da reacção de degradação do MCPP através de ajustes lineares para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste obtido encontra-se representado na figura 3-14.

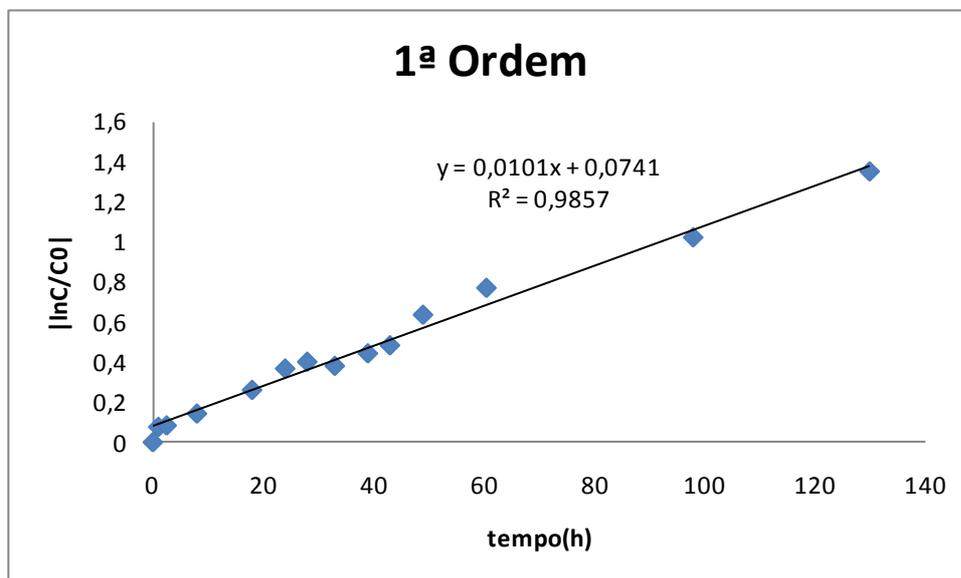


Figura 3-14 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPP a uma cinética de 1ª ordem.

Os resultados obtidos, ajustaram-se melhor a uma cinética de 1ª ordem. Desta forma, conclui-se que a reacção de degradação, neste caso, é de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0.9857, com uma constante cinética de 0.0101 h^{-1} .

3.3.1.2. Análise electroquímica do MCPA e MCPP

A análise electroquímica do MCPA e do MCPP foi realizada obtendo-se os voltamogramas de onda quadrada das soluções destes herbicidas ao longo do tempo.

3.3.1.2.1. MCPA

Na figura 3-15, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o MCPA.

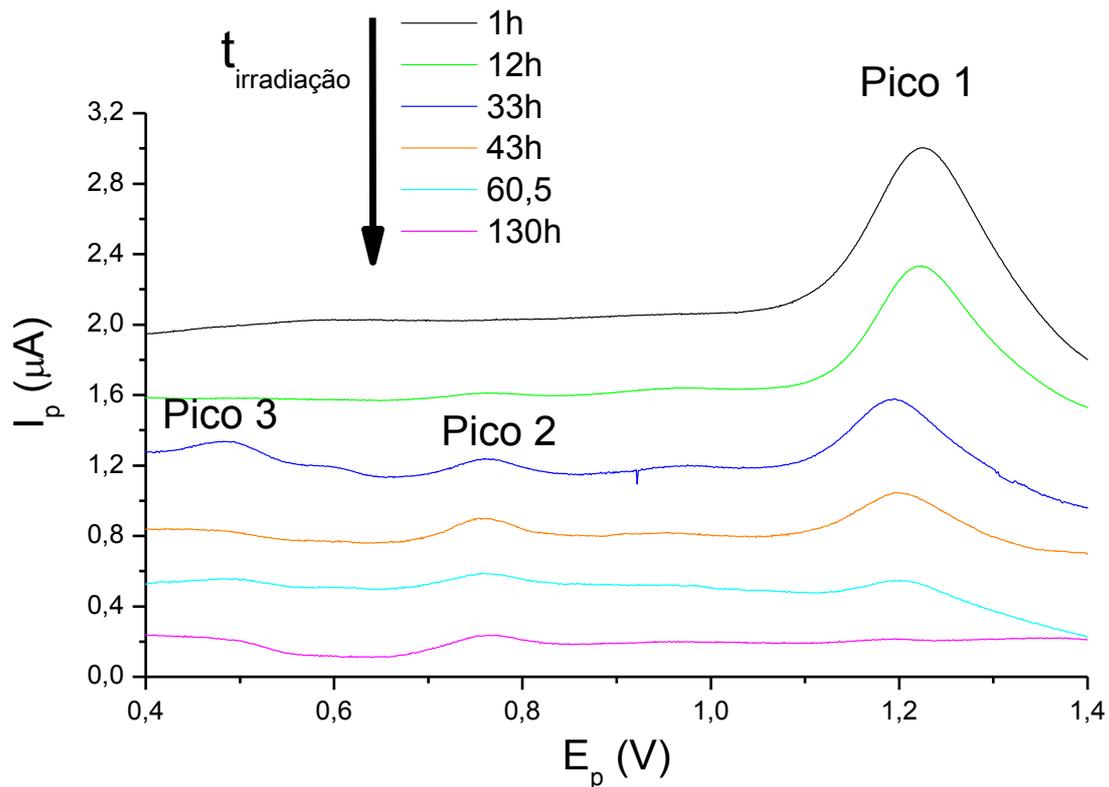


Figura 3-15 - Representação voltamétrica da fotodegradação do MCPA ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada). São apresentados apenas alguns dos resultados mais significativos.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui até que depois de 130h de irradiação este pico desaparece. Este pico foi identificado em trabalhos anteriores como o pico de oxidação do MCPA, logo indica que o MCPA se degradou muito.

Ao fim de 12 horas de irradiação começou a observar-se o aparecimento de um 2º pico, sensivelmente para $E_p=0,750$ V (potencial de pico), que foi aumentando de intensidade ao longo do tempo até às 43h de irradiação. Este segundo pico corresponde possivelmente à formação de um produto de degradação.

Com o objectivo de identificar os picos 2 e 3 estudou-se electroquimicamente o comportamento do 2-Metil-4-clorofenol identificado na literatura como um dos principais produtos de degradação. Traçou-se o voltamograma deste composto e verificou-se que o seu pico característico é a $E_p=0,750$ V, logo o pico 2 pode corresponder a este produto de degradação.

Após as 43h de irradiação, o pico 2 começou a diminuir o que indica que provavelmente se começou a degradar também o produto de degradação.

Depois de 33h de irradiação apareceu o pico 3, mas verificou-se com o seguimento do tempo de irradiação que este pico não tinha um comportamento linear. Por exemplo,

após 60.5h não se visualiza o pico 3, assim constatou-se que este pico pode ser resultado de uma reacção de dimerização do produto de oxidação na superfície do eléctrodo. Este comportamento já se tinha observado aquando do estudo deste composto.

Na tabela 3-3, apresentam-se os valores de concentração do mcpa ao longo do tempo, calculados através da curva de calibração da figura 3-5.

Tabela 3-3- Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do MCPA (voltametria de onda quadrada).

tempo (h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
1	1,10E-06	5,33E-05
2,5	1,01E-06	4,90E-05
3	9,01E-07	4,39E-05
12	7,86E-07	3,84E-05
28	4,91E-07	2,43E-05
33	4,85E-07	2,40E-05
43	2,94E-07	1,50E-05
49	2,75E-07	1,40E-05
60,5	1,40E-07	7,62E-06
66	1,30E-07	7,14E-06
72	1,13E-07	6,33E-06
98	4,04E-08	2,88E-06
130	1,73E-08	1,78E-06

Na figura 3-16 encontra-se uma representação gráfica ao longo do tempo da razão (C/C_1) entre a concentração a determinado tempo e a concentração inicial a $t_{\text{irradiação}}=1\text{h}$.

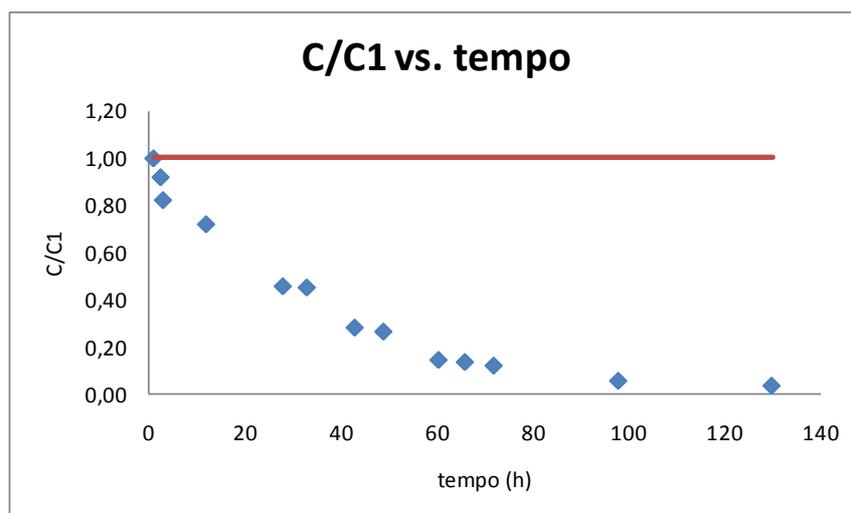


Figura 3-16- Representação gráfica da razão C/C_1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA com a concentração inicial de aproximadamente $5,38 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica (onda quadrada). (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_1 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 130h a concentração do MCPA baixa significativamente. O MCPA atingiu uma percentagem de degradação de 96,7%.

Tal como para a análise espectrofotométrica, fizeram-se ajustes lineares dos resultados electroquímicos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste encontra-se representado na figura 3-17.

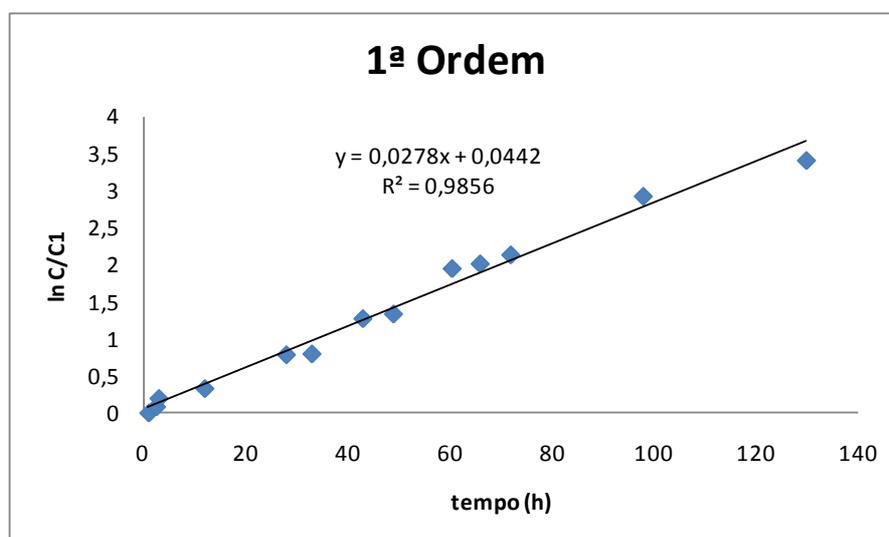


Figura 3-17 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA a uma cinética de 1ª ordem.

Através da análise da figura 3-17, verifica-se que os resultados se ajustam a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9856. Conclui-se então que, para este método, se trata de uma reacção de 1ª ordem com $K=0,0278 \text{ h}^{-1}$.

3.3.1.2.2. MCPP

Seguidamente, na figura 3-18, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o MCPP.

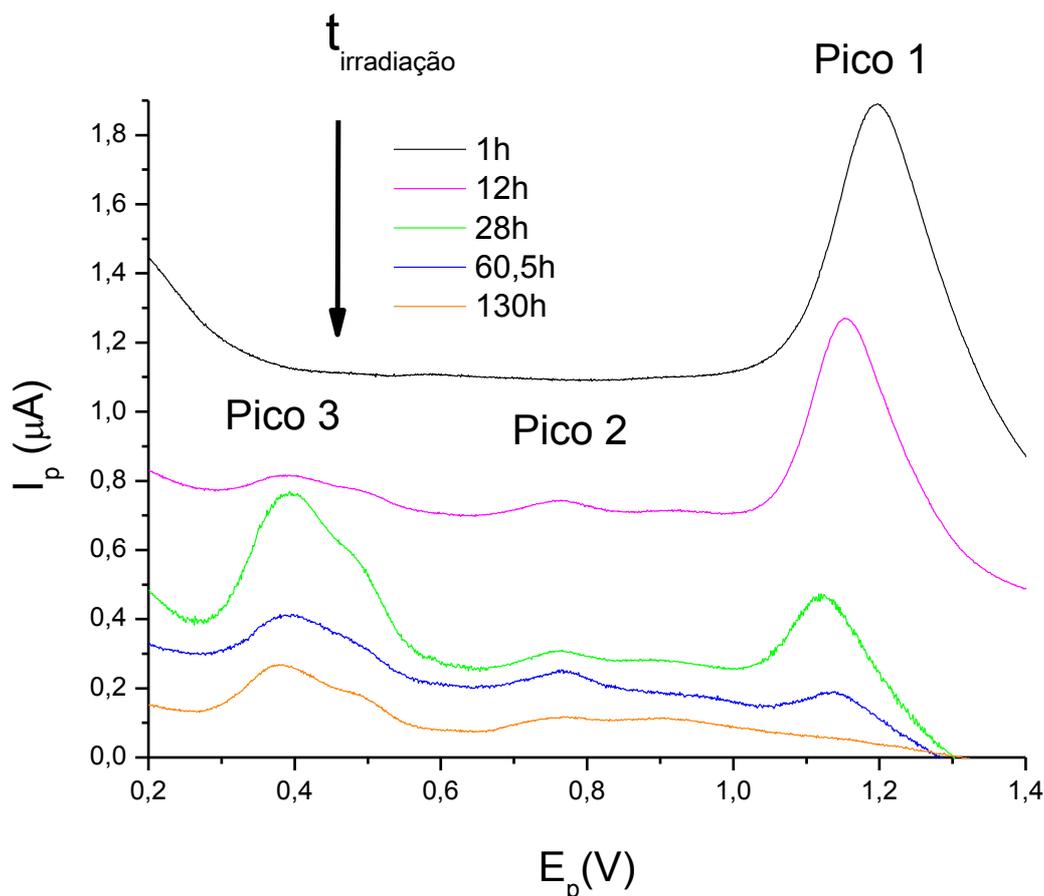


Figura 3-18 - Representação voltamétrica da fotodegradação do MCPP ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada).

Observando a figura verifica-se que com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 decresce até que depois de 130h de irradiação este pico desaparece. Este pico foi identificado em trabalhos anteriores como o pico de oxidação do MCPP, logo indica que o mesmo se degradou completamente.

Neste caso, ao fim de 8 horas de irradiação começou a observar-se o aparecimento de um 2º pico, sensivelmente para um potencial de pico (E_p) igual a 0,750 V, que corresponde ao 2-metil-4-clorofenol (produto de degradação) e que foi aumentando de intensidade ao longo do tempo até às 98h de irradiação.

Após as 130h de irradiação, o pico 2 desaparece também que indica que se começou a degradar também este produto de degradação.

Depois de 8h de irradiação apareceu o pico 3, que também neste caso demonstrou um comportamento que pode ser associado a uma dimerização, como aconteceu no caso anterior.

Na tabela 3-4 encontram-se representados os valores de intensidade de pico (I_p) e concentração de mcpp obtida ao longo do tempo de irradiação. Os valores de concentração do mcpa foram calculados através da curva de calibração da figura 3-6.

Tabela 3-4 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do MCPP (voltametria de onda quadrada).

tempo (h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
1	9,02E-07	4,78E-05
2,5	8,88E-07	4,71E-05
8	6,77E-07	3,65E-05
12	6,57E-07	3,55E-05
24	3,40E-07	1,96E-05
28	3,07E-07	1,79E-05
33	3,07E-07	1,79E-05
43	2,17E-07	1,34E-05
49	1,56E-07	1,04E-05
60,5	1,22E-07	8,64E-06
66	9,72E-08	7,4E-06
72	4,73E-08	4,89E-06
98	3,08E-08	4,06E-06
130	Não detectável	--

É possível verificar, observando a tabela, que houve um declínio. Esta descida na concentração de MCPP indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Na figura 3-19 encontra-se uma representação gráfica da razão C/C_1 ao longo do tempo.

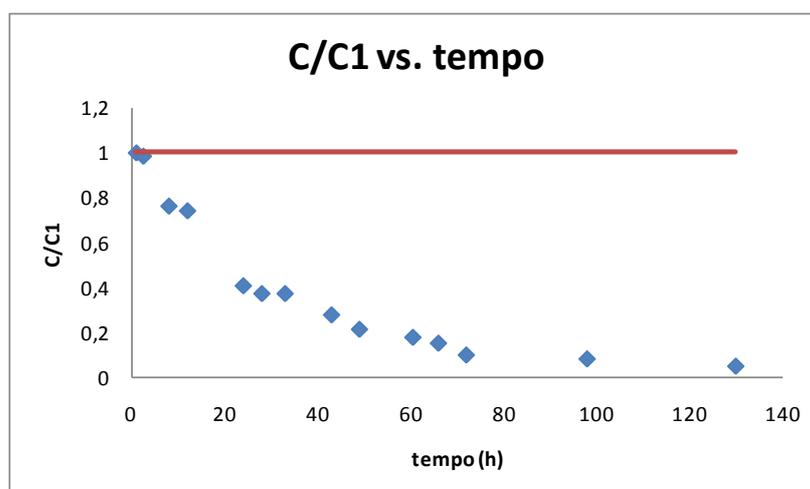


Figura 3-19 - Representação gráfica da razão C/C_1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP com a concentração inicial de aproximadamente $5,08 \times 10^{-5} M$. Análise electroquímica (onda

quadrada). (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_1 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação a concentração do MCPP baixa expressivamente, atingindo uma percentagem de degradação de 94.7%, que é bastante próxima da percentagem do MCPA.

Continuamente, fizeram-se ajustes lineares dos resultados electroquímicos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste conseguido foi para uma cinética da 1ª ordem (figura 3-20).

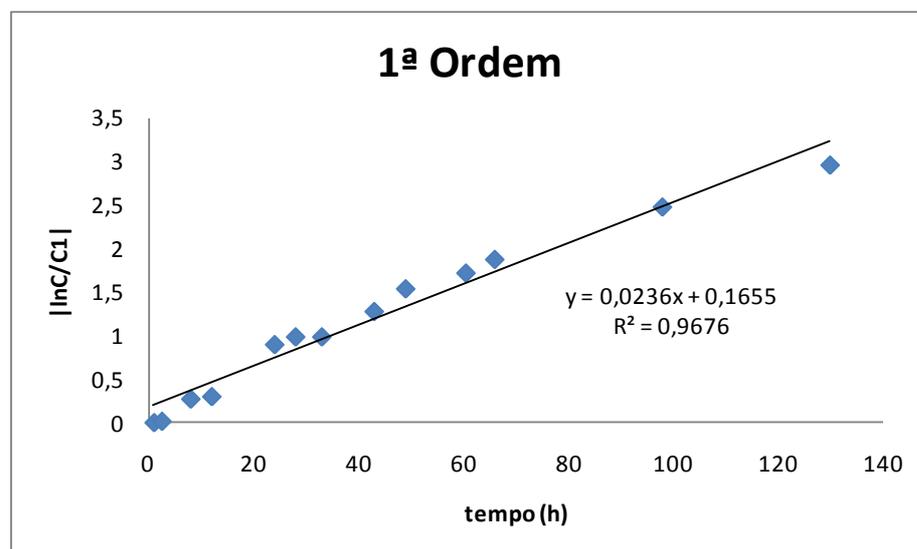


Figura 3-20 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPP a uma cinética de 1ª ordem.

Através da análise da figura, verifica-se que se trata de uma reacção de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9676 e uma constante cinética de $0,0236 \text{ h}^{-1}$.

Para se analisar de forma mais completa os resultados obtidos apresenta-se na tabela 3-5 uma síntese dos valores obtidos para os dois métodos.

Tabela 3-5 - Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPA e MCPP.

Pesticida	UV			Electroquímica		
	% degradação	Ordem cinética	Constante cinética (k)	% degradação	Ordem cinética	Constante cinética (k)
MCPA	56,1	2 ^a ordem	240,580 mol ⁻¹ dm ³ h ⁻¹	96,7	1 ^a ordem	0,0278 h ⁻¹
MCPP	74.0	1 ^a ordem	0.0101h ⁻¹	94.7	1 ^a ordem	0,0236 h ⁻¹

Observando a tabela constata-se uma disparidade muito significativa entre os resultados obtidos pelo dois métodos analíticos utilizados. Desta forma, decidiu-se traçar os espectros dos produtos de degradação dos pesticidas (2,4-diclorofenol e 2-metil-4-clorofenol) e constatou-se que tanto os pesticidas como os seus produtos de degradação apresentam o seu máximo de absorvância a 228nm. Na figura 3-21 encontram-se representados os espectros do MCPA e dos seu produto de degradação o 2-metil-4-clorofenol. Optou-se por apresentar apenas estes espectros a título de exemplo, já que para todos se verifica o mesmo comportamento.

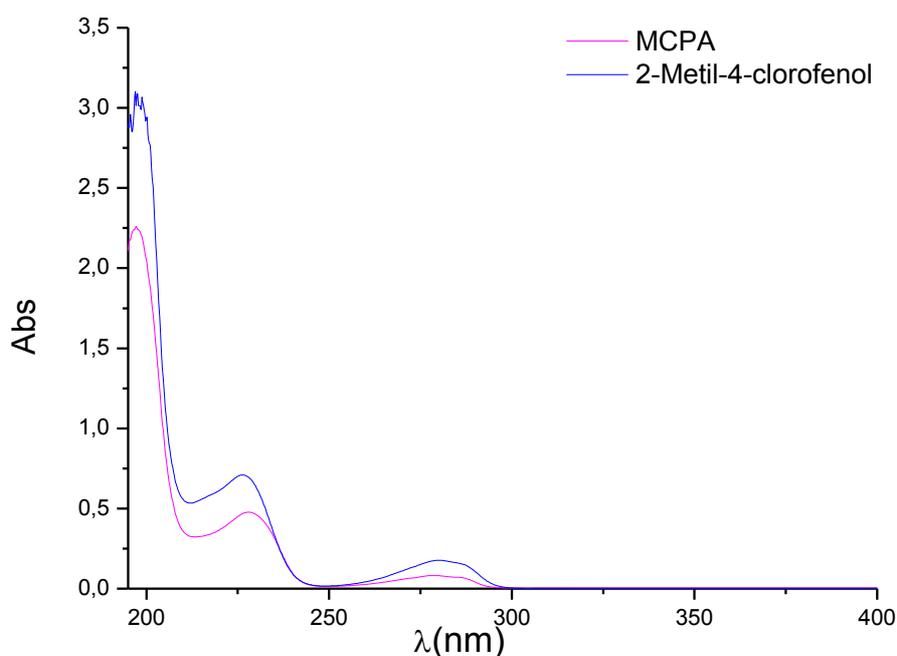


Figura 3-21 - Representação espectrofotometrica do MCPA e do 2-Metil-4-clorofenol (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Através da observação da figura, constata-se que a diferença de resultados se deve ao facto de o método espectrofotométrico não ser selectivo, isto é, não distingue o pico dos pesticidas do pico dos seus produtos de degradação. Para todos os pesticidas e respectivos produtos de degradação se verifica o mesmo comportamento. Todos possuem um espectro muito similar e um máximo a 228 nm. Na determinação da cinética da reacção de degradação através da espectrofotometria, o pico máximo que permite quantificar o pesticida acaba por ser uma soma de dois picos, o do pesticida mais o pico do seu produto de degradação, deste modo os resultados obtidos por este método contêm um elevado erro. No entanto, este método ajuda a acompanhar o processo de degradação e a validar os resultados electroquímicos por isso vai continuar a ser utilizados neste trabalho. No entanto, deste ponto em diante, para a determinação da cinética apenas vão ser utilizados os resultados electroquímicos, por serem mais precisos.

Entretanto, no decorrer deste período de irradiação observou-se o aparecimento de uma tonalidade amarela nas soluções de pesticidas de MCPA e MCPP, mais concretamente após 12h de irradiação, como se pode observar na figura 3-22.

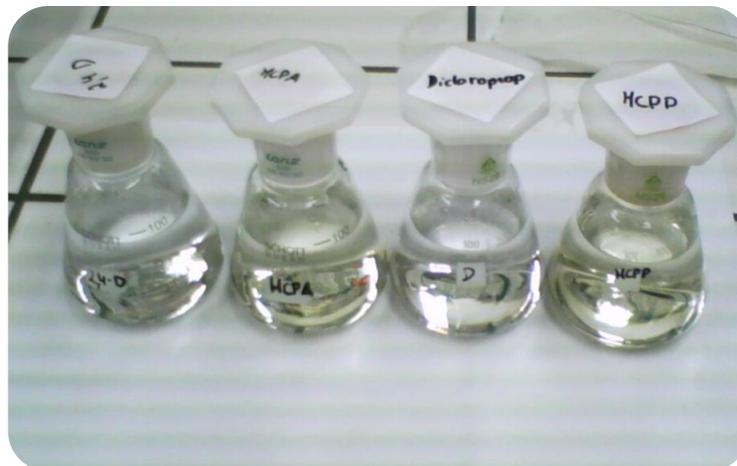


Figura 3-22 - Fotografia de demonstração da coloração das soluções dos pesticidas em estudo após 12h de irradiação. (Da esquerda para a direita 2,4-D, MCPA, Dicloroprop e MCPP.)

Devido a este facto, resolveu-se analisar as soluções por espectrofotometria na zona do complementar do amarelo (300 a 700nm).

3.3.1.1. Análise da cor das soluções de MCPA e MCPP

Na tabela 3-6 encontra-se o valor de absorvância obtido na zona do complementar do amarelo, ao longo do tempo para as soluções de MCPA e MCPP.

Tabela 3-6- Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo (300-700nm) para as soluções de MCPA e MCPP.

tempo (h)	Abs. MCPA	Abs. MCPP
12	0,029	0,036
24	0,199	0,222
28	0,221	0,243
33	0,250	0,267
39	0,274	0,289
43	0,295	0,309
49	0,318	0,332
60,5	0,364	0,358
66	0,366	0,360
98	0,439	0,389
130	0,466	0,390

Como se pode verificar, observando a tabela, as soluções de MCPA e de MCPP apresentam uma absorvância crescente na gama de comprimentos de onda do complementar do amarelo, ao longo do tempo de irradiação. Desta forma, o aumento da absorvância pode ser explicado pelo facto de ocorrer degradação destes pesticidas e a consequente formação de produtos de degradação que apresentam cor amarela.

3.3.2. Estudo da fotodegradação do 2,4-D e Dicloroprop

3.3.2.1. Análise espectrofotométrica do 2,4-D e Dicloroprop

A análise espectrofotométrica dos pesticidas 2,4-D e Dicloroprop foi realizada obtendo-se os espectros UV, na gama de comprimento de onda de 190 a 400 nm, das soluções destes herbicidas ao longo do tempo.

3.3.2.1.1. 2,4-D

Na figura 3-23, são apresentados os espectros obtidos para a solução de 2,4-D.

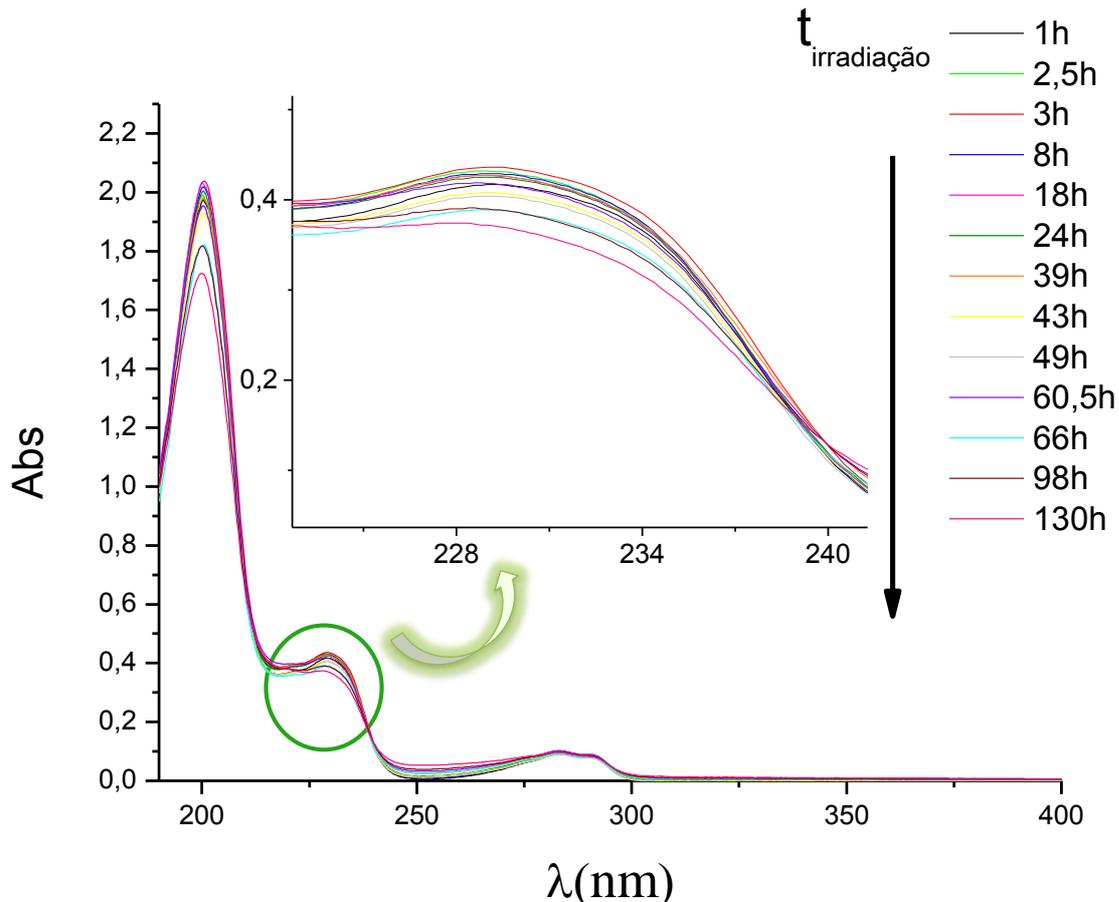


Figura 3-23 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do 2,4-D ao longo do tempo. (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode constatar através da apreciação da figura, o 2,4-D não se degradou muito ao longo do tempo, aliás, só após 130h de irradiação se nota um decréscimo mais acentuado do pico de máxima absorção. Existem apenas algumas oscilações nos valores, por isso o 2,4-D precisaria de muito mais horas de irradiação para se degradar significativamente, logo se nota que este pesticida segue uma cinética de degradação mais lenta.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do 2,4-D ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-3) é possível verificar que não houve um decréscimo acentuado pela observação da tabela 3-7.

Tabela 3-7 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o 2.4-D. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,439	5,24E-05
1	0,413	4,91E-05
2,5	0,430	5,13E-05
3	0,433	5,16E-05
8	0,427	5,09E-05
18	0,425	5,06E-05
24	0,423	5,04E-05
33	0,422	5,02E-05
39	0,425	5,06E-05
43	0,405	4,81E-05
49	0,402	4,77E-05
66	0,387	4,58E-05
98	0,390	4,62E-05
130	0,374	4,41E-05

Através da observação da tabela verifica-se novamente a oscilação do valor de absorvância do pico máximo devido a erros experimentais, sendo que também assim se visualiza que apenas se verifica um decréscimo mais marcado após 130h.

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-24.

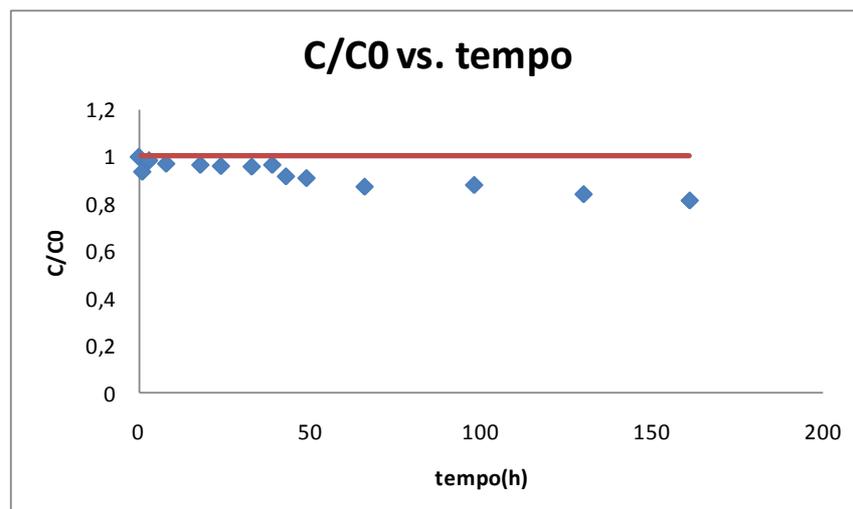


Figura 3-24 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de 2.4-D com a concentração inicial de aproximadamente $5,16 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do 2.4-D baixa pouco ao longo do tempo de irradiação.

3.3.2.1.2. Dicloroprop

De seguida, na Figura 3-25 encontram-se representados os espectros UV/Vis referentes ao Dicloroprop.

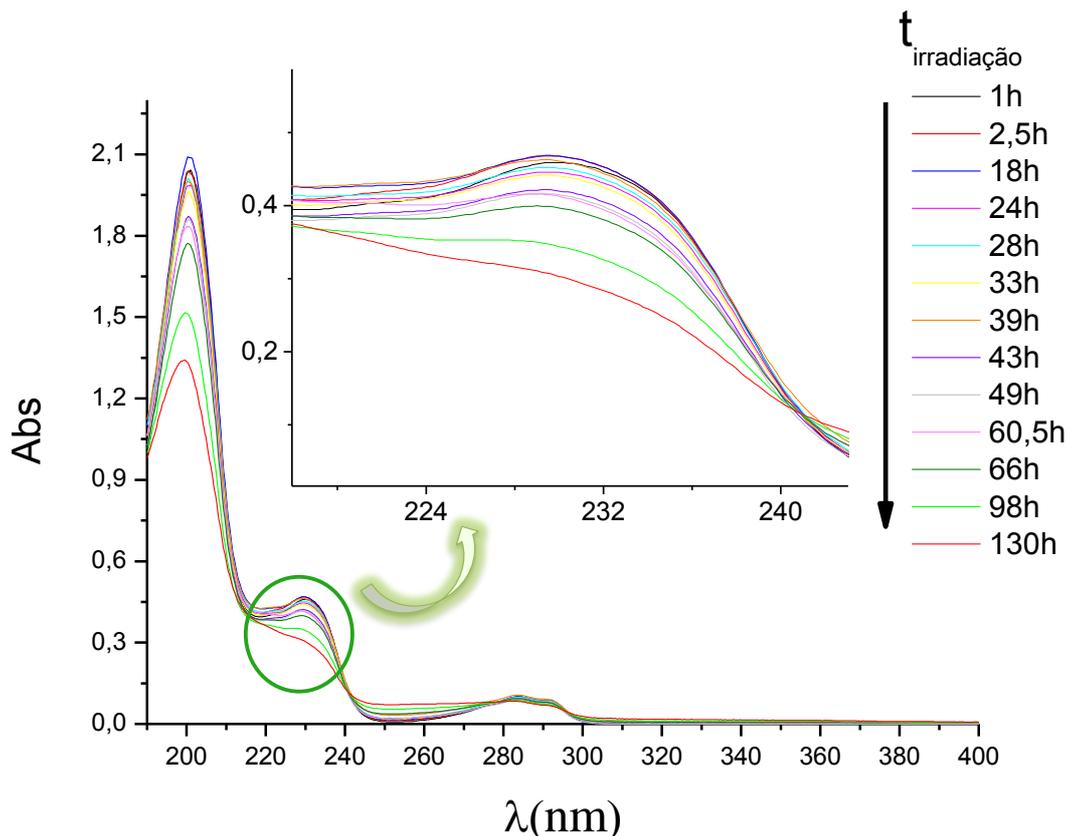


Figura 3-25 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do Dicloroprop ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode apurar através da apreciação da figura, o Dicloroprop degradou ligeiramente ao longo do tempo, aliás, só após 98h de irradiação de nota um decréscimo mais marcado do pico de máxima absorção. Por isso o Dicloroprop assim como no caso do 2.4-D, precisaria de muito mais horas de irradiação para se degradar significativamente. Através da figura nota-se que o Dicloroprop se degradou mais um pouco do que o 2.4-D. Logo se observa que este pesticida segue uma cinética de degradação mais lenta que o MCPA e MCPP, mas ligeiramente mais rápida do que o 2.4-D.

Na tabela 3-8

Tabela 3-8 encontram-se os valores de concentração do dicloroprop ao longo do tempo, calculados através da curva de calibração (figura 3-4) é possível verificar que houve uma redução.

Tabela 3-8 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o Dicloroprop. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,462	4,32E-05
1	0,450	4,20E-05
2,5	0,461	4,31E-05
8	0,453	4,23E-05
24	0,441	4,10E-05
28	0,447	4,17E-05
33	0,437	4,06E-05
43	0,418	3,87E-05
49	0,413	3,82E-05
60,5	0,415	3,84E-05
66	0,398	3,67E-05
98	0,352	3,20E-05
130	0,316	2,84E-05

Através da observação da tabela verifica-se novamente um decréscimo ligeiro do valor de absorvância do pico máximo, sendo que também assim se visualiza que apenas se verifica um decréscimo mais marcado após 98h.

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-26.

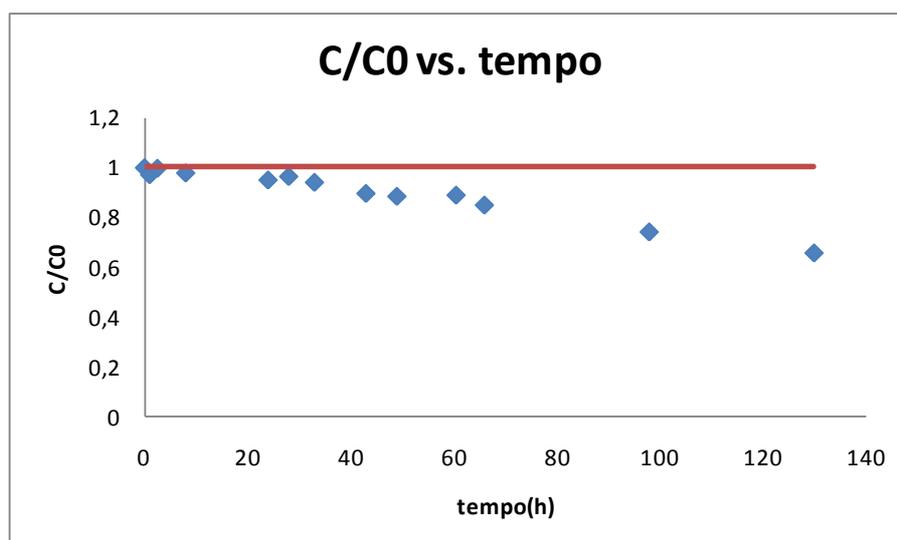


Figura 3-26 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de Dicloroprop com a concentração inicial de aproximadamente $5,06 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do Dicloroprop se reduz suavemente ao longo do tempo de irradiação.

3.3.2.2. Resultados Electroquímicos do 2,4-D e Dicloroprop

A análise electroquímica do 2,4-D e do Dicloroprop foi realizada, obtendo-se os voltamogramas de onda quadrada das soluções destes herbicidas ao longo do tempo.

3.3.2.2.1. 2,4-D

Na figura 3-27

Figura 3-27, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o 2,4-D.

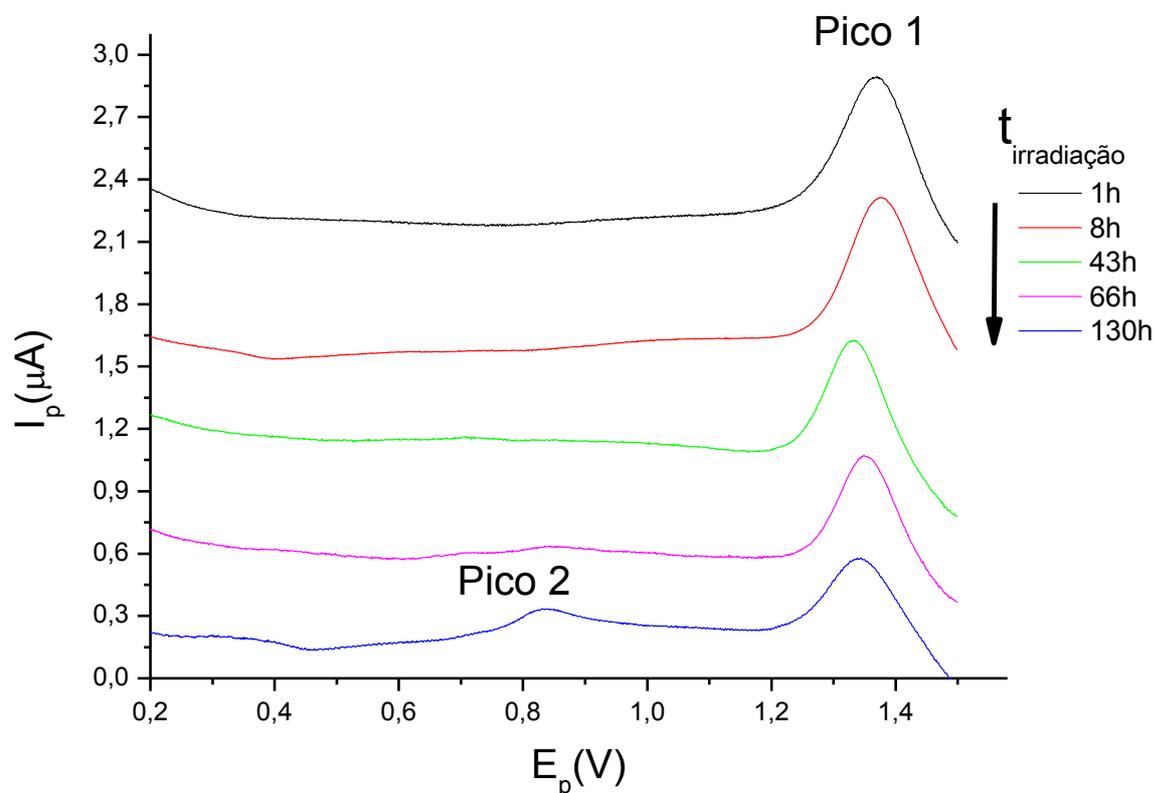


Figura 3-27 - Representação voltamétrica da fotodegradação do 2,4-D ao longo do tempo. Análise electroquímica (onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 só começa a diminuir a partir das 43h só depois de 130h de irradiação se nota um decréscimo do pico 1 e o aparecimento do pico 2. Este pico 2 corresponde ao pico do principal produto de degradação do 2.4-D, o 2.4-Diclorofenol. O pico 2 foi identificado através da leitura electroquímica do 2.4-Diclorofenol, cujo voltamograma evidenciou um pico a $E_p=0.830$ V. O aparecimento do pico 2 indica que o 2.4-D se degradou. No entanto, deu para concluir que o processo de degradação para este pesticida se dá de forma mais lenta do que no caso do MCPA e do MCPP.

No seguimento deste estudo, calcularam-se os valores de concentração do 2.4-D ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-7. Na tabela 3-9 encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 3-9 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do 2.4-D (voltametria de onda quadrada).

Tempo (h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
1	7,00E-07	5,92E-05
2,5	6,50E-07	5,54E-05
8	7,00E-07	5,92E-05
24	7,67E-07	6,44E-05
33	7,50E-07	6,31E-05
49	6,37E-07	5,44E-05
66	5,87E-07	5,05E-05
72	5,83E-07	5,02E-05
98	6,59E-07	5,61E-05
130	4,74E-07	4,18E-05

Como se pode verificar através da observação da tabela não houve uma diminuição acentuada na concentração ao longo do tempo, até às 98h não se pode afirmar ter havido degradação pois os resultados obtidos oscilam em torno do valor inicial de concentração. Só após 130h se nota uma descida apreciável no valor da concentração, o que demonstra que, só após este tempo prosseguiria o processo oxidativo.

Na figura 3-28 encontra-se uma representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo.

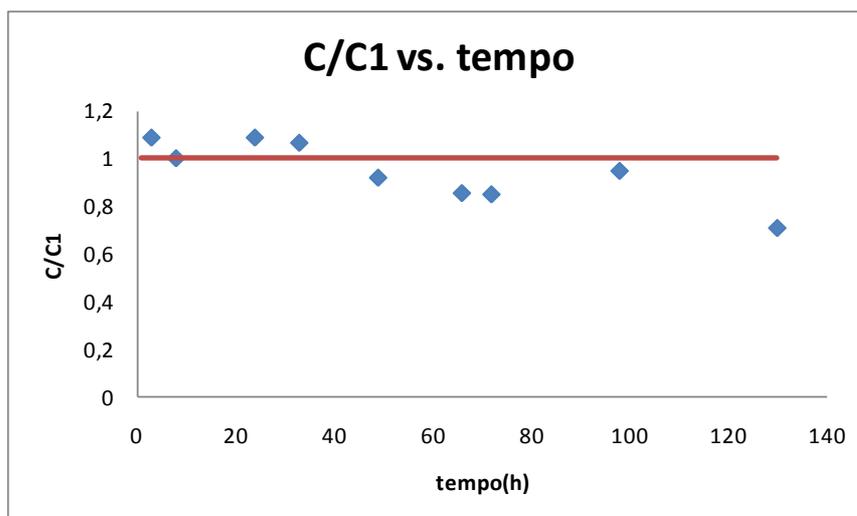


Figura 3-28 - Representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de 2.4-D com a concentração inicial de aproximadamente $5,16 \times 10^{-5}$ M. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C1, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação a concentração do 2.4-D não diminui muito, as oscilações nos valores de C/C1 são devidas a erros sistemáticos de medição. Este pesticidas atinge uma percentagem de degradação de apenas 29,3%, que é um valor bastante mais baixo do que os obtidos para o MCPA e para o MCP. P.

De seguida, foram feitos ajustes lineares dos resultados electroquímicos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste conseguido foi para uma cinética de 2ª ordem (figura 3-29).

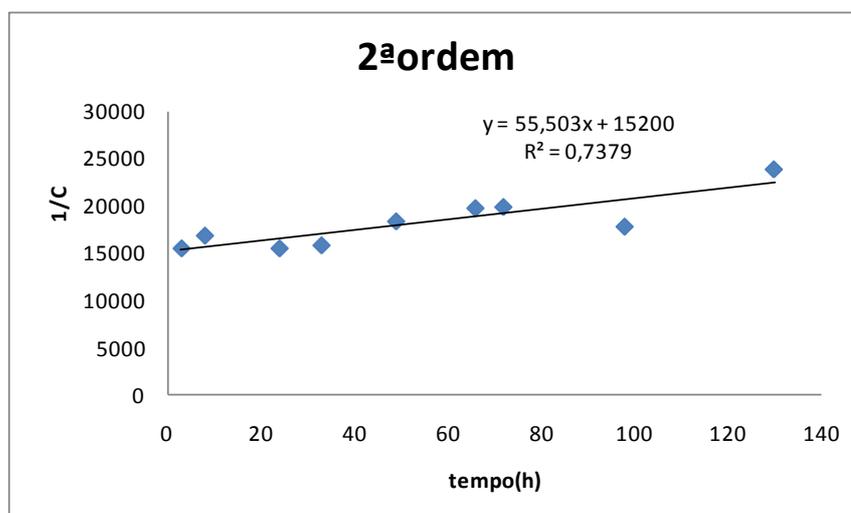


Figura 3-29 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do 2.4-D a uma cinética de 2ª ordem.

Com este ajuste obteve-se um coeficiente de correlação de apenas 0.7379, o que significa que ainda assim não é um bom ajuste. Este facto seria de esperar, uma vez que, se procura ajustar os resultados a uma cinética de degradação, como o 2.4-D se degradou muito pouco, seriam precisas muitas mais horas para o degradar e assim obter mais pontos para o ajuste a uma ordem cinética. Com estes resultados obteve-se uma constante cinética de $55.503 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

3.3.2.2.2. Dicloroprop

De seguida, os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o Dicloroprop são apresentados na figura 3-30.

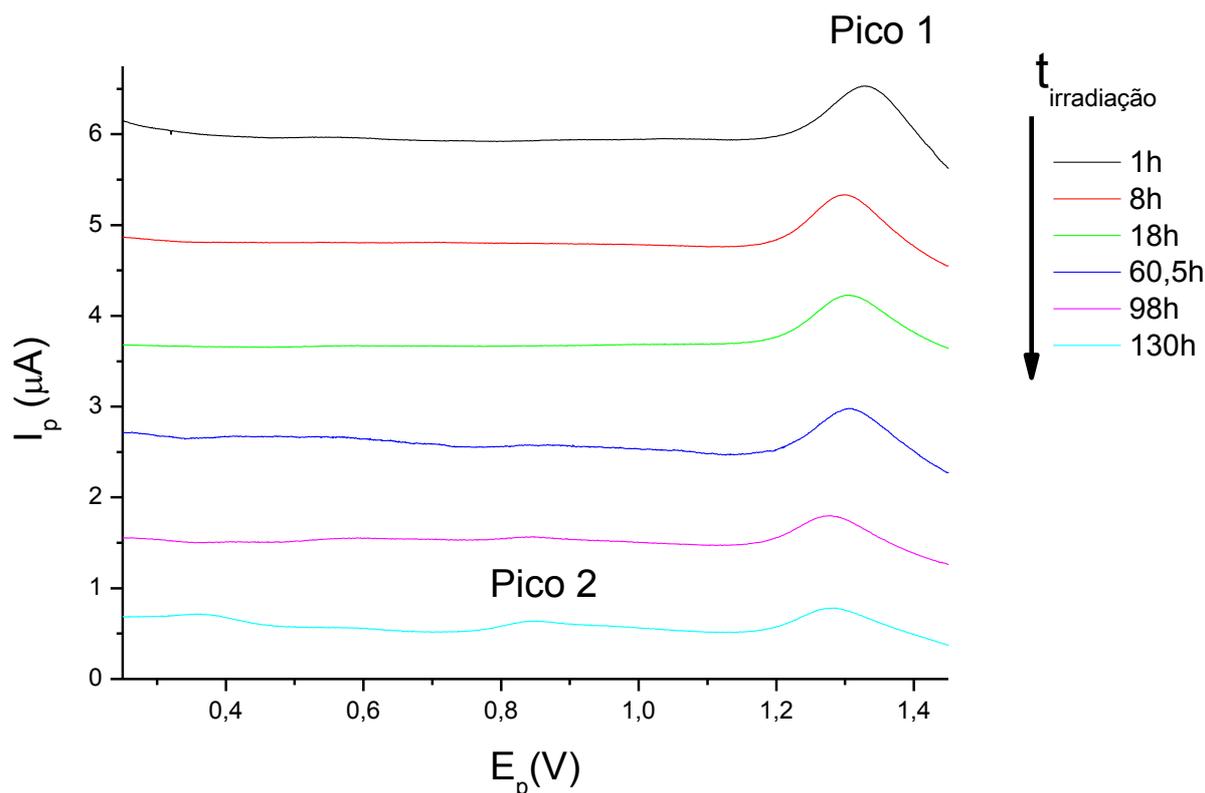


Figura 3-30 - Representação voltamétrica da fotodegradação do Dicloroprop ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 só começa a diminuir a partir das 98h só depois de 130h de irradiação se nota um decréscimo maior do pico 1 e o aparecimento do pico 2. O pico 2 foi identificado anteriormente como sendo o pico do principal produto do Dicloroprop, o 2,4-diclorofenol. O aparecimento deste pico 2 indica que este se degradou. Contudo, foi possível verificar que o processo de degradação para este herbicida se dá de forma mais lenta do que no caso do MCPA e do MCPP e ligeiramente mais rápido do que o 2,4-D.

No prosseguimento deste estudo, calcularam-se os valores de concentração do Dicloroprop ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-8. Na tabela 3-10 encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 3-10 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica do Dicloroprop (voltametria de onda quadrada).

Tempo (h)	I_p (μA)	Concentração (mol/L)
1	8,40E-07	7,58E-05
3	8,35E-07	7,54E-05
24	8,11E-07	7,34E-05
33	7,95E-07	7,21E-05
43	6,40E-07	5,92E-05
60,5	6,17E-07	5,73E-05
66	5,10E-07	4,83E-05
72	4,18E-07	4,07E-05
98	4,22E-07	4,10E-05
130	3,65E-07	3,63E-05

Como se pode verificar através da observação da tabela houve uma leve diminuição na concentração ao longo do tempo, até às 33h pode ter ocorrido degradação ainda que em pequena quantidade pois os resultados são muito próximos do valor inicial de concentração. Só após 43h se nota uma descida considerável no valor da concentração, o que evidencia que, se necessitaria de mais tempo para concluir o processo oxidativo.

Na figura 3-31 encontra-se uma representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo.

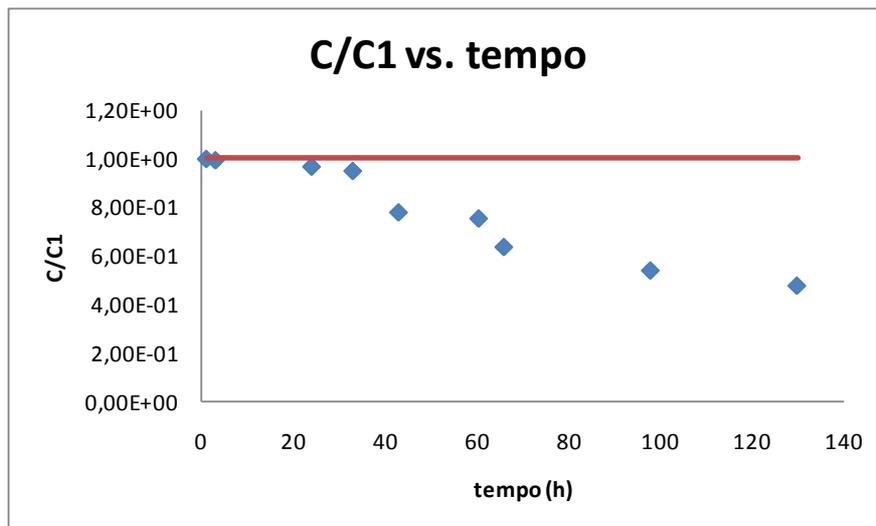


Figura 3-31 - Representação gráfica da razão C/C1 ao longo do tempo (h) relativa à solução de Dicloroprop com a concentração inicial de aproximadamente $5,06 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C1, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação a concentração do Dicloroprop diminui. Este pesticidas atinge uma percentagem de degradação de apenas 52,2%, que é um valor inferior aos obtidos para o MCPA e para o MCPP mas superior ao valor obtido para o 2.4-D.

De seguida, foram feitos ajustes lineares dos resultados electroquímicos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste conseguido foi para uma cinética de 2ª ordem (figura 3-32).

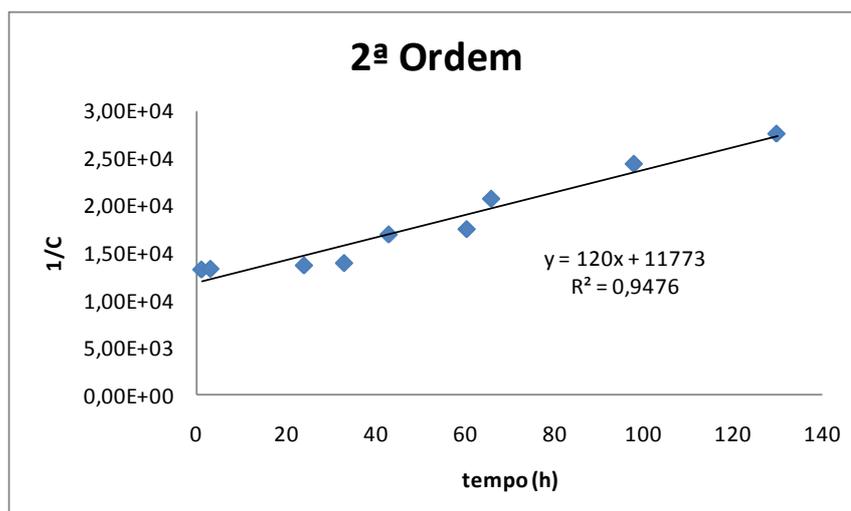


Figura 3-32 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do Dicloroprop a uma cinética de 2ª ordem.

Com este ajuste obteve-se um coeficiente de correlação de 0,9476, o que significa que é um bom ajuste tendo em conta que são resultados experimentais. Como o Dicloroprop se degradou cerca de 50%, seriam precisas mais algumas horas para o degradar completamente. Com estes resultados obteve-se uma constante cinética de $120 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

3.3.2.3. Análise visual das soluções de 2,4-D e Dicloroprop

Como já foi referido anteriormente, ao longo deste período de irradiação observou-se o aparecimento de uma tonalidade amarela nas soluções de pesticidas de MCPA e MCP, mais concretamente após 12h de irradiação. Após este tempo também o 2,4-D e o Dicloroprop começaram a apresentar cor amarela. Por este motivo, resolveu-se analisar também estas as soluções por espectrofotometria na zona do complementar do amarelo (300 a 700nm).

Na tabela 3-11 encontram-se os valores de absorvância obtidos na zona do complementar do amarelo, ao longo do tempo para as soluções de 2,4-D e Dicloroprop.

Tabela 3-11- Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo (300-700nm) para o 2,4-D.

tempo (h)	Abs. 2,4-D	Abs. Dicloroprop
12	0,031	0,033
24	0,067	0,089
28	0,069	0,098

39	0,078	0,105
43	0,088	0,121
66	0,106	0,144
98	0,158	0,214
130	0,214	0,269

Como se pode verificar, observando a tabela, as soluções de 2,4-D e de Dicloroprop demonstram uma absorvância crescente na gama de comprimentos de onda do complementar do amarelo, ao longo do tempo de irradiação. Desta forma, o aumento da absorvância pode ser explicado pelo aparecimento de uma tonalidade amarelada devido à formação de produtos de degradação de cor amarela. No entanto, os valores de absorvância nesta gama do complementar do amarelo para estes herbicidas são bastante mais inferiores do que os obtidos para o MCPA e MCPP. Assim demonstra que estes pesticidas se degradam mais lentamente.

3.4. Síntese dos resultados da etapa 1

Na tabela 3-12, apresenta-se um quadro que sintetiza os resultados obtidos na etapa 1 deste trabalho, para que seja possível uma melhor comparação destes.

Tabela 3-12 - Quadro síntese dos resultados obtidos na etapa 1.

Pesticida	Electroquímica		
	% degradação	Ordem cinética	Constante cinética (k)
MCPA	96,7	1ª ordem	0,0278 h ⁻¹
MCPP	94,7	1ª ordem	0,0236 h ⁻¹
2,4-D	29,4	2ª ordem	55,503 mol ⁻¹ dm ³ h ⁻¹
Dicloroprop	52,2	2ª ordem	120,000 mol ⁻¹ dm ³ h ⁻¹

Através resultados obtidos, é possível constatar as diferenças na percentagem de degradação dos diferentes pesticidas. O MCPA foi o que se degradou mais, seguido do MCPP, depois o Dicloroprop e finalmente o 2,4-D que se degradou menos.

Relativamente à constante cinética de primeira ordem verifica-se que o MCPA apresenta uma constante um pouco maior do que o MCPP, o que comprova que o primeiro (MCPA) se degradou mais, pois quanto maior a taxa de fotodegradação, maior a constante cinética da reacção. Para a cinética de 2ª ordem verifica-se que o Dicloroprop é o que

apresenta uma constante maior o que demonstra que este se degradou mais do que o 2,4-D que também segue uma reacção de 2ª ordem.

No que respeita a estrutura química dos pesticidas em estudo: o 2,4-D tem associado um grupo $C_2H_3O_3$ e dois Cloros ao seu anel benzénico; o Dicloroprop tem dois cloros e um grupo $C_3H_5O_3$; o MCPP tem um cloro e um grupo $C_3H_5O_3$ associados e o MCPA tem um cloro e um grupo $C_2H_3O_3$. Sabe-se que o grupo cloro ligado ao anel aromático torna os compostos mais estáveis, assim, as diferenças na quantidade de grupos cloro entre os pesticidas MCPA e o MCPP e os pesticidas Dicloroprop e o 2,4-D, podem ser as características estruturais que justificam as diferenças obtidas nas percentagens de degradação. Ou seja, o facto de os herbicidas 2,4-D e Dicloroprop apresentarem dois cloros torna-os mais estáveis e mais resistentes à fotodegradação e por conseguinte o MCPA e o MCPP são menos estáveis e mais vulneráveis à fotodegradação.

Posteriormente, analisando os voltamogramas de onda quadrada do 2,4-D e do Dicloroprop, verificou-se que o 2,4-D apresenta um potencial de oxidação mais elevado do que o Dicloroprop. Assim, o 2,4-D é mais difícil de degradar do que o Dicloroprop que apresenta um potencial de oxidação mais baixo, facto que justifica as diferenças na taxa de degradação dos dois.

Deste modo, conclui-se que a estrutura dos pesticidas condiciona o processo de degradação como esperado.

3.5. Estudo da estabilização dos pesticidas MCPA e do MCPP através da encapsulação em água desionizada e em água do Rio.

Nesta etapa, foi efectuado o estudo da degradação dos pesticidas MCPA e MCPP livres e encapsulados em água desionizada e em água do rio. Para isso submeteram-se as soluções aquosas dos pesticidas com e sem ciclodextrina, a irradiação UV/vis, com incrementos de tempos variáveis.

3.5.1. Fotodegradação das soluções de MCPA Livre e encapsulado em água desionizada

Inicialmente, realizaram-se ensaios de fotodegradação para o MCPA livre e encapsulado, em água desionizada. Para isso, estudou-se a fotodegradação em soluções aquosas do MCPA com 0mM, 17.5mM e 35 mM, de HP- β -CD.

Decidiu-se fazer o estudo do MCPA livre novamente para que ser possível comparar com o encapsulado, nas mesmas condições de temperatura e irradiação.

3.5.1.1. Análise espectrofotométrica das soluções de MCPA livre e encapsulado em água desionizada

Na análise espectrofotométrica do MCPA livre e encapsulado adquiriram-se os espectros UV, na gama de comprimento de onda de 190 a 400 nm, das soluções deste herbicida ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.1.1. Solução de MCPA Livre em água desionizada

Na figura 3-33, são encontrados representados os espectros obtidos para o MCPA livre.

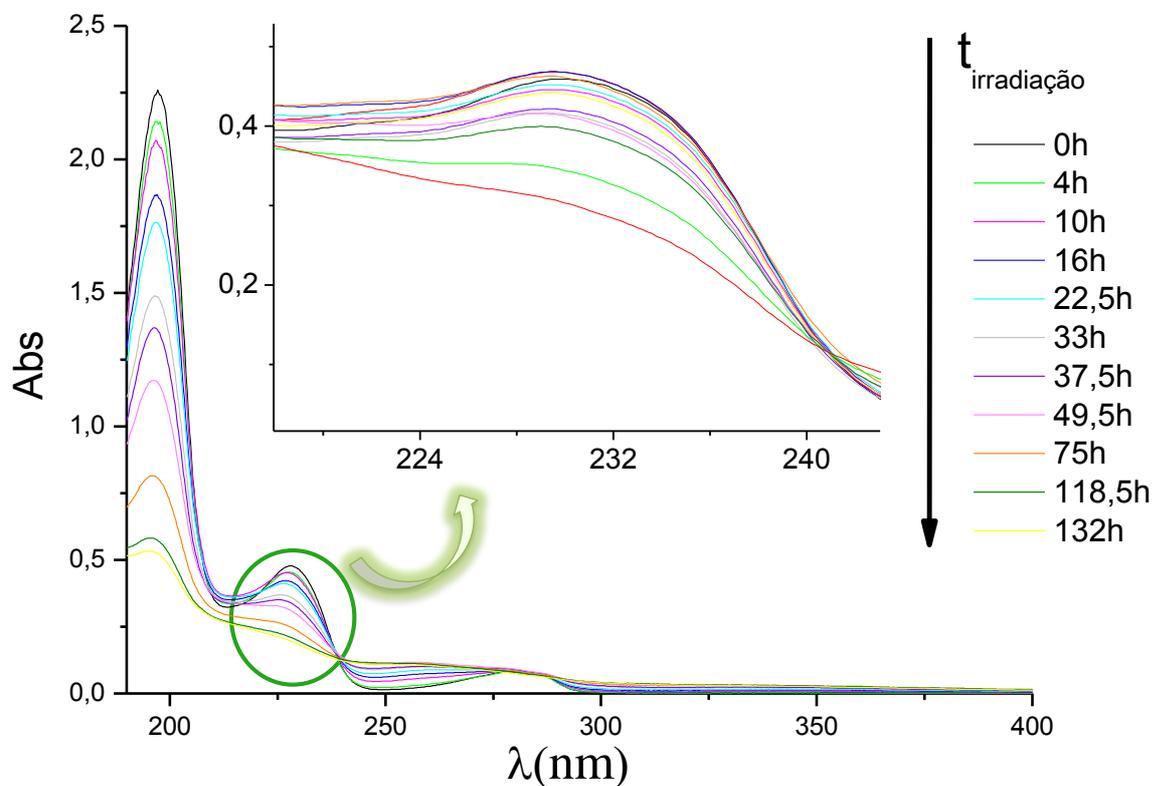


Figura 3-33 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui.

Ao fim de 118,5 horas de irradiação já não se observa um pico definido a 228nm e após 132h de irradiação apenas se observa uma linha recta, o que indica que o MCPA se

degradou. Este ensaio serviu como controlo e como comparação para com as soluções de MCPA encapsulado.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-1) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-13. Esta declinação na concentração de MCPA indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-13 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$.(Nota:Algumas medições foram excluídas para melhor compreensão dos resultados e todos os valores apresentados são valores médios.)

tempo (h)	Abs.	Concentração (mol/L)
0	0,478	4,28E-05
10	0,450	4,02E-05
16	0,419	3,72E-05
22,5	0,406	3,6E-05
37,5	0,340	2,97E-05
49,5	0,311	2,7E-05
64,5	0,262	2,23E-05
75	0,249	2,11E-05
132	0,196	1,61E-05

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-34.

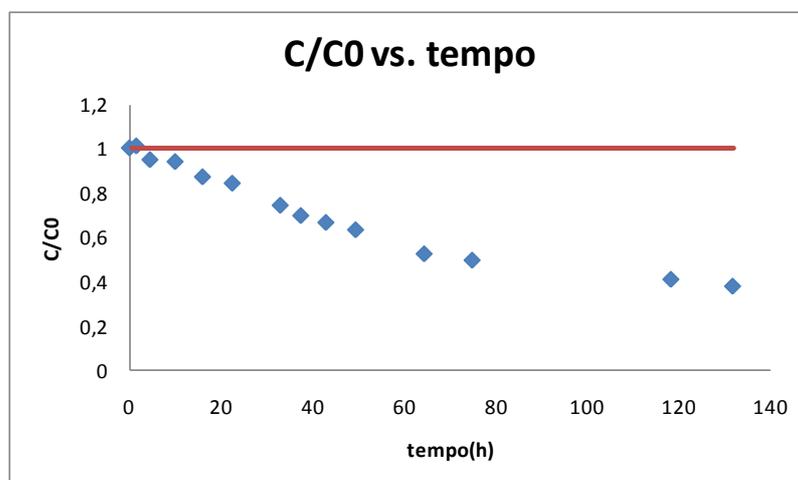


Figura 3-34 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA Livre com a concentração inicial de aproximadamente $5,38 \times 10^{-5} M$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda = 228 \text{ nm}$. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPA baixa claramente ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.1.1. Solução de MCPA encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD em água desionizada

Seguidamente, na figura 3-35 são apresentados os espectros obtidos para a solução de MCPA encapsulado com 17.5mm de HP- β -CD.

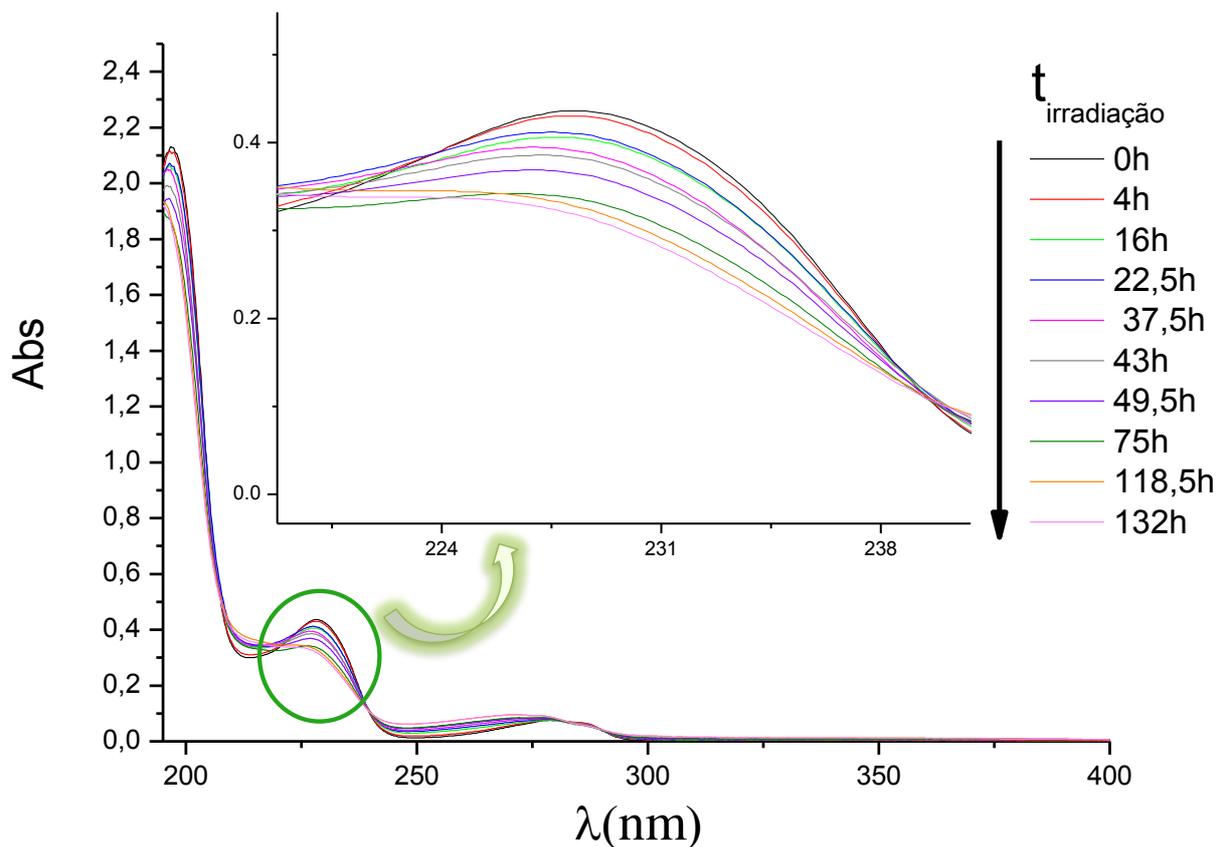


Figura 3-35 –Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui ligeiramente. Só após 49.5h horas de irradiação se começa a observar uma diminuição um pouco mais acentuada,

facto que demonstra que este herbicida (MCPA) encapsulado se degrada bastante menos do que quando se encontra livre em solução (como no caso anterior).

De seguida, calculando os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-1) é possível verificar que houve um suave decréscimo pela observação da tabela 3-14. Esta pequena diminuição da concentração de MCPA em solução indica que este se degradou pouco ao longo do tempo de exposição à radiação UV/Vis.

Tabela 3-14 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,436	3,88E-05
4,5	0,43	3,83E-05
10	0,436	3,88E-05
16	0,406	3,6E-05
37,5	0,392	3,47E-05
43	0,384	3,39E-05
49,5	0,366	3,22E-05
64,5	0,34	2,97E-05
75	0,338	2,96E-05
118,5	0,33	2,88E-05
132	0,32	2,78E-05

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-36.

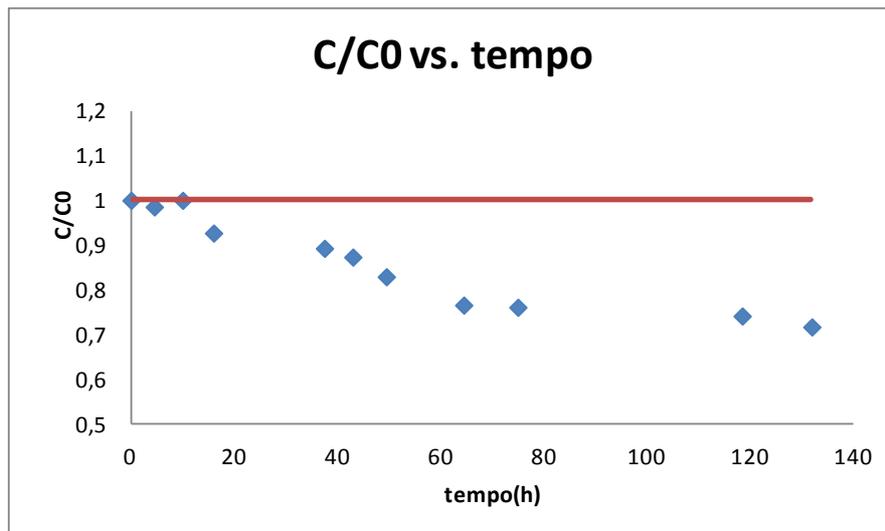


Figura 3-36 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD com a concentração inicial de aproximadamente $4,98 \times 10^{-5} M$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPA baixa ligeiramente ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.1.1. Solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD em água desionizada

De seguida, na figura 3-37, são apresentados os espectros obtidos para a solução de MCPA encapsulado com 35mM de HP- β -CD.

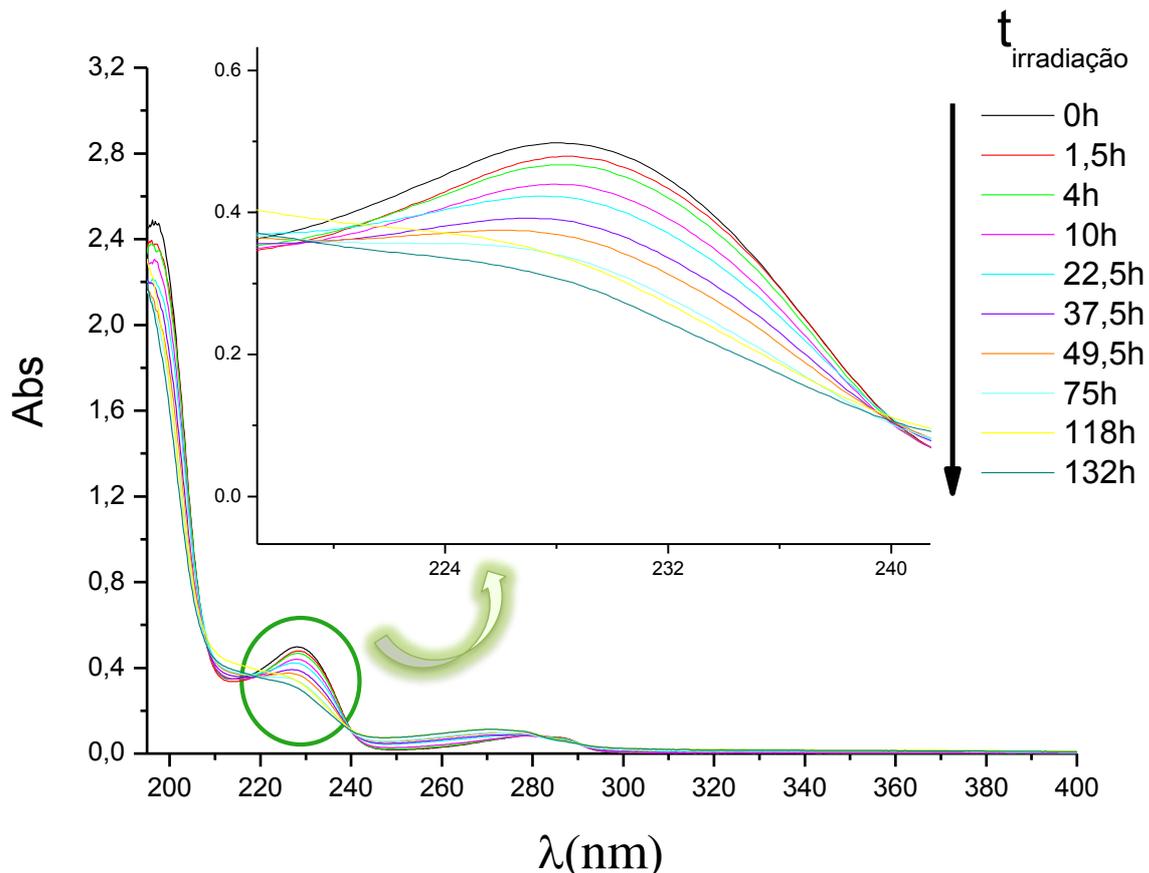


Figura 3-37 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui gradualmente.

Ao fim de 118,5 horas de irradiação já não se observa banda bem definida a 228nm e após 132h de irradiação apenas se observa uma curvatura, o que indica que o MCPA se degradou.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-1) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-15. Esta diminuição na concentração de MCPA indica que este se foi degradando gradualmente ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-15 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,498	4,47E-05
1,5	0,478	4,28E-05
4,5	0,467	4,18E-05
16	0,457	4,08E-05
22,5	0,422	3,75E-05
33	0,394	3,49E-05
37,5	0,390	3,45E-05
49,5	0,369	3,25E-05
64,5	0,357	3,14E-05
75	0,340	2,97E-05
118,5	0,339	2,97E-05
132	0,307	2,66E-05

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na Figura 3-38.

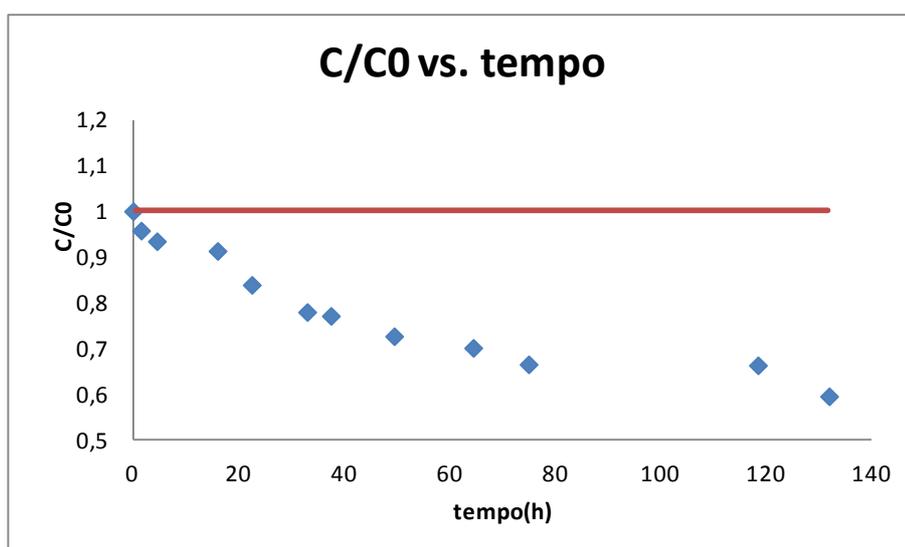


Figura 3-38 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD com a concentração inicial de aproximadamente $4,88 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda = 228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPA baixa ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.2. Análise electroquímica das soluções de MCPA livre e encapsulado em água desionizada.

A análise electroquímica das soluções de MCPA livre e encapsulado foi realizada obtendo-se os voltamogramas de onda quadrada das soluções deste herbicida ao longo do tempo.

3.5.1.2.1. Solução de MCPA livre em água desionizada

Na figura 3-39, são apresentados os voltamogramas obtidos para a solução de MCPA livre.

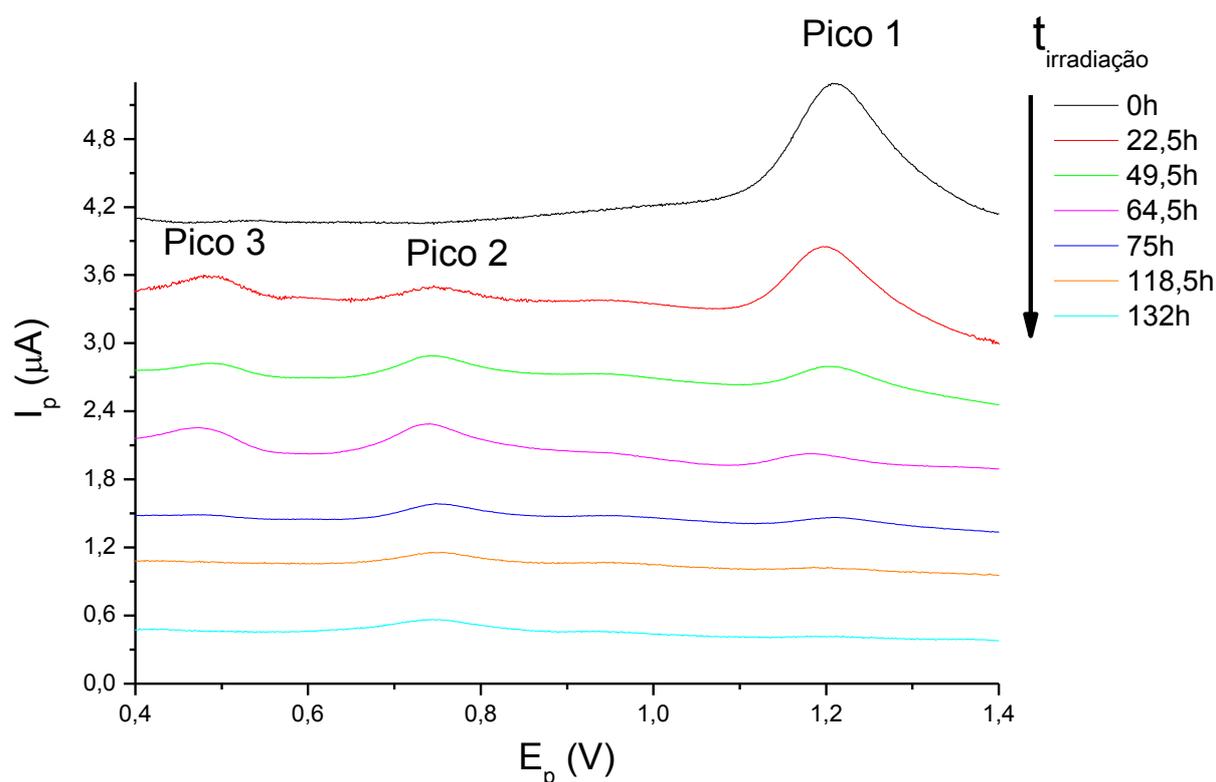


Figura 3-39 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA livre ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada).

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui até que depois de 118,5h de irradiação este pico praticamente desaparece. Este pico foi identificado em trabalhos anteriores como o pico de oxidação do MCPA, logo indica que o MCPA se degradou completamente.

Ao fim de 16 horas de irradiação começou a observar-se o aparecimento de um 2º pico, sensivelmente para $E_p=0,750$ V (potencial de pico), mas só após 22h de irradiação se notou claramente a presença de um segundo pico. O pico 2 foi aumentando de intensidade

ao longo do tempo até às 64.5h de irradiação. Este pico foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofenol.

Após as 43h de irradiação, o pico 2 começou a diminuir o que indica que se começou a degradar também o produto de degradação.

O pico 3 apareceu após 22h de irradiação mas verificou-se com o seguimento do tempo de irradiação que este pico não tinha um comportamento linear, tal como aconteceu anteriormente. Assim mantém-se a possibilidade deste pico ser uma dimerização do pico 2.

De seguida, calculando os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-5 é possível verificar, observando a tabela 3-16, que houve um decréscimo. Este abaixamento na concentração de MCPA indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-16 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA Livre (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
0	1,11E-06	5,38E-05
1,5	1,11E-06	5,38E-05
4,5	8,82E-07	4,30E-05
10	8,89E-07	4,33E-05
16	7,32E-07	3,58E-05
22,5	6,59E-07	3,23E-05
28,75	4,91E-07	2,43E-05
33	4,96E-07	2,46E-05
37,5	3,86E-07	1,93E-05
43	2,69E-07	1,38E-05
49,5	2,51E-07	1,29E-05
64,5	1,07E-07	6,05E-06
75	7,69E-08	4,61E-06
118,5	3,04E-08	2,40E-06
132	2,24E-08	2,02E-06

Na Figura 3-40 encontra-se ma representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo.

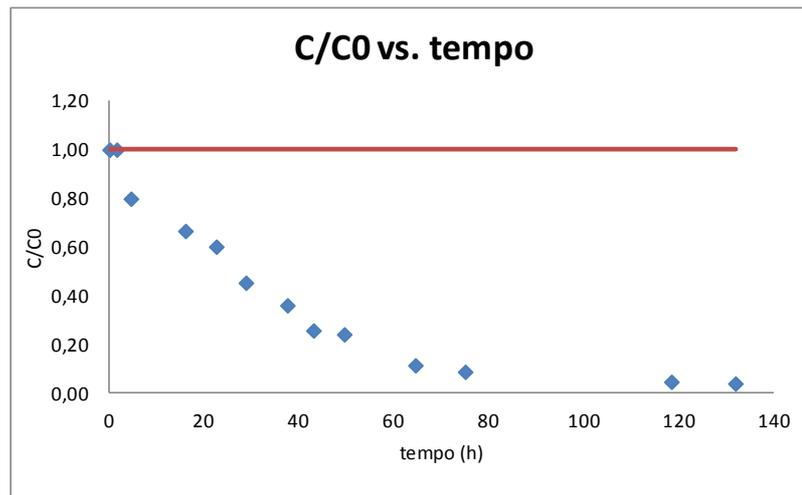


Figura 3-40- Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA livre com a concentração inicial de aproximadamente $5,38 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPA baixa significativamente. O MCPA atingiu uma percentagem de degradação de 96,2%.

Seguidamente, fizeram-se ajustes lineares dos resultados electroquímicos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste encontra-se representado na figura 3-41.

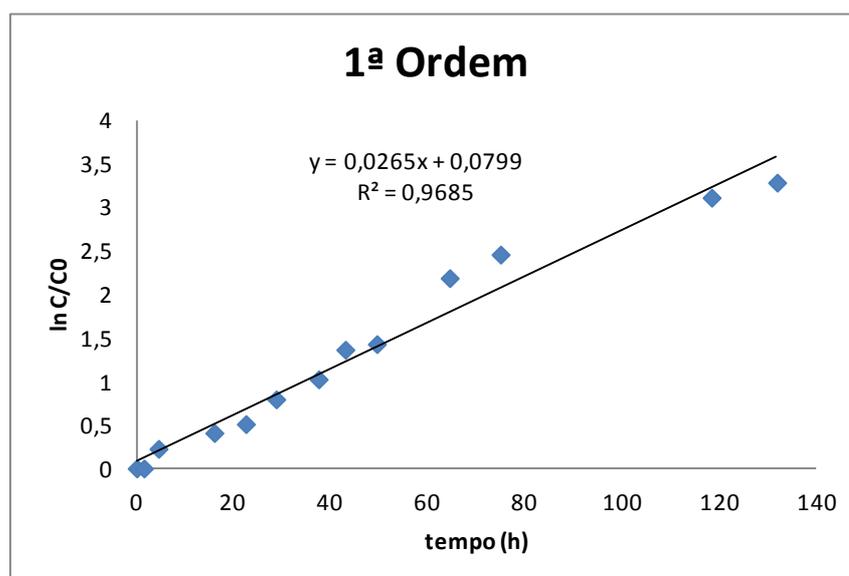


Figura 3-41 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA livre a uma cinética de 1ª ordem.

Através da análise da figura 3-41

Figura 3-41, verifica-se que os resultados se ajustam a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9685. Conclui-se então que, para este método, se trata de uma reacção de 1ª ordem com $K=0,0265 \text{ h}^{-1}$.

3.5.1.1.1. Solução de MCPA encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD em água desionizada

De seguida, na figura 3-42, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPA encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD.

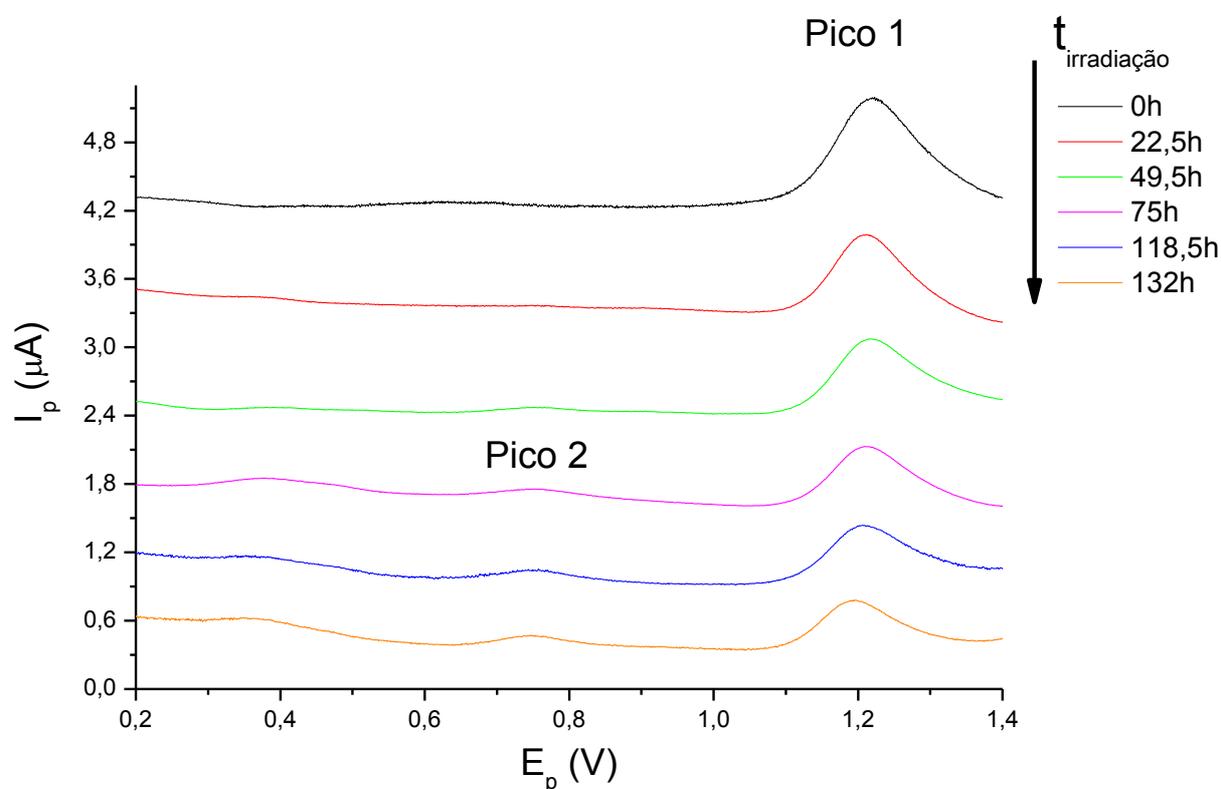


Figura 3-42 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui ligeiramente, logo indica que o MCPA se degradou pouco.

Só após 43 horas de irradiação se começou a observar o aparecimento de um 2º pico, sensivelmente para $E_p=0,750 \text{ V}$ (potencial de pico), pico este que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofenol. No entanto, apenas depois de 75h de irradiação a presença de um segundo pico se notou mais claramente. Este pico foi crescendo lentamente até às 132h de irradiação, o que indica que o MCPA se degradou pouco levando à formação de pouca quantidade de produtos de degradação.

De seguida, calcularam-se os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-5. Estes valores encontram-se na Tabela 3-17.

Tabela 3-17 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado 17.5 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
0	9,86E-07	4,75E-05
10	8,65E-07	4,17E-05
16	8,23E-07	3,98E-05
33	6,89E-07	3,34E-05
43	6,19E-07	3,01E-05
49,5	6,06E-07	2,95E-05
75	5,24E-07	2,57E-05
118,5	4,47E-07	2,20E-05
132	4,01E-07	1,99E-05

É possível verificar, observando a tabela, que houve um decréscimo. Esta diminuição na concentração de MCPA foi gradual o que indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Na figura 3-43 encontra-se ma representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

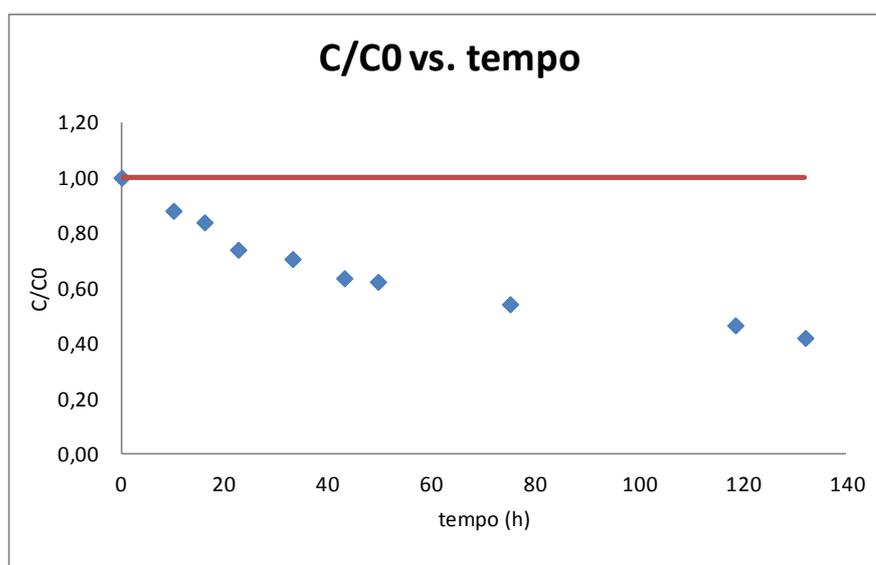


Figura 3-43 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD de concentração inicial de aproximadamente $4,98 \times 10^{-5}$ M. Análise electroquímica voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPA baixa. A solução de MCPA encapsulado com 17.5mM de ciclodextrina atingiu uma percentagem de degradação de 58,2%, ou seja, atingiu uma percentagem de degradação de cerca de metade da solução de MCPA livre.

Seguidamente, como se determinou que a reacção de fotodegradação do MCPA era de 1ª ordem, ajustaram-se os resultados electroquímicos a esta ordem cinética. Este ajuste encontra-se representado na figura 3-44.

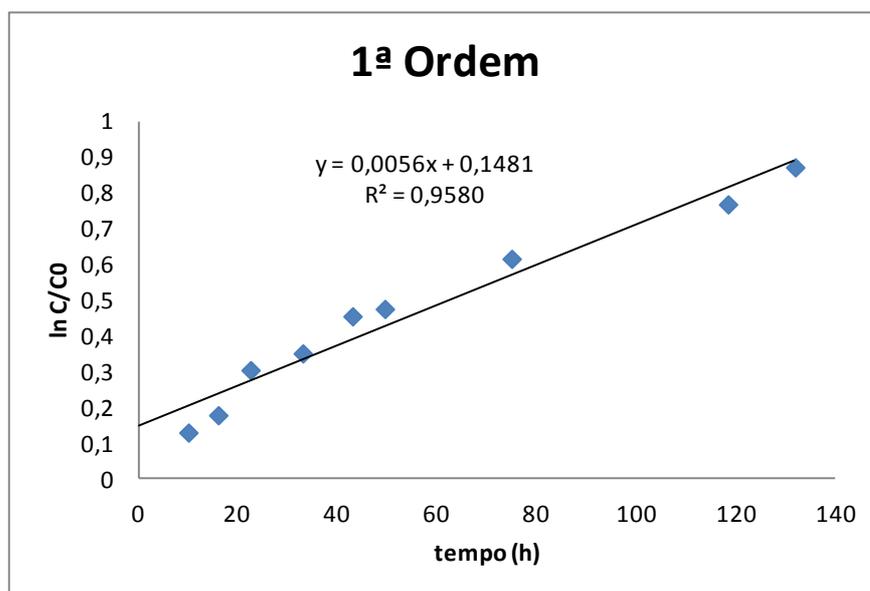


Figura 3-44 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD uma cinética de 1ª ordem.

Constata-se então que os resultados obtidos, se ajustam melhor a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9580 e uma constante cinética de $0,0056h^{-1}$.

3.5.1.1.2. Solução de MCPA encapsulado de 35 mM de HP- β -CD em água desionizada

Seguidamente, na figura 3-45

Figura 3-45, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPA encapsulado.

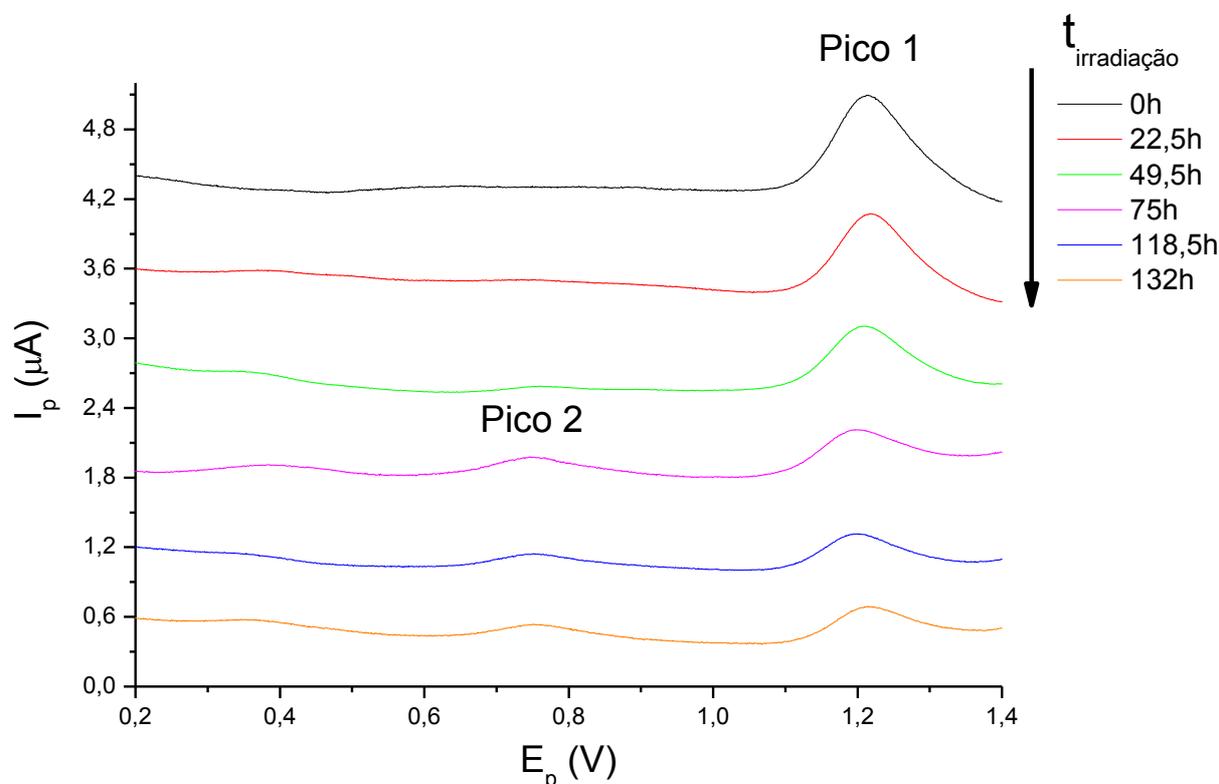


Figura 3-45 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui gradualmente, o que indica que o MCPA se degradou pouco.

O pico este que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofeno, o pico 2, só começou a aparecer após 43 horas de irradiação. No entanto, apenas depois de 75h de irradiação a presença de um segundo pico se notou mais claramente. Este pico foi crescendo pouco até às 132h de irradiação, o que indica que o MCPA se degradou pouco levando à formação de uma menor quantidade de produtos de degradação.

De seguida, calcularam-se os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-5. Estes valores encontram-se na Tabela 3-18.

Tabela 3-18 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
0	8,78E-07	4,24E-05
1,5	8,70E-07	4,20E-05
4,5	7,87E-07	3,81E-05
10	7,70E-07	3,73E-05
16	6,97E-07	3,38E-05
28,75	6,47E-07	3,15E-05
33	6,31E-07	3,07E-05
37,5	6,03E-07	2,94E-05
43	5,10E-07	2,50E-05
64,5	4,70E-07	2,31E-05
75	4,37E-07	2,16E-05
118,5	2,80E-07	1,42E-05
132	2,71E-07	1,37E-05

É possível verificar, observando a tabela que houve um decréscimo. Este abaixamento na concentração de MCPA indica que este se foi degradando gradualmente ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Na figura 3-46 encontra-se ma representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

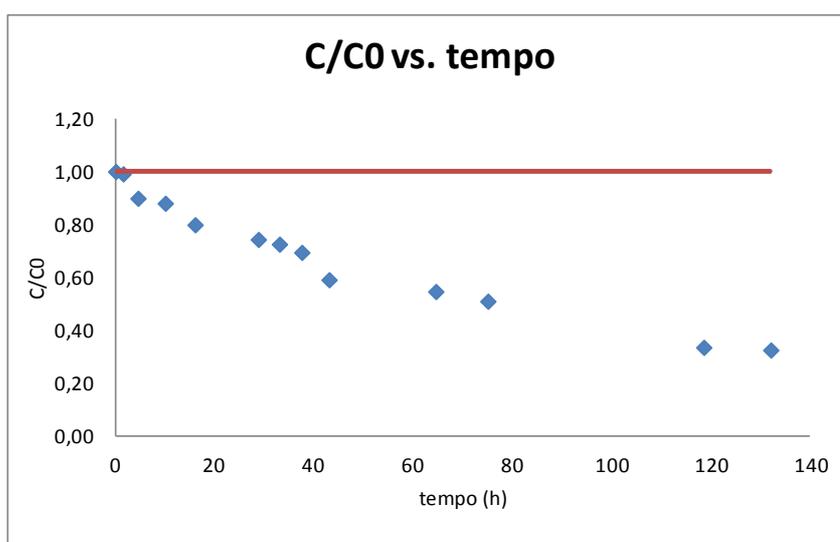


Figura 3-46 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD de concentração inicial de aproximadamente $4,88 \times 10^{-5}$ M. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor

inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPA baixa. O MCPA atingiu uma percentagem de degradação de 67.6% um pouco mais de metade da taxa de degradação do MCPA livre.

Seguidamente, como se determinou que a reacção de fotodegradação do MCPA era de 1ª ordem, ajustaram-se os resultados electroquímicos a esta ordem cinética. Este ajuste encontra-se representado na figura 3-47.

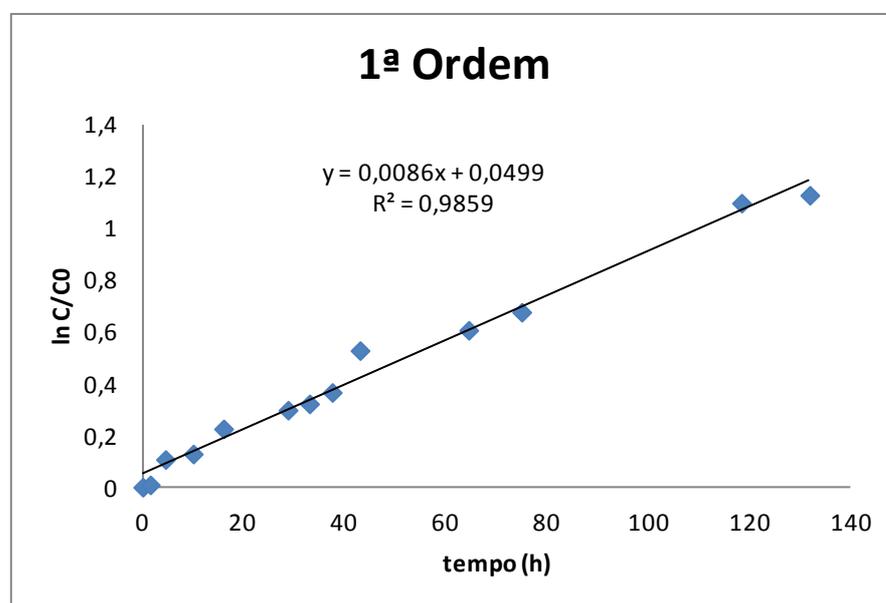


Figura 3-47 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD a uma cinética de 1ª ordem.

Através da análise da figura, verifica-se que os resultados se ajustam a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9859. Conclui-se então que, para este método, se trata de uma reacção de 1ª ordem com $K=0,0086 \text{ h}^{-1}$.

3.5.1.2. Análise da cor das soluções de MCPA Livre e encapsulado em água desionizada.

Nesta etapa, optou-se por analisar a cor das soluções de MCPA pois, na etapa anterior, as soluções de pesticidas foram adquirindo uma tonalidade amarela, ao longo do

tempo de irradiação. Assim na Tabela 3-19 encontra-se o valor de absorvância obtido na zona do complementar do amarelo, ao longo do tempo para as diferentes soluções de MCPA.

Tabela 3-19 - Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo (300-700nm) para as soluções de MCPA livre, MCPA encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD e MCPA encapsulado com 35mM de HP- β -CD.

Tempo (h)	Abs. MCPA Livre	Abs. MCPA encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD	Abs. MCPA encapsulado com 35mM de HP- β -CD
10	0,08	0,040	0,054
16	0,123	0,050	0,067
22,5	0,174	0,068	0,086
33	0,247	0,088	0,111
43	0,319	0,110	0,130
49,5	0,341	0,140	0,146
64,5	0,386	0,157	0,167
75	0,404	0,178	0,185
132	0,416	0,195	0,225

Como se pode verificar, através da tabela, a solução de MCPA livre demonstra uma absorvância crescente na gama de comprimentos de onda do complementar do amarelo, ao longo do tempo de irradiação. Desta forma, o aumento da absorvância pode ser explicado pelo aparecimento de uma tonalidade amarelada devido à oxidação do MCPA que se encontra livre, como se constatou na etapa anterior.

As soluções de MCPA encapsulado apresentam uma absorvância que cresce mais lentamente, na gama de comprimentos de onda do complementar do amarelo, ao longo do tempo de irradiação. Sendo a reacção de encapsulamento uma reacção de equilíbrio, o MCPA encontra-se parcialmente encapsulado em solução. Assim o aumento da absorvância pode ser explicado através da degradação do MCPA que se encontra livre em solução que pode provocar a formação de produtos de degradação de cor amarela.

De seguida, sintetizaram-se todos os resultados desta fase para o MCPA em água desionizada de forma a escolher quais as soluções mais adequadas para estudar a fotodegradação do MCPA em água do Rio. Esta síntese encontra-se na tabela 3-20.

Tabela 3-20 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPA em água desionizada.

Soluções em água desionizada		MCPA Livre	MCPA encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD	MCPA encapsulado com 35mM de HP- β -CD
Electroquímica	% degradação	96,2	58,2	67,6
	Ordem cinética	1 ^a ordem	1 ^a ordem	1 ^a ordem
	Constante cinética (K)	0,0265 h ⁻¹	0,0056 h ⁻¹	0,0086 h ⁻¹
	Coeficiente de correlação	0,9685	0,9580	0,9859

Analisando o quadro síntese, constata-se que para ambos os métodos os resultados demonstram que o MCPA encapsulado se degrada bastante menos do que o MCPA livre. Este facto comprova que a HP- β -CD permite estabilizar este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação, conduzindo assim a uma menor formação de produtos de degradação que podem ser mais tóxicos do que este herbicida. Outra vantagem é que se o pesticida permanecer mais tempo sem sofrer degradação, vai actuar durante mais tempo nas plantas, efectuando um controlo mais eficaz, sem ser necessário adicionar mais quantidades de MCPA. Isto é, tornando o MCPA mais estável reduz-se o seu impacto ambiental.

No que respeita a ordem cinética, e admitindo que a electroquímica é um método fiável, pode-se concluir que o MCPA livre segue uma cinética de 1^a ordem, ou seja confirma-se o resultado obtido na etapa anterior. Comparando as constantes cinéticas verifica-se que se obtém a menor constante para a solução de MCPA com 17.5mM de CD, seguida da solução de MCPA com 35mM de CD e finalmente a solução de MCPA livre que apresenta a constante maior. Este facto era esperado, pois a constante cinética da reacção de fotodegradação será tanto maior, quanto maior a taxa de degradação.

Relativamente à encapsulação com diferentes quantidades de HP- β -CD, constatou-se uma menor percentagem de degradação para o caso em que se utiliza uma menor quantidade de HP- β -CD (17.5mM). Sabe-se que a formação de um complexo de inclusão é

uma reacção de equilíbrio, logo em ambos os casos (17.5mM e 35mM de HP- β -CD) o MCPA se encontra parcialmente encapsulado. Deste modo, o caso em que se utiliza 35mM seria a solução em que maior quantidade de MCPA se encontrava encapsulado e por isso seria o que apresentaria um menor percentagem de degradação. Este facto não se verificou, a solução com 17.5mM foi a que apresentou menor percentagem de degradação. Contudo, se se analisar o coeficiente de correlação obtido para ambas as soluções verificamos que se obtêm melhores ajustes para o caso em que se utilizam 35 mM de HP- β -CD. Isto acontece porque provavelmente o facto de ter maior quantidade de HP- β -CD faz com que o pesticida seja mais estável e por isso se obtenham resultados mais precisos. Assim as diferenças entre as quantidades de HP- β -CD podem ser justificadas por um maior erro experimental no caso de 17.5mM. Por isso para os estudos em água do rio vai ser utilizada 35mM, que por ter um comportamento mais estável permite a obtenção de resultados com menos erros experimentais.

3.5.1. Fotodegradação das soluções de MCPA Livre e encapsulado em água do rio

Seguidamente, realizaram-se ensaios de fotodegradação para o MCPA livre e encapsulado, em água do rio. Para isso, estudou-se a fotodegradação em soluções aquosas do MCPA com 0mM e com 35 mM, de HP- β -CD.

3.5.1.1.1. Análise espectrofotométrica das soluções de MCPA livre e encapsulado em água do rio

Na análise espectrofotométrica das soluções de MCPA livre e encapsulado adquiriram-se os espectros UV, na gama de comprimento de onda de 190 a 400 nm, da solução deste herbicida ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.1.2. Solução de MCPA Livre em água do rio

Na figura 3-48, são apresentados os espectros obtidos para o MCPA livre.

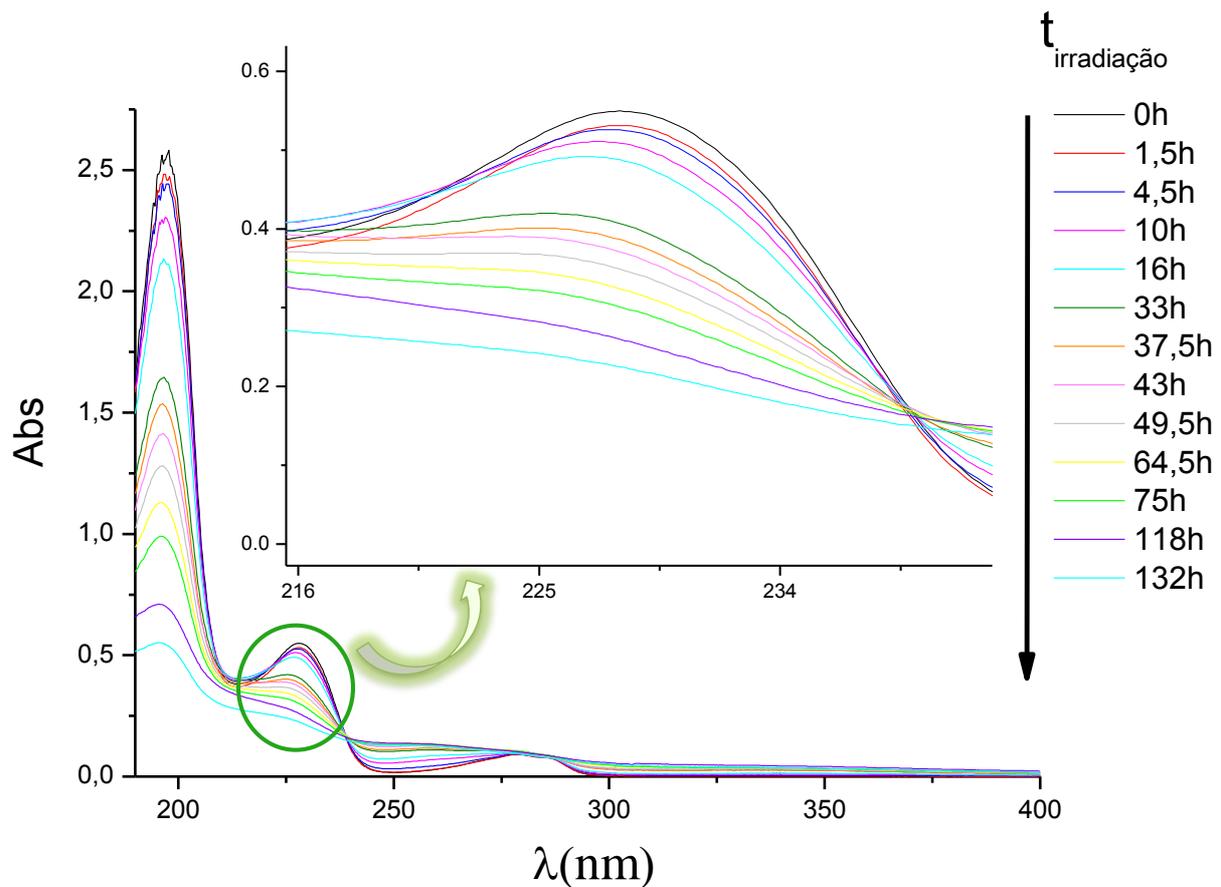


Figura 3-48- Representação espectrofotometrica da fotodegradação do MCPA livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui.

Ao fim de 118.5 horas de irradiação já não se observa uma banda bem definida a 228nm e após 132h de irradiação apenas se observa uma ligeira curvatura, o que indica que o MCPA em solução com água do rio se degradou.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-1) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-21. Esta declinação na concentração de MCPA indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-21 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPA livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,55	4,97E-05
1,5	0,531	4,79E-05
4,5	0,526	4,74E-05
10	0,509	4,58E-05
16	0,488	4,38E-05
28,75	0,421	3,74E-05
33	0,407	3,61E-05
37,5	0,387	3,42E-05
43	0,371	3,27E-05
49,5	0,349	3,06E-05
64,5	0,324	2,82E-05
75	0,301	2,6E-05
118,5	0,26	2,22E-05
132	0,225	1,88E-05

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-49.

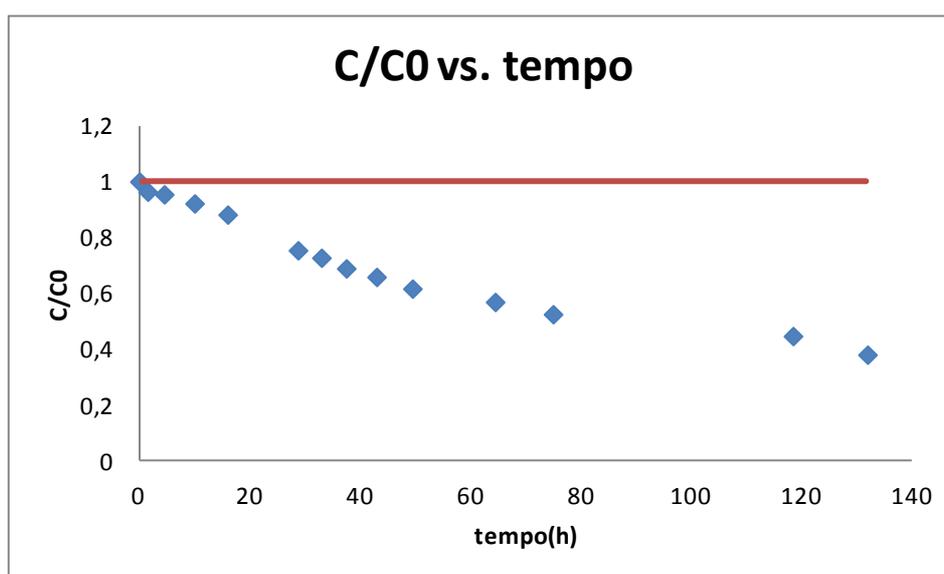


Figura 3-49 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA Livre com a concentração inicial de aproximadamente $5,78 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPA baixa claramente ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.1.1. Solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD em água do rio

Seguidamente, na figura 3-50, são apresentados os espectros obtidos para o MCPA encapsulado.

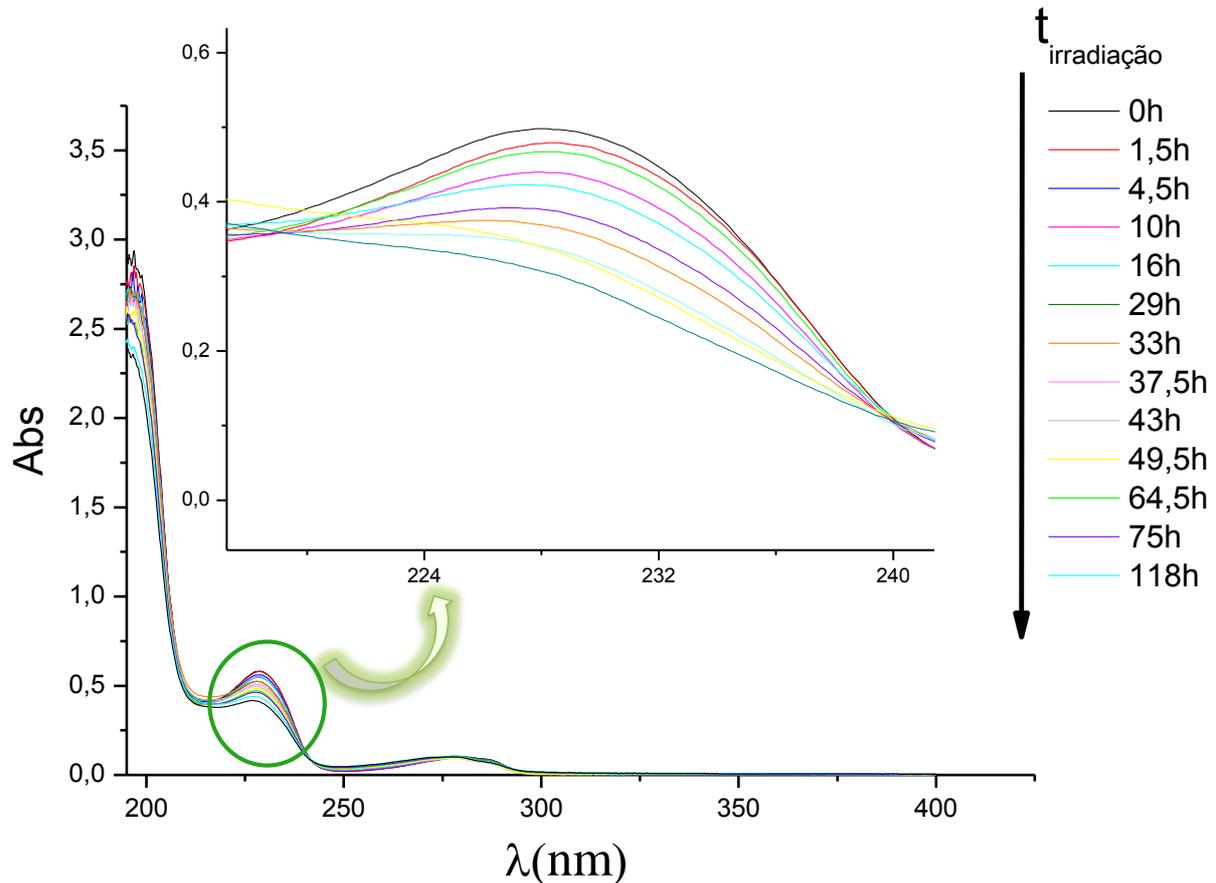


Figura 3-50 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui pouco e de forma gradual.

Ao fim de 132 horas de irradiação ainda se observa uma banda bem definida a 228nm, o que indica que o MCPA pouco se degradou. Este facto demonstra que o MCPA encapsulado é mais estável e por isso mais resistente à fotodegradação.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-1) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-22. Esta diminuição na concentração de MCPA

indica que este se foi degradando gradualmente ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-22 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,58	5,25033E-05
1,5	0,577	5,22189E-05
4,5	0,561	5,07017E-05
10	0,547	4,93742E-05
16	0,551	4,97535E-05
28,75	0,524	4,71932E-05
33	0,525	4,72881E-05
37,5	0,508	4,56761E-05
43	0,496	4,45382E-05
49,5	0,484	4,34003E-05
64,5	0,471	4,21676E-05
75	0,463	4,14091E-05
118,5	0,438	3,90385E-05
132	0,414	3,67628E-05

A representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-51.

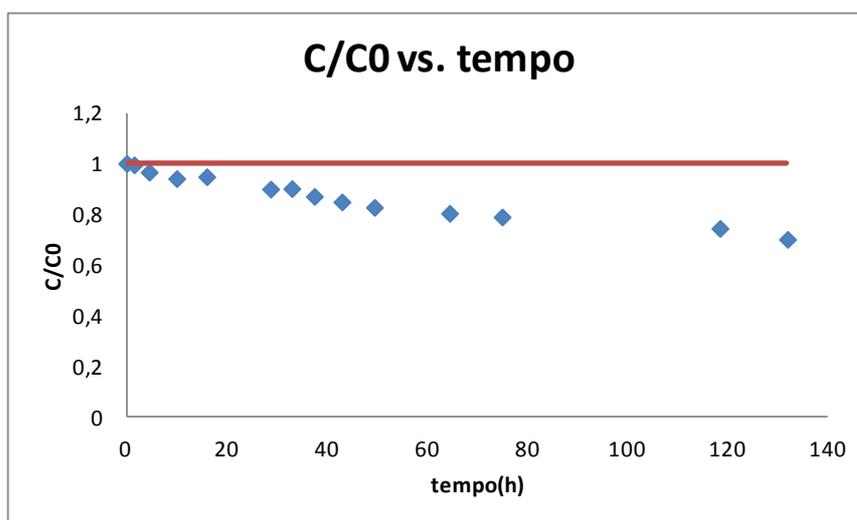


Figura 3-51 - Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD com a concentração inicial de aproximadamente $5,59 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPA baixa pouco ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.2. Análise electroquímica das soluções de MCPA livre e encapsulado em água do rio

A análise electroquímica das soluções de MCPA livre e encapsulado foi realizada obtendo-se os voltamogramas de onda quadrada das soluções deste herbicida ao longo do tempo.

3.5.1.2.1. Solução de MCPA Livre em água do rio

Na Figura 3-52, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPA livre.

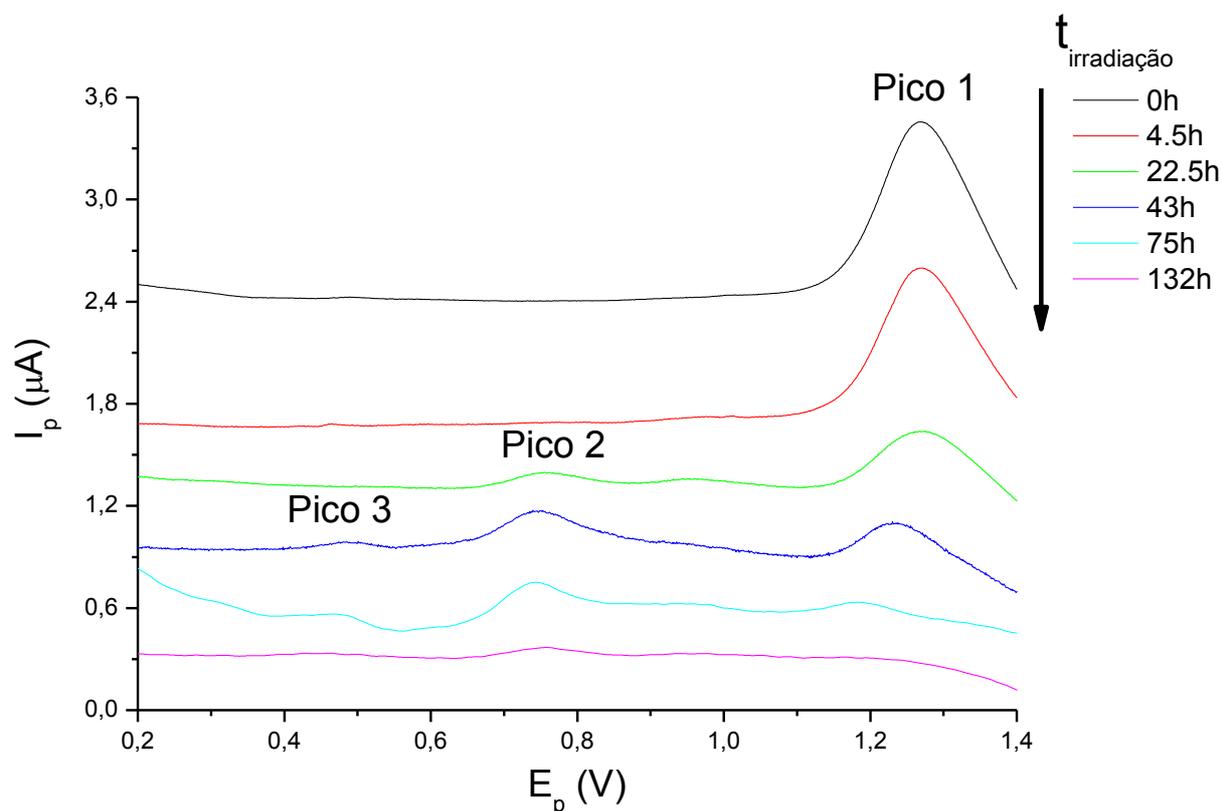


Figura 3-52 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA livre ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui até que depois de 132h de irradiação este pico praticamente

desaparece. Este pico corresponde ao pico de oxidação do MCPA, logo indica que o MCPA se degradou muito.

Ao fim de 16 horas de irradiação começou a observar-se o aparecimento do pico 2, correspondente ao 2-metil-4-clorofenol. O pico 2 foi aumentando de intensidade ao longo do tempo até às 118.5h de irradiação; após este tempo o pico diminui bastante, sendo que depois de 132h de irradiação é quase imperceptível.

O pico 3, tal como aconteceu anteriormente, apresenta um comportamento irregular que pode corresponder a uma dimerização.

De seguida, calculando os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-5 é possível verificar, observando a tabela 3-23, que houve um decréscimo. Este abaixamento na concentração de MCPA indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-23 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA Livre (voltametria de onda quadrada).

tempo (h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
0	1,29E-06	6,16E-05
1,5	1,11E-06	5,31E-05
4,5	9,76E-07	4,70E-05
10	7,98E-07	3,86E-05
16	5,87E-07	2,86E-05
22,5	5,00E-07	2,45E-05
28,75	3,91E-07	1,94E-05
33	3,83E-07	1,90E-05
37,5	3,66E-07	1,82E-05
43	3,03E-07	1,52E-05
49,5	2,05E-07	1,06E-05
64,5	1,37E-07	7,41E-06
75	8,38E-08	4,90E-06
118,5	Não detectável	--
132	Não detectável	--

Na figura 3-53 encontra-se a representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

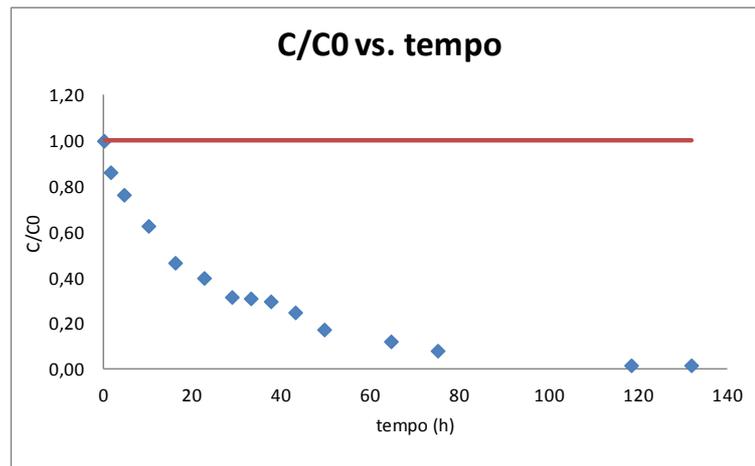


Figura 3-53- Representação gráfica da razão C/C0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA livre com a concentração inicial de aproximadamente $5,78 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C0, que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPA baixa muito. O MCPA atingiu uma percentagem de degradação de 98,5%.

Seguidamente, fizeram-se ajustes lineares dos resultados electroquímicos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste encontra-se representado na figura 3-54.

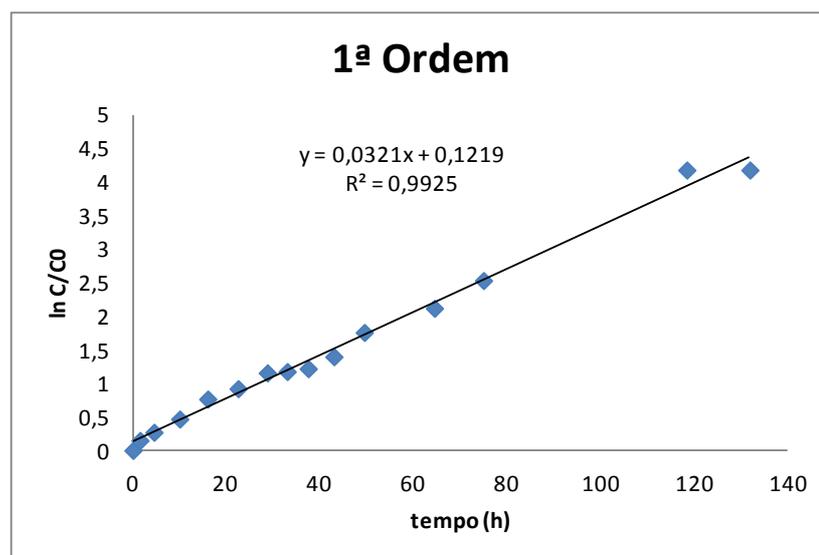


Figura 3-54 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPA livre a uma cinética de 1ª ordem.

Através da análise da figura, verifica-se que os resultados se ajustam a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9925. Conclui-se então que, para este método, se trata de uma reacção de 1ª ordem com $K=0,0321 \text{ h}^{-1}$.

3.5.1.2.2. Solução de MCPA encapsulado com 35mM de HP- β -CD em água do rio.

De seguida, na figura 3-55, são apresentados os voltamogramas obtidos para a solução de MCPA encapsulado.

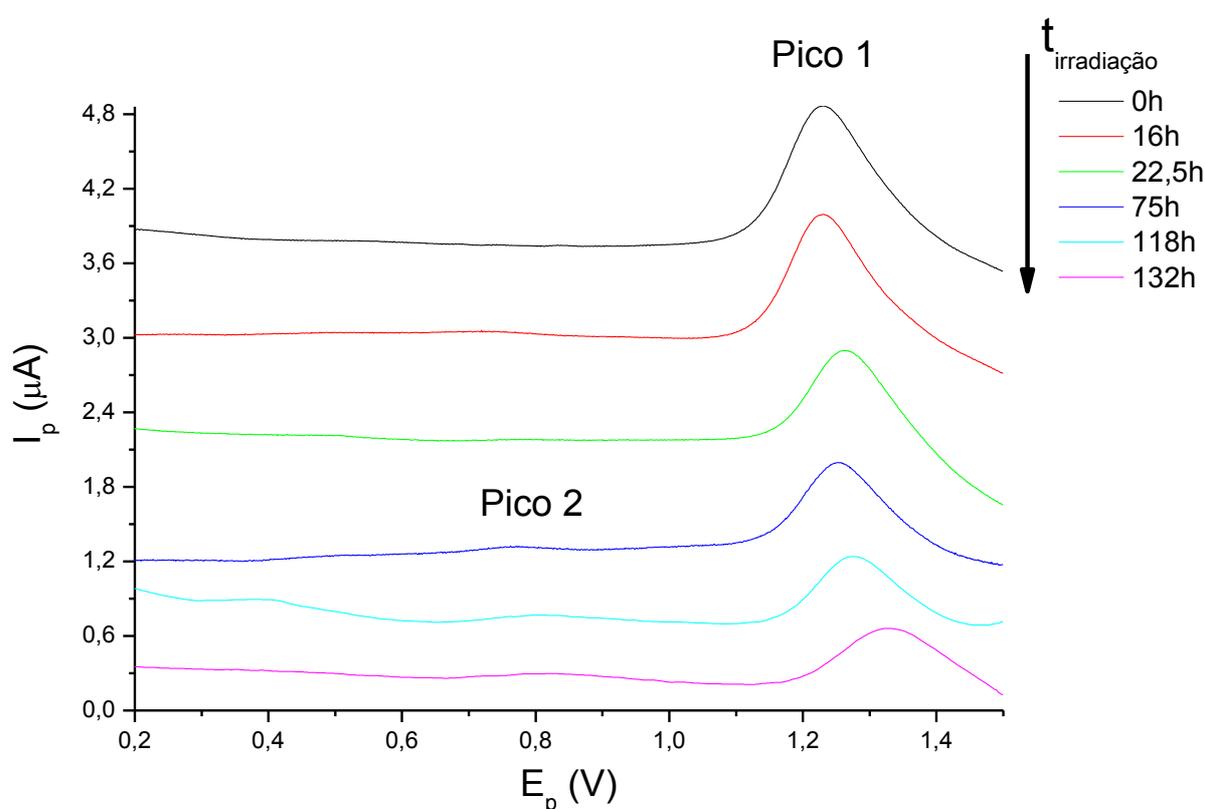


Figura 3-55 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui gradualmente, logo indica que o MCPA se degradou pouco.

O pico 2, que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofeno, só começou a aparecer após 75 horas de irradiação mas era um pico muito pouco perceptível. Por este motivo, optou-se por expor graficamente na figura 3-56 **Figura 3-56**, numa escala mais ampliada, os voltamogramas referentes à solução de MCPA encapsulado para 75, 118 e 132 horas de irradiação.

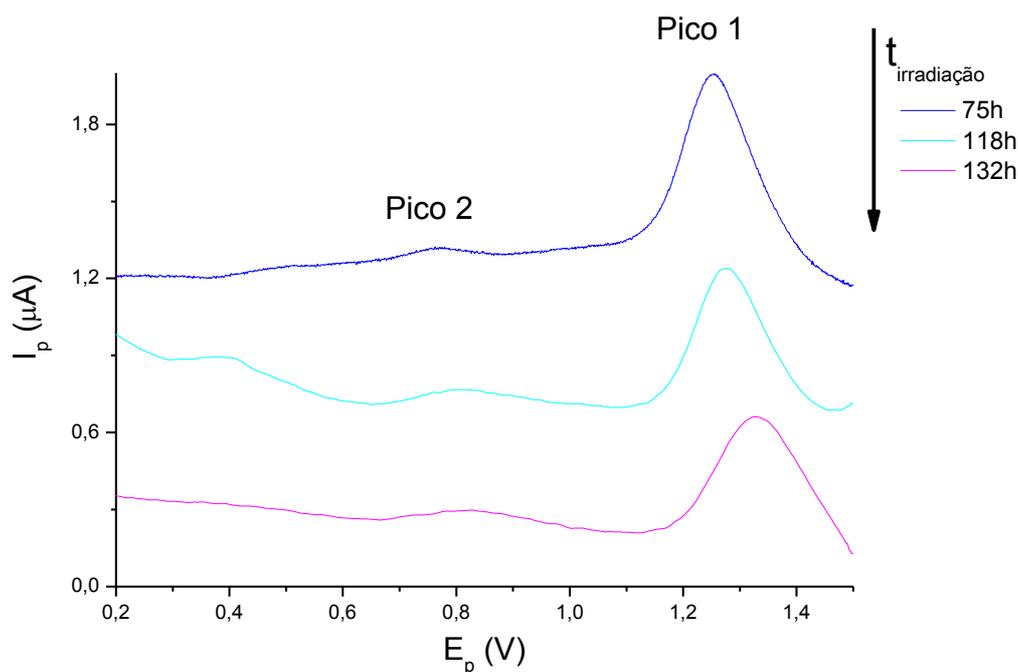


Figura 3-56 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD ao longo do tempo. Análise electroquímica (voltametria de onda quadrada) numa gama de potencial de 0-1.5 V, com um degrau de potencial de 0.00105 V e amplitude 0.04995 V.

Como se pode constatar, através da observação da figura, o pico 2 é muito pouco perceptível. Este pico foi crescendo muito pouco até às 132h de irradiação, o que indica que o MCPA se degradou pouco levando à formação de uma menor quantidade de produtos de degradação.

De seguida, calcularam-se os valores de concentração do MCPA ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-5. Estes valores encontram-se na tabela 3-24.

Tabela 3-24 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
0	1,21E-06	5,80E-05
1,5	1,16E-06	5,58E-05
10	1,09E-06	5,24E-05
16	1,05E-06	5,05E-05
22,5	9,60E-07	4,62E-05
33	8,79E-07	4,24E-05
37,5	8,00E-07	3,87E-05
49,5	6,96E-07	3,38E-05
75	6,96E-07	3,38E-05
118,5	5,46E-07	2,67E-05
132	4,85E-07	2,38E-05

É possível verificar, observando a tabela que houve um decréscimo. Este abaixamento na concentração de MCPA indica que este se foi degradando gradualmente ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Na figura 3-57 encontra-se ma representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

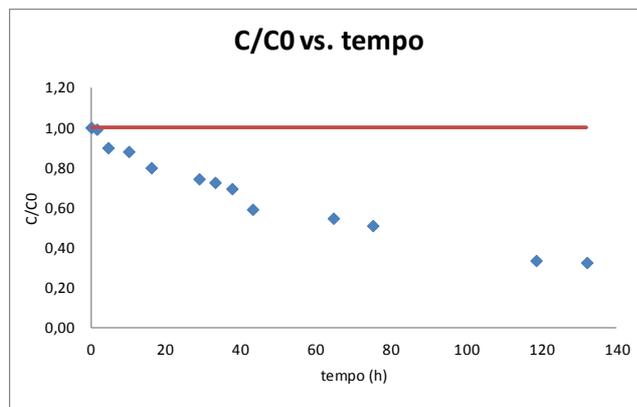


Figura 3-57 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD de concentração inicial de aproximadamente $5,59 \times 10^{-5}$ M. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPA baixa. O MCPA atingiu uma percentagem de degradação de 58,9% um pouco mais de metade da taxa de degradação do MCPA livre.

Seguidamente, como se determinou que a reacção de fotodegradação do MCPA era de 1ª ordem, ajustaram-se os resultados electroquímicos a esta ordem cinética. Este ajuste encontra-se representado na figura 3-58.

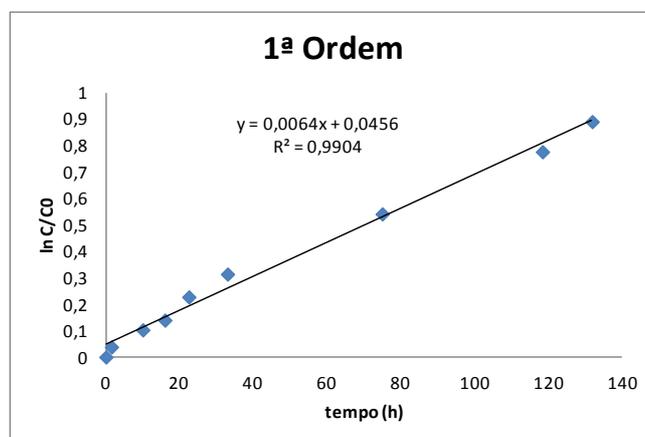


Figura 3-58 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP- β -CD a uma cinética de 1ª ordem.

Observando a figura, conclui-se que a reacção de degradação, neste caso, é de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9904 e uma constante cinética de $0,0064 \text{ h}^{-1}$.

De seguida, sintetizaram-se todos os resultados desta fase para o MCPA em água desionizada e água do rio para se comparar, para se perceber as diferenças e verificar a estabilização dos pesticidas através do encapsulamento. Esta síntese encontra-se na tabela 3-25.

Tabela 3-25 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPA em água desionizada e água do rio.

Soluções		MCPA Livre H ₂ O desionizada	MCPA encapsulado com 35mM de HP-β-CD H ₂ O desionizada	MCPA Livre H ₂ O do Rio	MCPA encapsulado com 35mM de HP-β-CD H ₂ O do Rio
Electroquímica	% degradação	96,2	67,6	98,5	58,9
	Ordem cinética	1ª ordem	1ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
	Constante cinética (K)	0,0265 h ⁻¹	0,0086 h ⁻¹	0,0321 h ⁻¹	0,0064 h ⁻¹
	Coeficiente de correlação	0,9685	0,9859	0,9925	0,9904

Analisando o quadro síntese, constata-se que, tanto para água desionizada como para água do rio, os resultados demonstram que o MCPA encapsulado se degrada bastante menos do que o MCPA livre. Neste caso, conseguiu-se reduzir quase para metade a taxa de fotodegradação. Este facto confirma que a HP-β-CD permite estabilizar este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação, conduzindo assim a uma menor formação de produtos de degradação que podem ser mais tóxicos do que este herbicida e reduzindo, desta forma, o seu impacto ambiental.

No que respeita a ordem cinética, pode concluir-se que o MCPA livre segue uma cinética de 1ª ordem, tanto em água desionizada como em água do rio. Relativamente à constante cinética, no processo global, é sempre menor a constante cinética do MCPA encapsulado, pois este torna-se mais estável. Numa análise mais pormenorizada constata-se que a constante cinética do MCPA livre em água desionizada e água do rio são próximas mas, em água do rio, esta constante apresenta um valor superior. Por sua vez, o MCPA encapsulado apresenta, em água do rio, um valor inferior ainda que próximo do valor obtido em água desionizada. Nestas circunstâncias, verifica-se que em água do rio o MCPA livre se degrada mais atingindo uma percentagem de fotodegradação de 98,5%, provavelmente devido à matéria orgânica presente nesta água, que promove o processo de degradação. O MCPA encapsulado apresenta uma maior resistência à fotodegradação, atingindo-se uma taxa de degradação de apenas 58,9%.

3.5.2. Fotodegradação das soluções de MCPP livre, de MCPP encapsulado com 17,5mM de HP-β-CD e de MCPP encapsulado com 35mM de HP-β-CD em água desionizada

Nesta fase, realizaram-se ensaios de fotodegradação para o MCPP livre e encapsulado, em água do desionizada. Para isso, estudou-se a fotodegradação de soluções aquosas do MCPA com 0mM, 17,5mM e 35 mM, de HP-β-CD.

3.5.2.1. Análise espectrofotométrica das soluções de MCPP livre e encapsulado em água desionizada.

Na análise espectrofotométrica do MCPP adquiriram-se os espectros UV, na gama de comprimento de onda de 190 a 400 nm, da solução deste herbicida ao longo do tempo de irradiação. Decidiu-se fazer novamente o estudo do MCPP livre, para todas as soluções em estudo, nesta etapa, estarem nas mesmas condições de temperatura, tempo de irradiação, ou seja, para que fosse possível comparar os resultados obtidos.

3.5.2.1.1. Solução de MCPP livre em água desionizada

Na figura 3-59, são apresentados os espectros obtidos para a solução de MCPP livre.

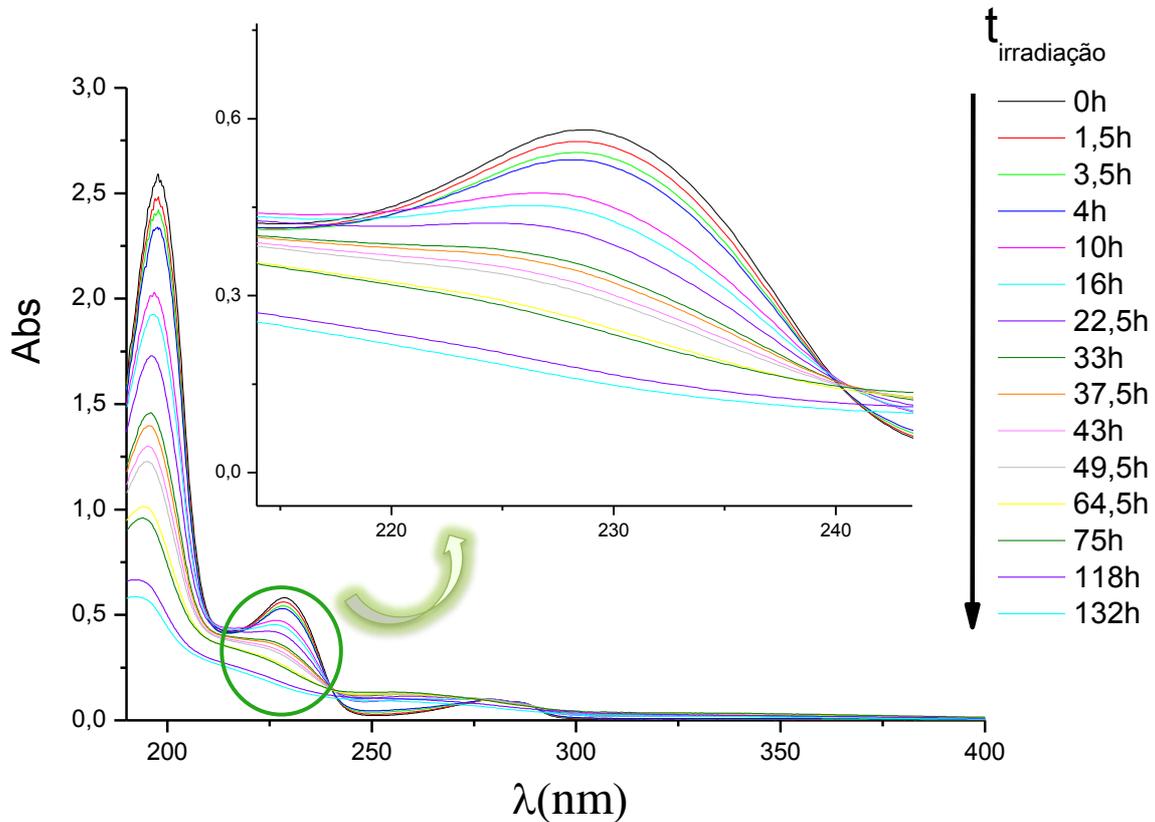


Figura 3-59 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui claramente.

Ao fim de 64.5 horas de irradiação já não se observa uma banda bem definida a 228nm e após 118h de irradiação apenas se observa uma ligeira curvatura, o que indica que o MCPP se degradou. Este ensaio serviu como controlo e como comparação para com as soluções de MCPP encapsulado.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-2) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-26. Esta diminuição na concentração de MCPP indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-26 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPP livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$. (Nota: Algumas medições foram excluídas para melhor compreensão dos resultados e todos os valores apresentados são valores médios.)

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,580	3,17E-05
4,5	0,530	2,87E-05
10	0,471	2,52E-05
22,5	0,410	2,15E-05
37,5	0,346	1,77E-05
49,5	0,312	1,56E-05
64,5	0,265	1,28E-05
75	0,255	1,22E-05
118,5	0,180	7,74E-06
132	0,161	6,61E-06

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-60.

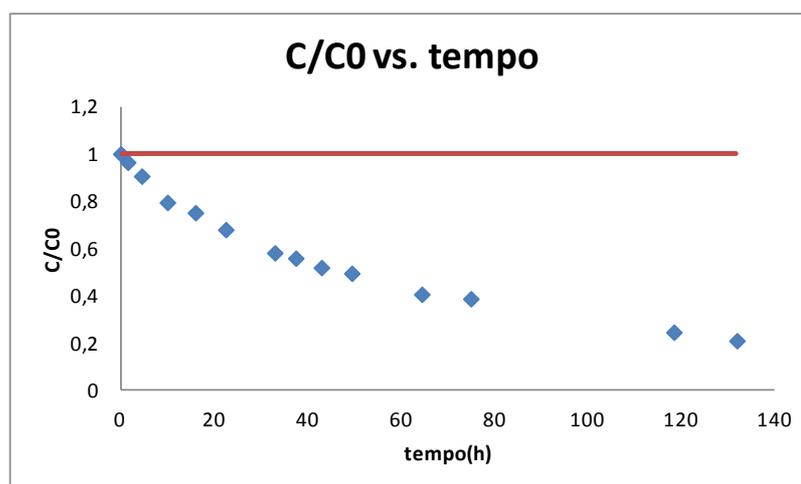


Figura 3-60 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP Livre com a concentração inicial de aproximadamente $6,24 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPP baixa claramente ao longo do tempo de irradiação.

3.5.2.1.1. Solução de MCPP encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD em água desionizada

De seguida, na figura 3-61, são apresentados os espectros obtidos para a solução de MCPP encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD.

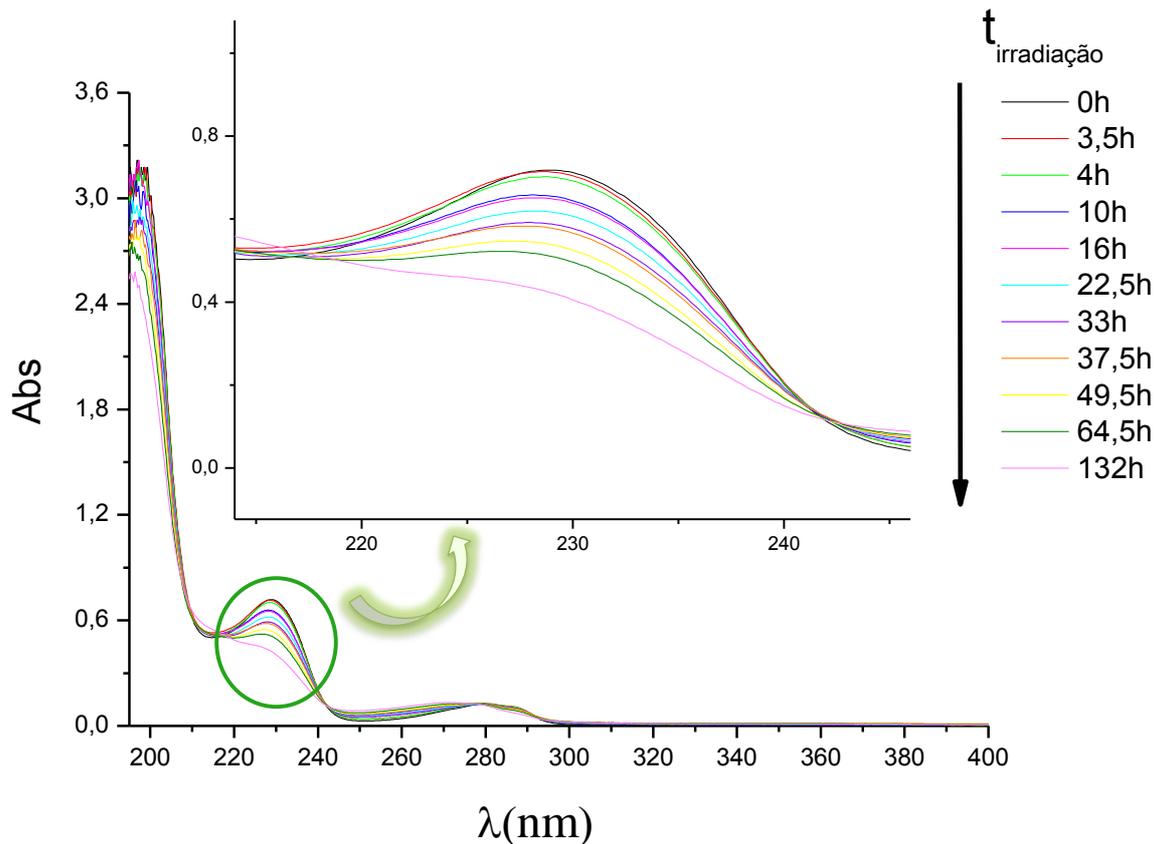


Figura 3-61 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui. Só após 49.5h horas de irradiação se começa a observar uma diminuição um pouco mais acentuada, facto que demonstra que este herbicida (MCP) encapsulado se degrada menos do que quando se encontra livre em solução (como no caso anterior).

Após 132h de irradiação já não se nota uma banda bem definida a 228nm, o que indica que se degradou.

De seguida, calculando os valores de concentração do MCP ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-2) é possível verificar que houve um suave decréscimo pela observação da tabela 3-27. Esta pequena diminuição da concentração de MCP em solução indica que este se degradou ao longo do tempo de exposição à radiação UV/Vis.

Tabela 3-27 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPP encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,715	3,98E-05
1,5	0,714	3,97E-05
4,5	0,701	3,89E-05
10	0,658	3,64E-05
16	0,651	3,6E-05
22,5	0,619	3,4E-05
33	0,592	3,24E-05
37,5	0,583	3,19E-05
49,5	0,545	2,96E-05
64,5	0,518	2,8E-05
118,5	0,490	2,63E-05

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na Figura 3-62.

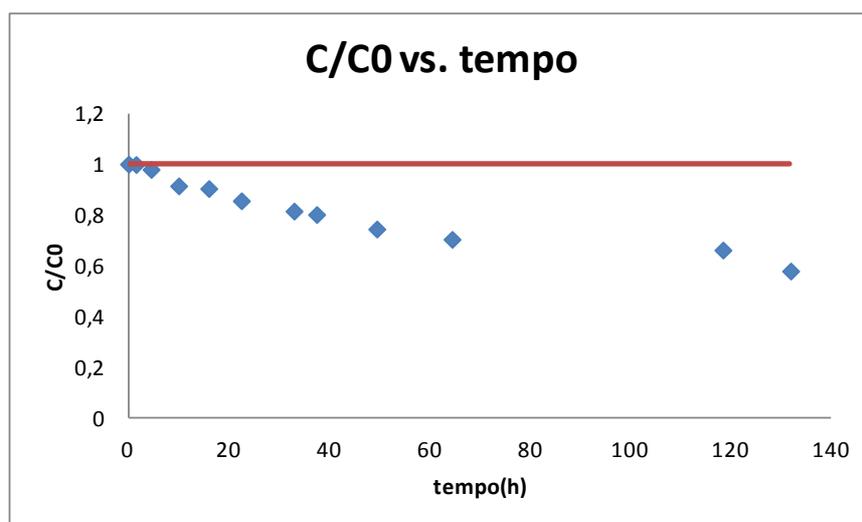


Figura 3-62 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD com a concentração inicial de aproximadamente $7,36 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPP baixa ao longo do tempo de irradiação.

3.5.2.1.1. Solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD em água desionizada

Seguidamente, na **Figura 3-63**, são apresentados os espectros obtidos para o MCPP encapsulado.

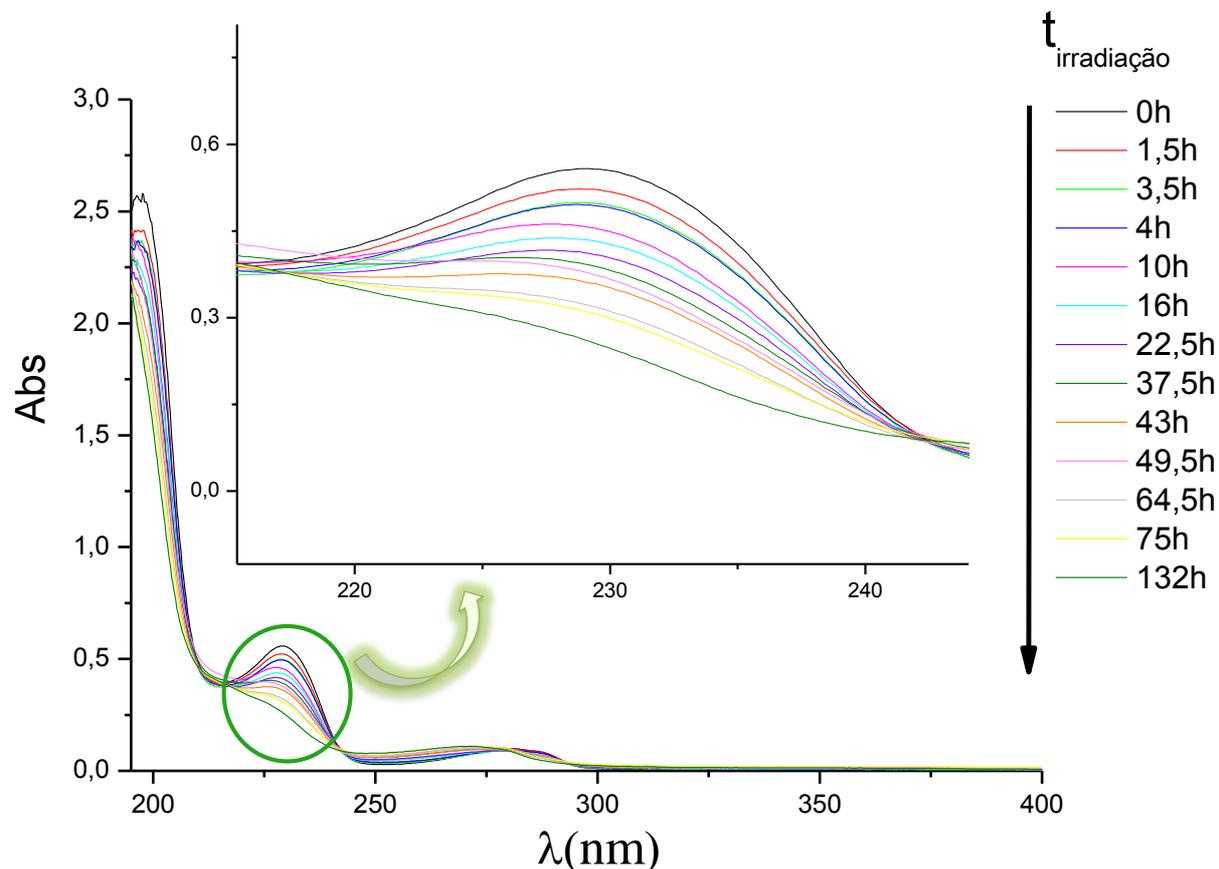


Figura 3-63 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui gradualmente.

Ao fim de 132 horas de irradiação já não se observa banda bem definida a 228nm, o que indica que o MCPP se degradou.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-2) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-28. Esta diminuição na concentração de MCPP indica que este se foi degradando gradualmente ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-28 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,554	3,01E-05
1,5	0,521	2,82E-05
4,5	0,494	2,65E-05
10	0,462	2,46E-05
16	0,438	2,32E-05
22,5	0,416	2,19E-05
33	0,403	2,11E-05
37,5	0,400	2,09E-05
43	0,370	1,91E-05
64,5	0,332	1,68E-05
75	0,321	1,62E-05
132	0,275	1,34E-05

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na figura 3-64.

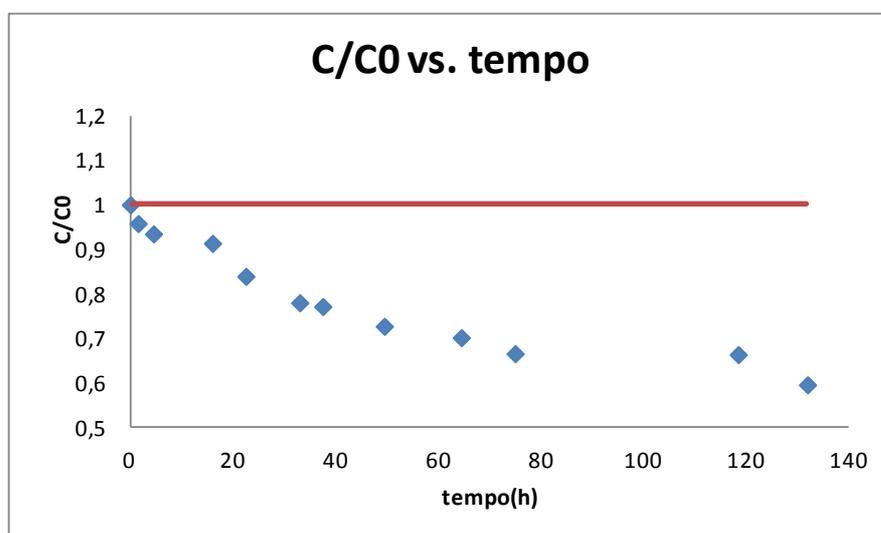


Figura 3-64 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD de concentração inicial de aproximadamente $5,59 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPP baixa gradualmente ao longo do tempo de irradiação.

3.5.2.2. Análise electroquímica das soluções de MCPP livre e encapsulado em água desionizada.

A análise electroquímica do MCPP foi realizada obtendo-se os voltamogramas das soluções deste herbicida ao longo do tempo.

3.5.2.2.1. Solução de MCPP Livre em água desionizada

Na figura 3-65, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPP livre.

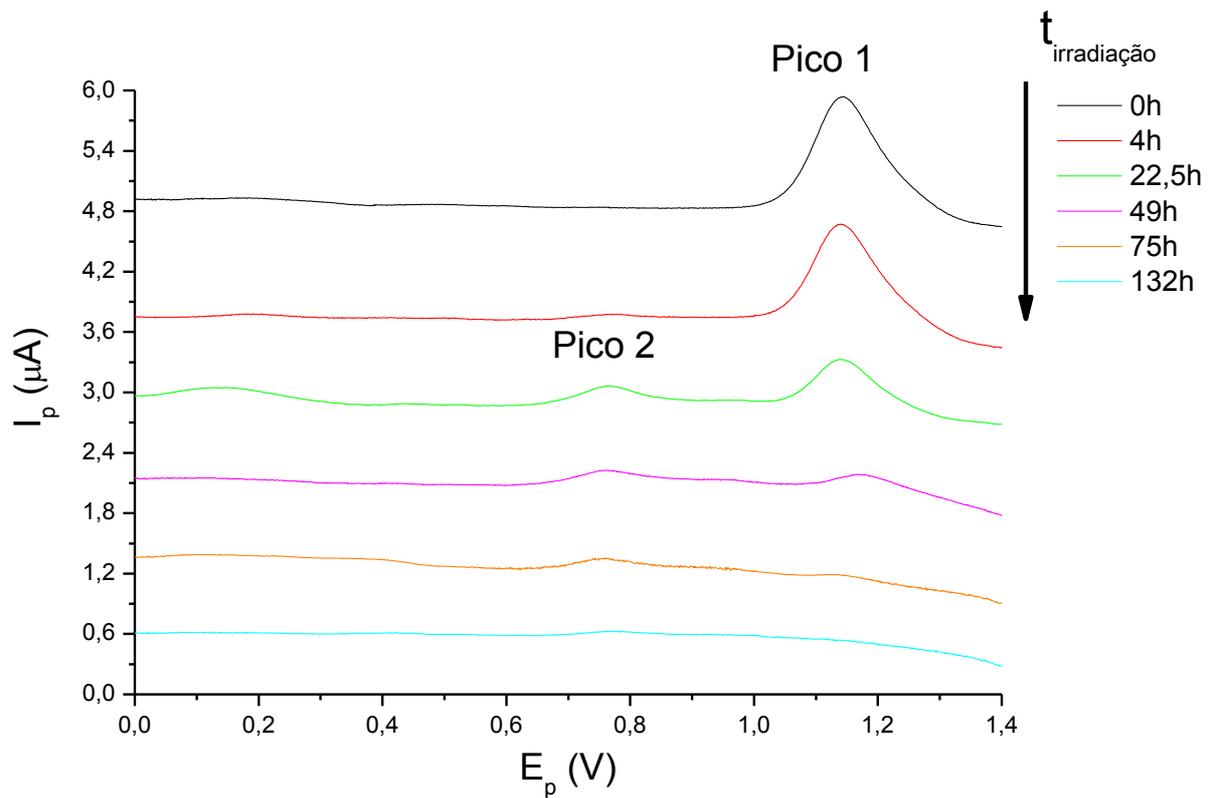


Figura 3-65 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP livre ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui até que depois de 75h de irradiação este pico praticamente

desaparece. Este pico foi identificado em trabalhos anteriores como o pico de oxidação do MCPP, logo indica este pesticida se degradou muito.

Ao fim de 10 horas de irradiação começou a observar-se o aparecimento de um 2º pico, que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofenol, sensivelmente para $E_p=0,750$ V (potencial de pico). O pico 2 foi aumentando pouco de intensidade ao longo do tempo até às 64.5h de irradiação; após este tempo, o pico 2 começou a diminuir o que indica que se começou a degradar também o produto de degradação.

De seguida, calculando os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-6 é possível verificar, observando a tabela 3-29, que houve um decréscimo. Esta diminuição na concentração de MCPP indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-29 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP Livre (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
1	1,20E-06	6,28141E-05
3,5	1,12E-06	5,8794E-05
4	1,03E-06	5,42714E-05
10	7,07E-07	3,80402E-05
16	6,13E-07	3,33166E-05
22,5	4,95E-07	2,73869E-05
29	3,49E-07	2,00503E-05
33	3,25E-07	1,88442E-05
37,5	1,90E-07	1,20603E-05
43	1,82E-07	1,16583E-05
49,5	1,68E-07	1,09548E-05
64,5	7,71E-08	6,38693E-06
75	5,87E-08	5,46231E-06
118,5	2,78E-08	3,90955E-06
132	Não detectável	--

Na **Figura 3-66** encontra-se a representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

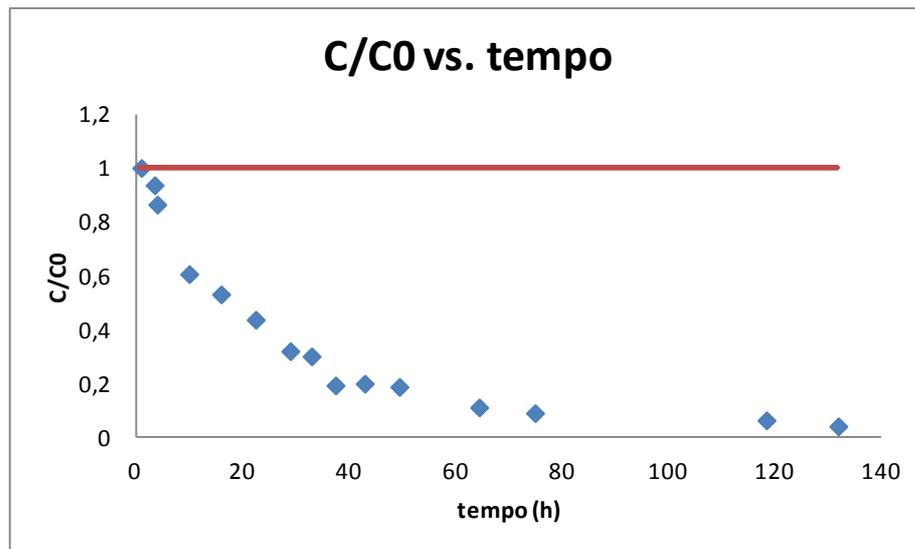


Figura 3-66- Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP livre com a concentração inicial de aproximadamente $6,24 \times 10^{-5} \text{M}$. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPP baixa significativamente. O MCPP atingiu uma percentagem de degradação de 96,0%.

Seguidamente, fizeram-se ajustes lineares dos resultados electroquímicos para cada uma das ordens cinéticas. O melhor ajuste encontra-se representado na **Figura 3-67**.

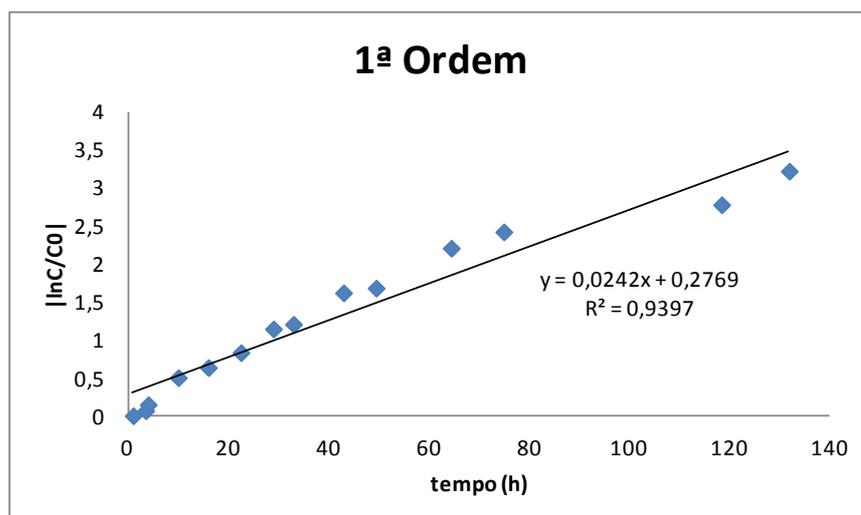


Figura 3-67 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPP livre a uma cinética de 1ª ordem.

Através da análise da figura, verifica-se que os resultados se ajustam a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9397 e $K=0,0242 \text{ h}^{-1}$.

3.5.2.3.1. Solução de MCPP encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD em água desionizada

De seguida, na Figura 3-68, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPP encapsulado.

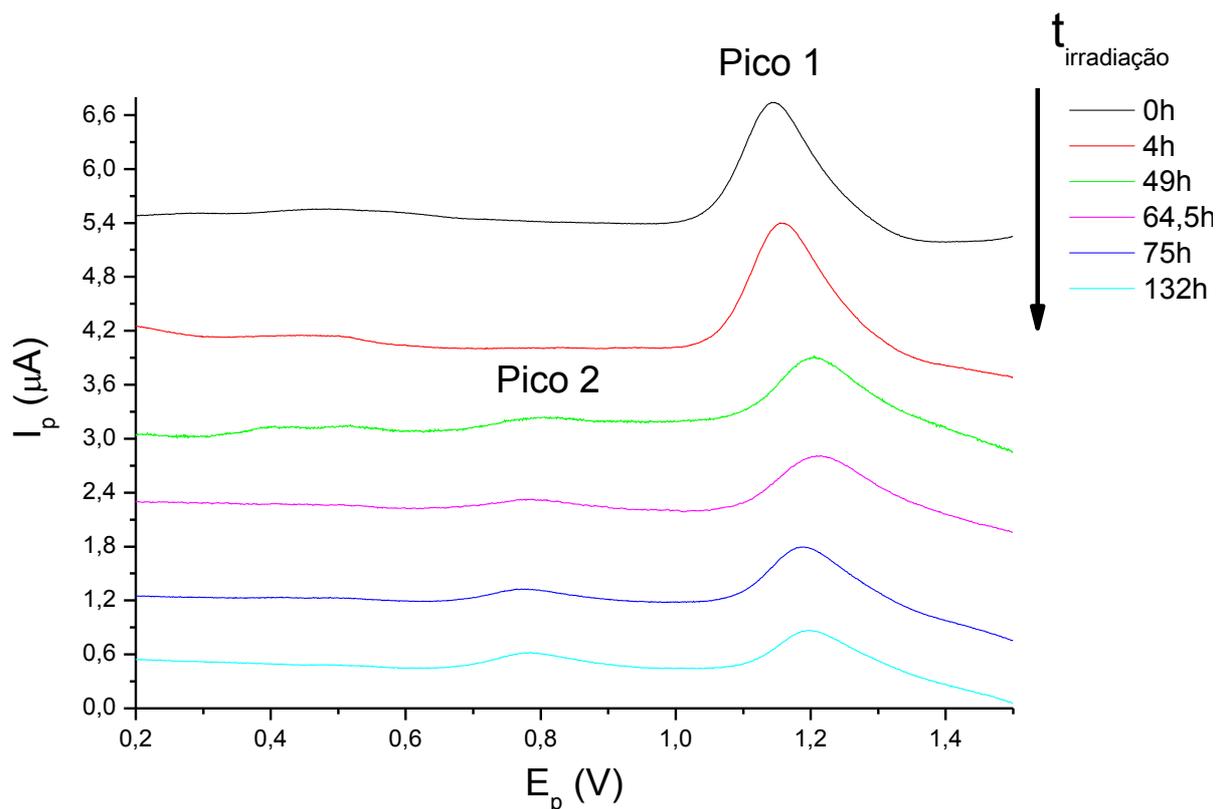


Figura 3-68 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui gradualmente, logo indica que o MCPP se degradou pouco.

Após 16 horas de irradiação se começou a observar o aparecimento de um 2º pico, sensivelmente para $E_p=0,750$ V (potencial de pico), pico este que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofenol. Este pico foi crescendo até às 132h de irradiação, o que indica que o MCPP se degradou levando à formação de pouca quantidade de produtos de degradação.

De seguida, calcularam-se os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração da

Figura 3-6. Estes valores encontram-se na Tabela 3-30.

Tabela 3-30 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPA encapsulado 17.5mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
0	1,41E-06	7,33668E-05
1,5	1,36E-06	7,08543E-05
3,5	1,29E-06	6,73367E-05

10	1,19E-06	6,23116E-05
16	1,14E-06	5,9799E-05
22,5	9,45E-07	5,0000E-05
29	9,07E-07	4,80905E-05
33	8,54E-07	4,54271E-05
37,5	8,29E-07	4,41709E-05
43	8,10E-07	4,32161E-05
64,5	7,00E-07	3,76884E-05
75	6,82E-07	3,67839E-05
118,5	5,30E-07	2,91457E-05
132	5,11E-07	2,8191E-05

É possível verificar, observando a tabela, que houve um decréscimo. Esta diminuição na concentração de MCPP indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Na figura 3-69 encontra-se uma representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

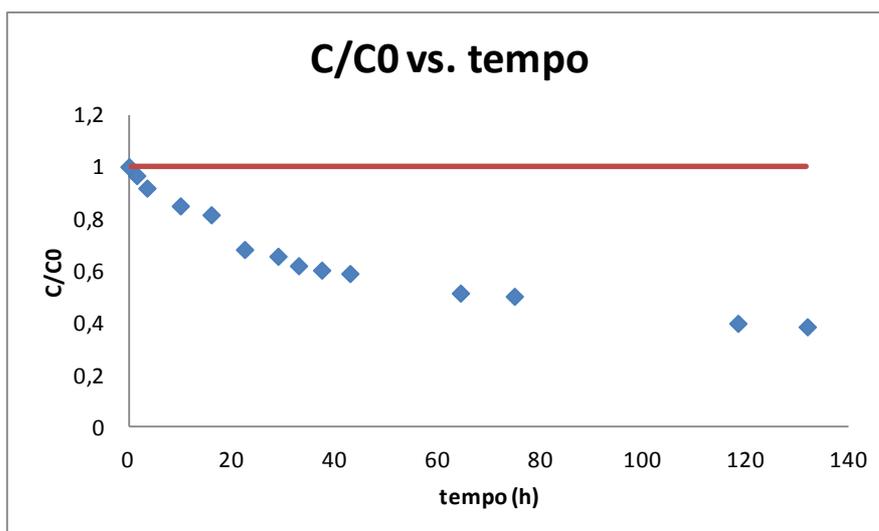


Figura 3-69 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado encapsulado com 17.5 mM de HP- β -CD de concentração inicial de aproximadamente $7,36 \times 10^{-5} M$. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPP baixa. A solução de MCPP encapsulado com 17.5mM de ciclodextrina atingiu uma percentagem de degradação de 61.6%, ou seja, atingiu uma percentagem de degradação que é menor do que a da solução de MCPP livre.

Seguidamente, como se determinou que a reacção de fotodegradação do MCPP era de 1ª ordem, ajustaram-se os resultados electroquímicos a esta ordem cinética. Este ajuste encontra-se representado na figura 3-70.

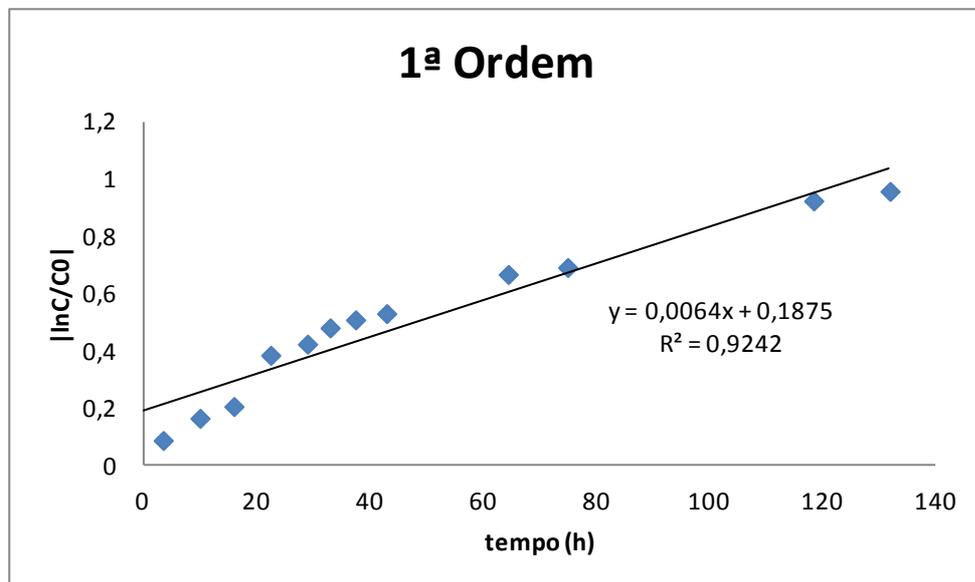


Figura 3-70 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPP encapsulado com 17.5 mM de HP-β-CD a uma cinética de 1ª ordem.

Constata-se então que os resultados obtidos, se ajustam melhor a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9242 e uma constante cinética de $0,0064 \text{ h}^{-1}$.

3.5.2.3.2. Solução de MCPP encapsulado com 35mM de HP-β-CD em água desionizada

Continuamente, na

Figura 3-71, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPP encapsulado.

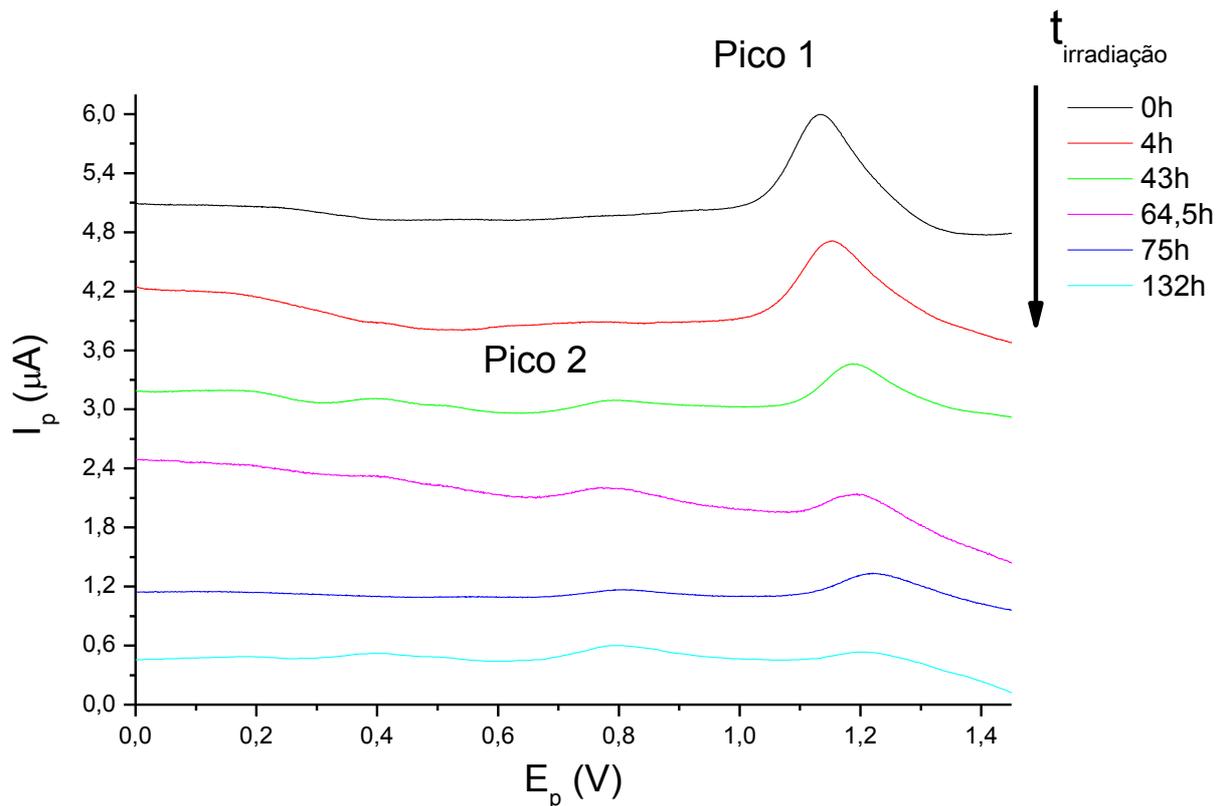


Figura 3-71 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui. Este pico corresponde ao pico de oxidação do MCPP, logo indica que este se degradou.

O pico este que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofeno, o pico 2, começou a aparecer após 10 horas de irradiação. No entanto, apenas depois de 43h de irradiação a presença de um segundo pico se notou mais claramente. Este pico foi oscilando no seu tamanho até às 132h de irradiação, o que indica que o MCPP se degradou, levando à formação de uma menor quantidade de produtos de degradação.

De seguida, calcularam-se os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-6. Estes valores encontram-se na tabela 3-31.

Tabela 3-31 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
1	1,04E-06	5,47739E-05
1,5	8,71E-07	4,62814E-05
3,5	8,69E-07	4,61809E-05
10	6,75E-07	3,64322E-05
16	6,08E-07	3,30653E-05
22,5	5,60E-07	3,06533E-05
29	5,31E-07	2,9196E-05
33	5,00E-07	2,76382E-05
37,5	4,90E-07	2,71357E-05
43	4,56E-07	2,54271E-05
49,5	4,32E-07	2,42211E-05
64,5	3,33E-07	1,92462E-05
75	3,09E-07	1,80402E-05
118,5	1,52E-07	1,01508E-05
132	1,50E-07	1,00503E-05

É possível verificar, observando a tabela que houve um decréscimo. Este abaixamento na concentração de MCPP indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Na Figura 3-72 encontra-se a representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

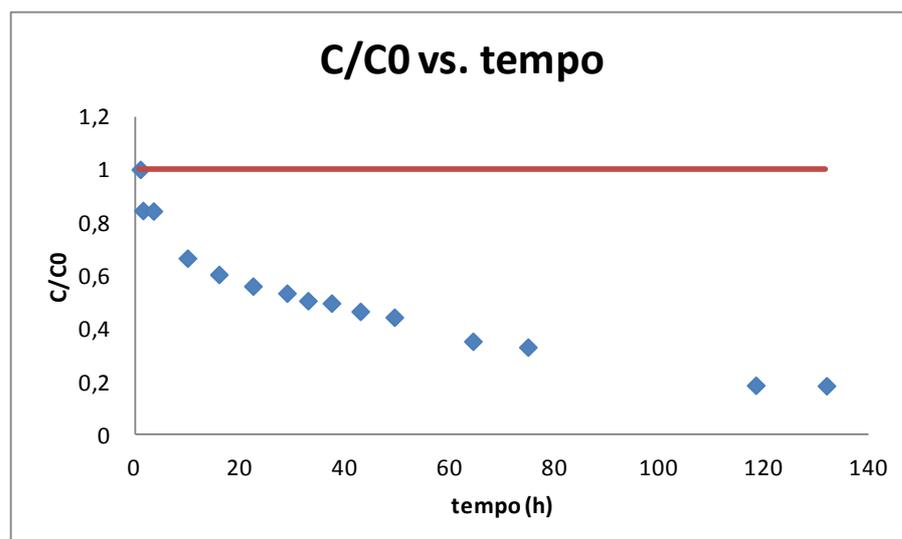


Figura 3-72 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD de concentração inicial de aproximadamente $5,59 \times 10^{-5} M$. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPP baixa. Este pesticida atingiu uma percentagem de degradação de 81,7% um pouco menor do que a taxa de degradação do MCPP livre.

Seguidamente, como se determinou que a reacção de fotodegradação do MCPA era de 1ª ordem, ajustaram-se os resultados electroquímicos a esta ordem cinética. Este ajuste encontra-se representado na

Figura 3-73.

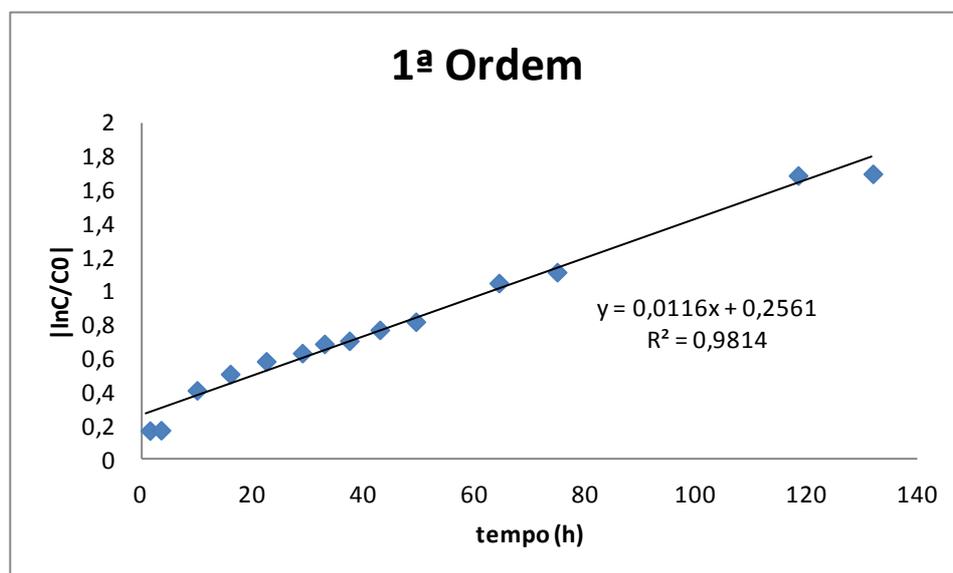


Figura 3-73 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD a uma cinética de 1ª ordem.

Através da análise da figura, verifica-se que os resultados se ajustam a uma cinética de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9814 e uma constante cinética de $0,0116h^{-1}$.

3.5.2.3.3. Análise da cor das soluções de MCPP Livre e encapsulado em água desionizada.

Nesta fase procedeu-se à análise da cor das soluções, devido ao facto de anteriormente ter aparecido de uma tonalidade amarela nas soluções de pesticidas ao longo do tempo de irradiação. Assim, na **Tabela 3-32** encontra-se o valor de absorvância obtido na zona do complementar do amarelo, ao longo do tempo para as soluções de MCPP.

Tabela 3-32 - Valores de absorvância ao longo do tempo, na gama de comprimento de onda do complementar do amarelo (300-700nm) para as soluções de MCPP livre, MCPP encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD e MCPP encapsulado com 35mM de HP- β -CD.

tempo (h)	Abs. MCPA livre	Abs. MCPA encapsulado com 17,5mM de HP- β -CD	Abs. MCPA encapsulado com 35mM de HP- β -CD
10	0,222	0,145	0,134
16	0,258	0,162	0,145
22,5	0,295	0,171	0,150
33	0,351	0,199	0,165
43	0,372	0,208	0,195
64,5	0,393	0,233	0,201
75	0,405	0,253	0,200
132	0,412	0,270	0,220

Como se pode verificar, através da tabela, a solução de MCPP livre demonstra uma absorvância crescente na gama de comprimentos de onda do complementar do amarelo, ao longo do tempo de irradiação. Desta forma, o aumento da absorvância pode ser explicado pelo aparecimento de uma tonalidade amarelada devido à formação de produtos de degradação, como se constatou na etapa anterior.

No caso das soluções de MCPP encapsulado, constata-se que a absorvância cresce lentamente, na gama de comprimentos de onda do complementar do amarelo, ao longo do tempo de irradiação. Como o MCPP se encontra parcialmente encapsulado em solução, o aumento da absorvância pode ser explicado pela degradação do MCPP que se encontra livre em solução e consequente formação de produtos de degradação de cor amarela.

De seguida, sintetizaram-se todos os resultados desta fase para o MCPP em água desionizada, de forma a escolher quais as soluções mais adequadas para estudar a fotodegradação deste herbicida em água do Rio. Esta síntese encontra-se na Tabela 3-33.

Tabela 3-33 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPP em água desionizada.

Soluções em água desionizada		MCPP Livre	MCPP encapsulado com 17.5mM de HP- β -CD	MCPP encapsulado com 35mM de HP- β -CD
Electroquímica	% degradação	96,0	61,6	81,7
	Ordem cinética	1ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
	Constante cinética (K)	0,0242 h ⁻¹	0,0064 h ⁻¹	0,0116 h ⁻¹
	Coeficiente de correlação	0,9397	0,9242	0,9814

Analisando o quadro síntese, constata-se que para ambos os métodos os resultados demonstram que o MCPP encapsulado se degrada menos do que o MCPP livre. Este facto comprova que a HP- β -CD permite estabilizar este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação e reduzindo assim o seu impacto ambiental.

No que respeita a ordem cinética, pode-se concluir que o MCPP livre segue uma cinética de 1ª ordem, ou seja confirma-se o resultado obtido nas etapas anteriores. Comparando as constantes cinéticas verifica-se que se obtém a menor constante para a solução de MCPP com 17.5mM de CD, seguida da solução de MCPP com 35mM de CD e finalmente a solução de MCPP livre que apresenta a constante maior. Este facto era esperado, pois a constante cinética da reacção de fotodegradação será tanto maior, quanto maior a taxa de degradação.

Relativamente à encapsulação com diferentes quantidades de HP- β -CD, constatou-se uma menor percentagem de degradação para o caso em que se utiliza uma menor quantidade de HP- β -CD (17.5mM), como aconteceu com o MCPA. O caso em que se utiliza 35mM seria a solução em que maior quantidade de MCPP se encontrava encapsulado e por isso seria o que apresentaria uma menor percentagem de degradação. Este facto não se verificou, para ambos os métodos a solução com 17.5mM foi a que apresentou menor percentagem de degradação. Contudo, se se analisar o coeficiente de correlação obtido para ambos os métodos verificamos que se obtém melhores ajustes para o caso em que se utilizam 35 mM de HP- β -CD. Isto acontece porque provavelmente o facto de ter maior

quantidade de HP- β -CD faz com que o pesticida seja mais estável e por isso se obtenham resultados mais fiáveis. Assim as diferenças entre as quantidades de HP- β -CD podem ser justificadas por um maior erro experimental no caso de 17.5mM. Por isso para os estudos em água do rio vai ser utilizada 35mM, que por ter um comportamento mais estável permite a obtenção de resultados com menos erros experimentais.

3.5.1. Fotodegradação das soluções de MCPP Livre e encapsulado em água do rio

Nesta fase, realizaram-se ensaios de fotodegradação para o MCPP livre e encapsulado, em água do rio. Para isso, estudou-se a fotodegradação em soluções aquosas do MCPP com 0mM e com 35 mM, de HP- β -CD.

3.5.1.1. Análise espectrofotométrica das soluções de MCPP livre e encapsulado em água do rio

Na análise espectrofotométrica do MCPP adquiriram-se os espectros UV, na gama de comprimento de onda de 190 a 400 nm, das soluções deste herbicida ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.1.1. Solução de MCPP livre em solução

Na Figura 3-74, são apresentados os espectros obtidos para a solução de MCPP livre.

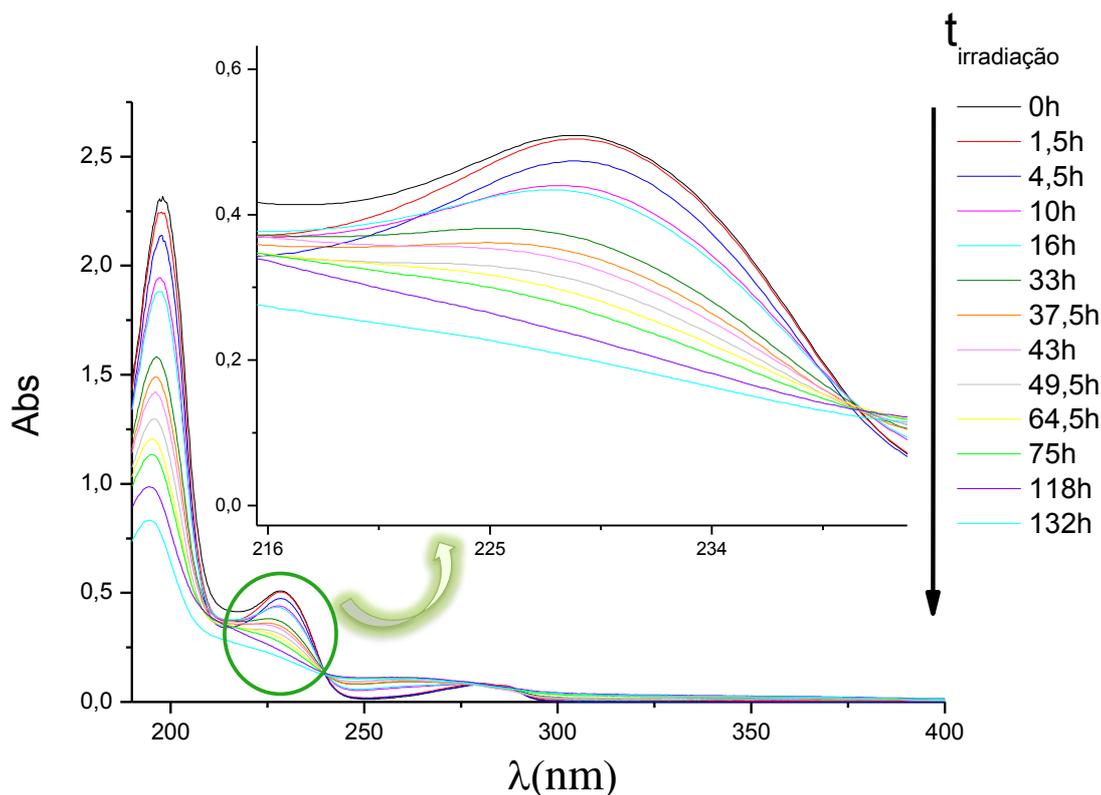


Figura 3-74- Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP livre ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui bastante.

Ao fim de 75 horas de irradiação já não se observa uma banda bem definida a 228nm e a partir das 118 h de irradiação apenas se observa uma ligeira curvatura, o que indica que o MCPP em solução com água do rio se degradou.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-2) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-34. Esta declinação na concentração de MCPP indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-34 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para o MCPP livre. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm.

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,509	2,74E-05
4,5	0,473	2,53E-05
10	0,44	2,33E-05
22,5	0,375	1,94E-05
37,5	0,351	1,8E-05
49,5	0,314	1,58E-05
64,5	0,296	1,47E-05
75	0,276	1,35E-05
118,5	0,239	1,13E-05

132	0,207	9,36E-06
-----	-------	----------

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na Figura 3-75.

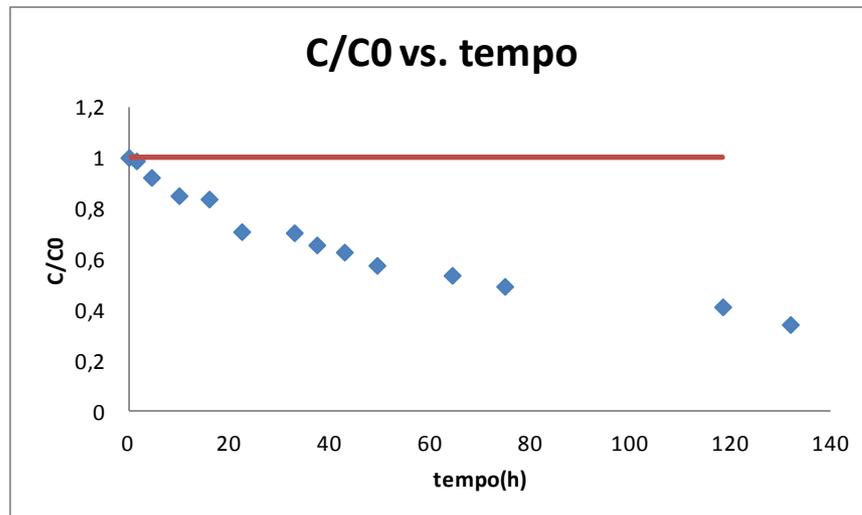


Figura 3-75 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP Livre com a concentração inicial de aproximadamente $5,78 \times 10^{-5} M$. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPP baixa ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.1.1. Resultados da análise espectrofotométrica de UV da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD em água do rio

De seguida, na Figura 3-76, são apresentados os espectros obtidos para o MCPP encapsulado.

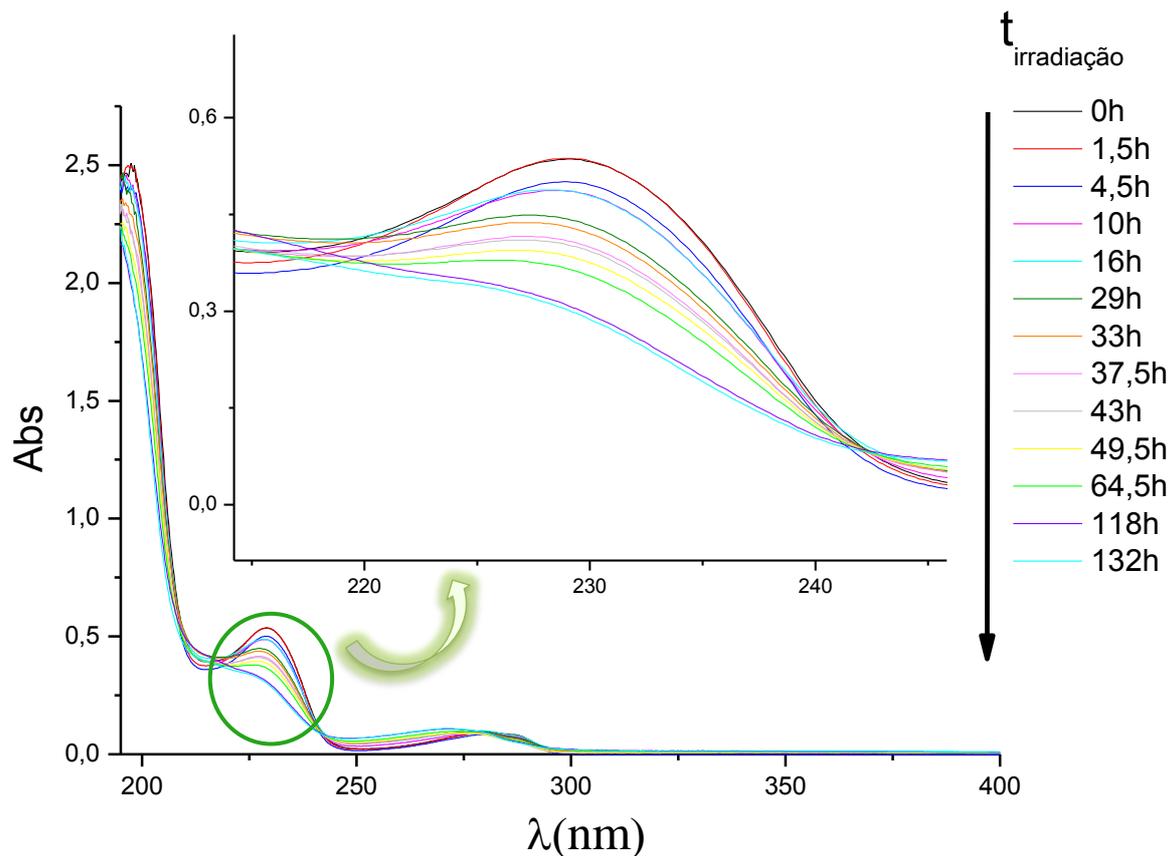


Figura 3-76 - Representação espectrofotométrica da fotodegradação do MCPP encapsulado com 35 mM de HP-β-CD ao longo do tempo (espectro traçado na gama de comprimento de onda (λ) de 400-190 nm).

Como se pode observar na figura, com o tempo de irradiação a absorvância do pico a 228nm (máximo de absorvância do pico melhor definido) diminui pouco e de forma gradual.

Ao fim de 132 horas de irradiação ainda se observa uma banda a 228nm, embora pouco definida, o que indica que o MCPP não se degradou muito. Este facto demonstra que o MCPP encapsulado é mais estável e por isso mais resistente à fotodegradação.

Posteriormente, calculando os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração (figura 3-2) é possível verificar que houve um decréscimo pela observação da tabela 3-35. Esta diminuição na concentração de MCPP indica que este se foi degradando gradualmente ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-35 - Valores de Absorvância e de Concentração ao longo do tempo de irradiação para a solução de MCPA encapsulado com 35 mM de HP-β-CD. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$. (Nota: Algumas medições foram excluídas para melhor compreensão dos resultados e todos os valores apresentados são valores médios.)

tempo (h)	Absorvância	Concentração (mol/L)
0	0,532	2,88E-05
4,5	0,498	2,68E-05
10	0,487	2,61E-05
16	0,488	2,62E-05
29	0,448	2,38E-05
33	0,436	2,31E-05
37,5	0,415	2,18E-05
43	0,409	2,15E-05
49,5	0,392	2,04E-05
118,5	0,321	1,62E-05
132	0,314	1,58E-05

A representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo encontra-se na Figura 3-77.

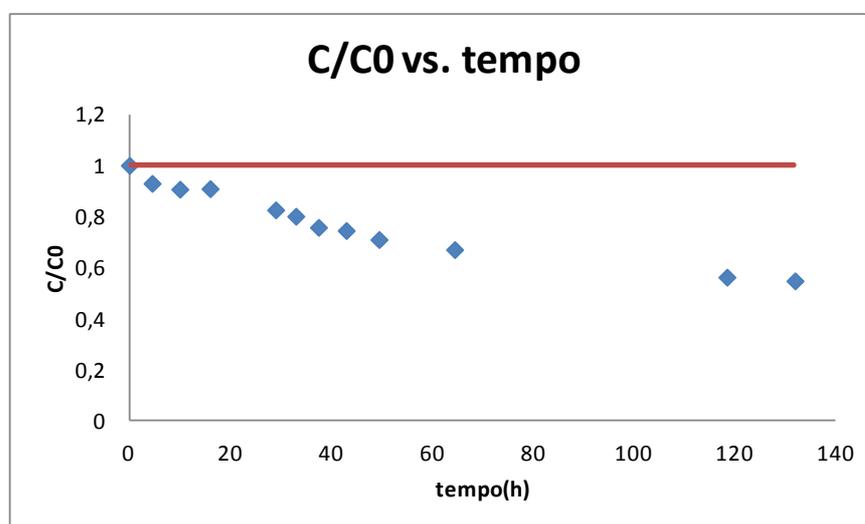


Figura 3-77 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD de concentração inicial de aproximadamente $5,87 \times 10^{-5}$ M. Análise espectrofotométrica UV a $\lambda=228$ nm. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que a concentração do MCPP baixa pouco ao longo do tempo de irradiação.

3.5.1.2. Análise electroquímica das soluções de MCPP livre e encapsulado em água do rio

A análise electroquímica do MCPP foi realizada obtendo-se os voltamogramas das soluções deste herbicida ao longo do tempo.

3.5.1.2.1. Solução de MCPP livre em água do rio

Na Figura 3-78, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPP livre.

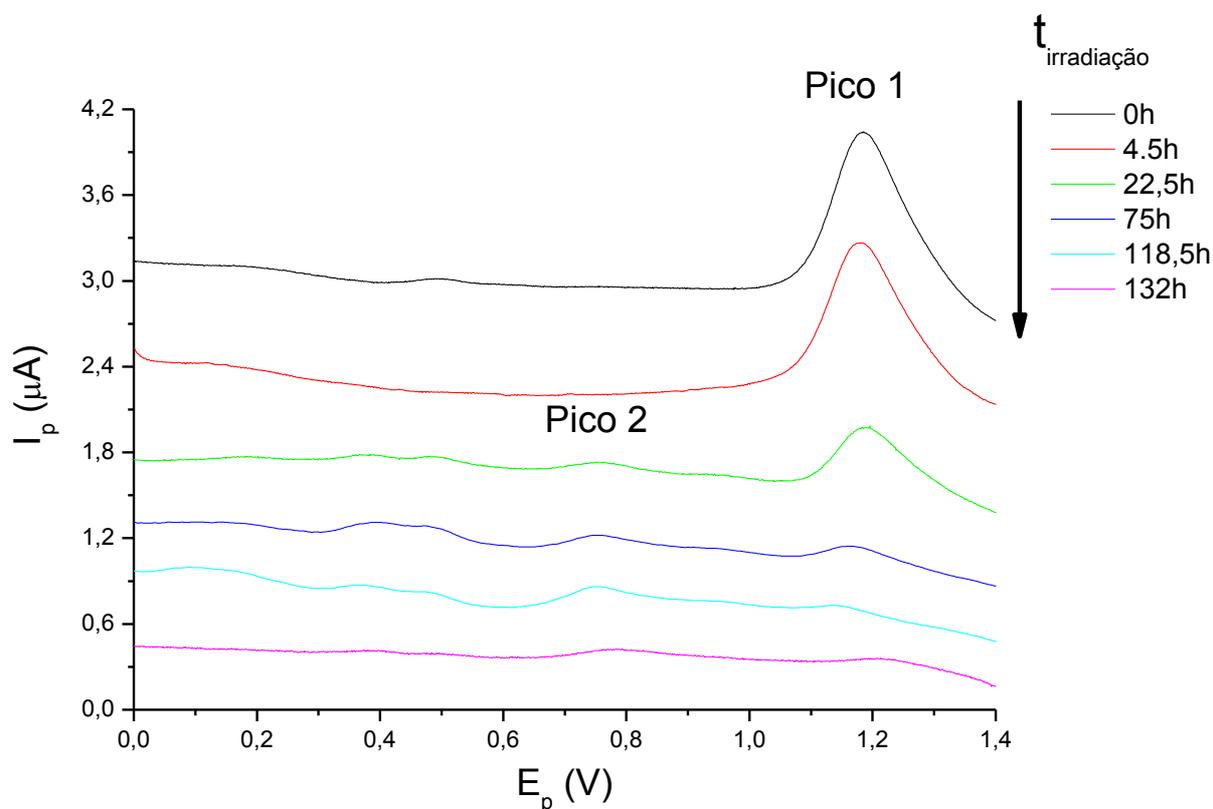


Figura 3-78 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP livre ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui até que depois de 132h de irradiação este pico praticamente desaparece. Este pico corresponde ao pico de oxidação do MCPP, logo indica este se degradou muito.

Ao fim de 16 horas de irradiação começou a observar-se o aparecimento de um 2º pico, que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofenol, mas só após 22.5h começou a ser mais perceptível. O pico 2 foi aumentando de intensidade ao longo do tempo até às 118.5h de irradiação; após este tempo o pico diminui bastante, sendo que depois de 132h de irradiação quase não é visível.

De seguida, calculando os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração da

Figura 3-6 é possível verificar, observando a **Tabela 3-36** que houve um decréscimo. Este abaixamento na concentração de MCPP indica que este se foi degradando ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Tabela 3-36 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP Livre (voltametria de onda quadrada).

t(h)	I_p (A)	Concentração (mol/L)
1	1,18E-06	6,1809E-05
1,5	1,15E-06	6,03015E-05
4	1,03E-06	5,42714E-05
10	5,99E-07	3,26131E-05
16	5,71E-07	3,1206E-05
22,5	4,47E-07	2,49749E-05
29	4,30E-07	2,41206E-05
33	4,18E-07	2,35176E-05
37,5	3,73E-07	2,12563E-05
43	2,78E-07	1,64824E-05
49,5	2,38E-07	1,44724E-05
64,5	1,71E-07	1,11055E-05
75	1,34E-07	9,24623E-06
118,5	5,70E-08	5,37688E-06
132	4,50E-08	4,77387E-06

Na Figura 3-79 encontra-se ma representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

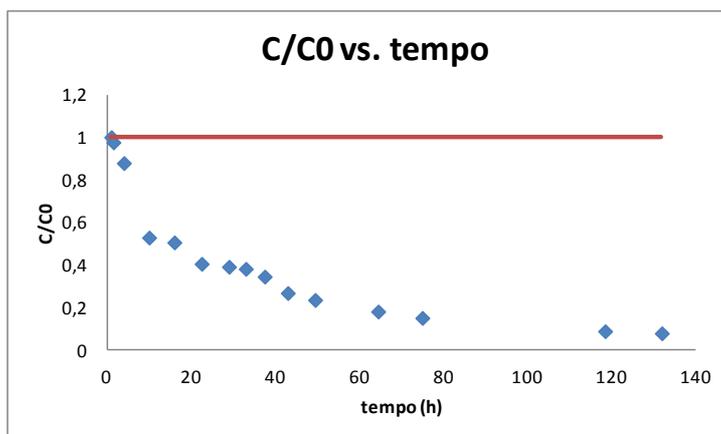


Figura 3-79- Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP livre com a concentração inicial de aproximadamente $5,78 \times 10^{-5} M$. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada) (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPP baixa muito. O MCPP atingiu uma percentagem de degradação de 92.3%.

Seguidamente, como se determinou que a reacção de fotodegradação do MCPA era de 1ª ordem, ajustaram-se os resultados electroquímicos a esta ordem cinética. Este ajuste encontra-se representado na figura 3-80.

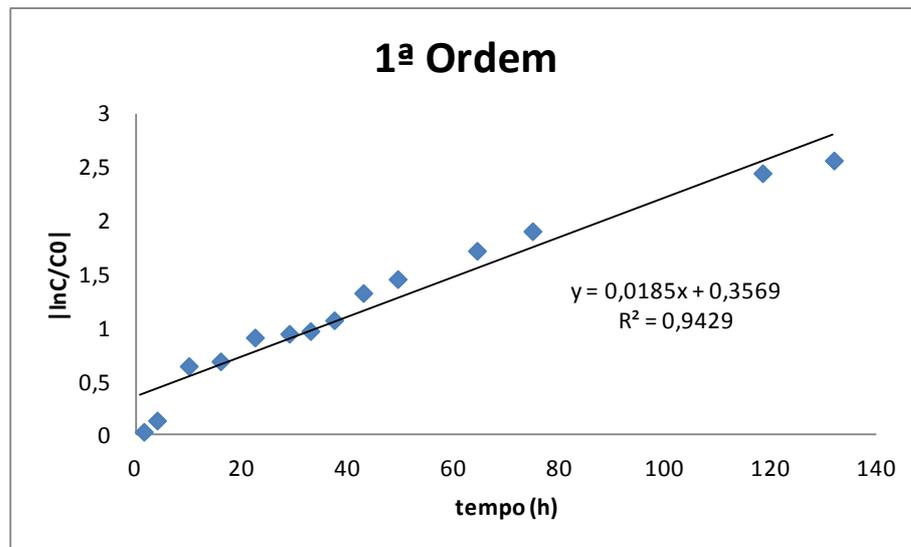


Figura 3-80 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação do MCPP livre a uma cinética de 1ª ordem.

Os resultados obtidos, permitem concluir que a reacção de degradação é de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9429, com uma constante cinética de $0,0185 \text{ h}^{-1}$.

3.5.1.2.2. Solução de MCPP encapsulado com 35mM de HP- β -CD em água do rio.

De seguida, na figura 3-81, são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a solução de MCPP encapsulado.

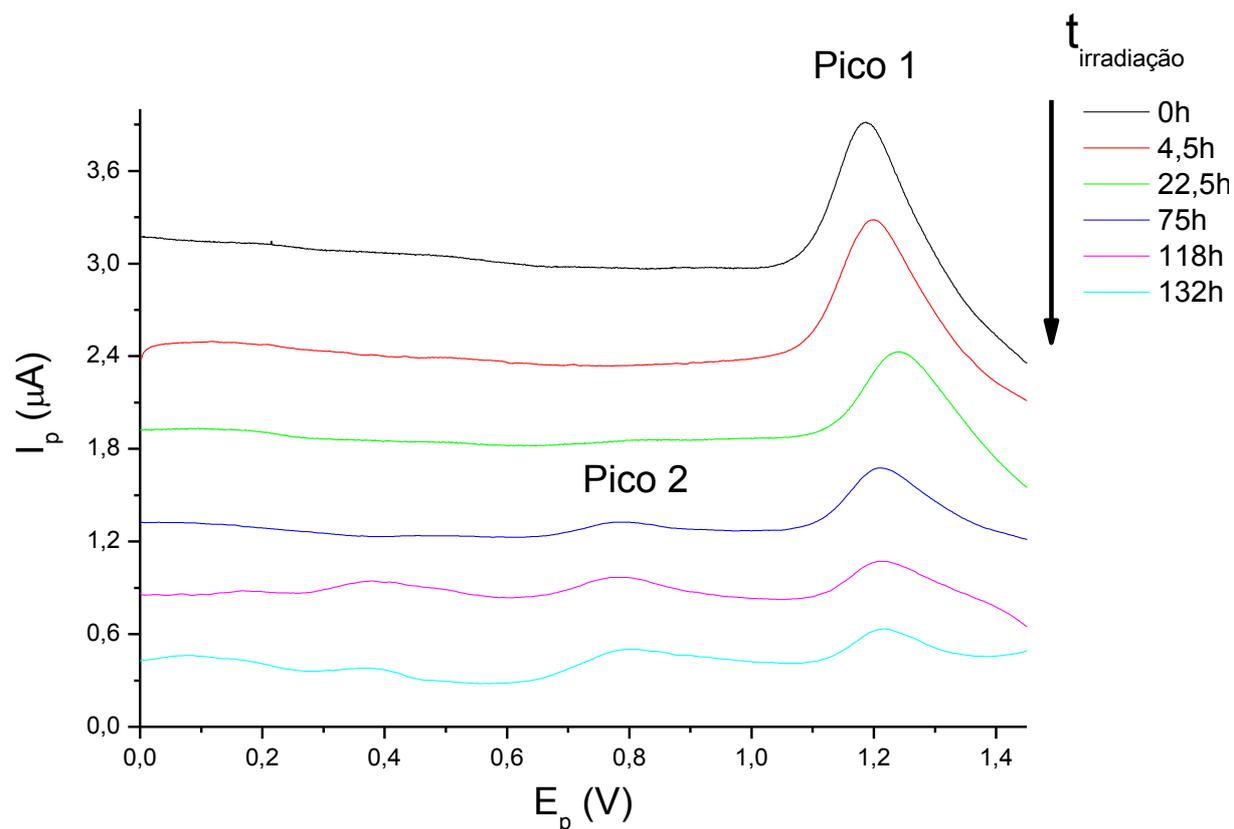


Figura 3-81 - Representação voltamétrica da fotodegradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD ao longo do tempo. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada.

Como se pode observar através da figura, com o tempo de irradiação a intensidade de corrente do pico 1 diminui gradualmente, o que indica que o MCPP se degradou.

O pico 2, que foi identificado anteriormente como sendo correspondente ao 2-metil-4-clorofeno, começou a aparecer após 29 horas de irradiação e foi aumentando até às 132h. Este facto indica que o MCPP se degradou levando à formação de produtos de degradação.

Seguidamente, calcularam-se os valores de concentração do MCPP ao longo do tempo, através da curva de calibração da figura 3-6. Estes valores encontram-se na tabela 3-37.

Tabela 3-37 - Valores de Intensidade de pico (I_p) e de Concentração ao longo do tempo de irradiação por análise electroquímica da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD (voltametria de onda quadrada).

t(h)	Ip(A)	Concentração (mol/L)
1	1,22E-06	6,38191E-05
1,5	1,01E-06	5,32663E-05
4	9,81E-07	5,1809E-05
10	8,01E-07	4,27638E-05
16	7,81E-07	4,17588E-05
22,5	7,26E-07	3,8995E-05
33	6,79E-07	3,66332E-05
37,5	6,51E-07	3,52261E-05
43	5,19E-07	2,8593E-05
49,5	4,86E-07	2,69347E-05
75	4,20E-07	2,36181E-05
132	2,70E-07	1,60804E-05

É possível verificar, observando a tabela que houve um decréscimo. Este abaixamento na concentração de MCPP indica que este se foi degradando gradualmente ao longo do tempo de exposição a radiação UV/Vis.

Na Figura 3-82 encontra-se a representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo.

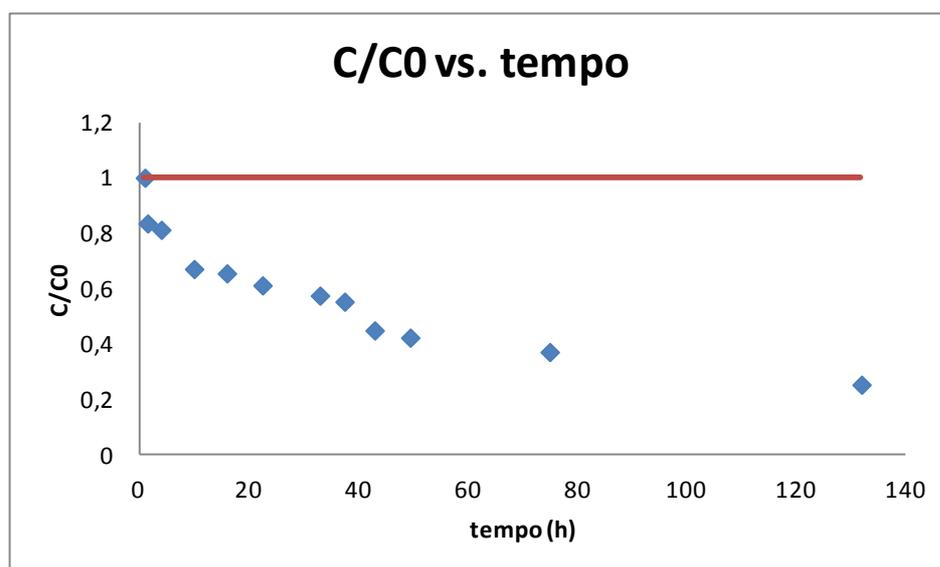


Figura 3-82 - Representação gráfica da razão C/C_0 ao longo do tempo (h) relativa à solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD com a concentração inicial de aproximadamente $5,87 \times 10^{-5}$ M. Análise electroquímica por voltametria de onda quadrada. (A linha a vermelho representa o valor inicial de C/C_0 , que é igual a 1, e encontra-se representada para uma visualização mais evidente do decréscimo da concentração.)

Através da observação do gráfico, constata-se que ao longo do tempo de irradiação de 132h a concentração do MCPP baixa. O MCPP atingiu uma percentagem de degradação de 74.8% um pouco mais de metade da taxa de degradação do MCPP livre.

Posteriormente, como se determinou que a reacção de fotodegradação do MCPA era de 1ª ordem, ajustaram-se os resultados electroquímicos a esta ordem cinética. Este ajuste encontra-se representado na

Figura 3-83.

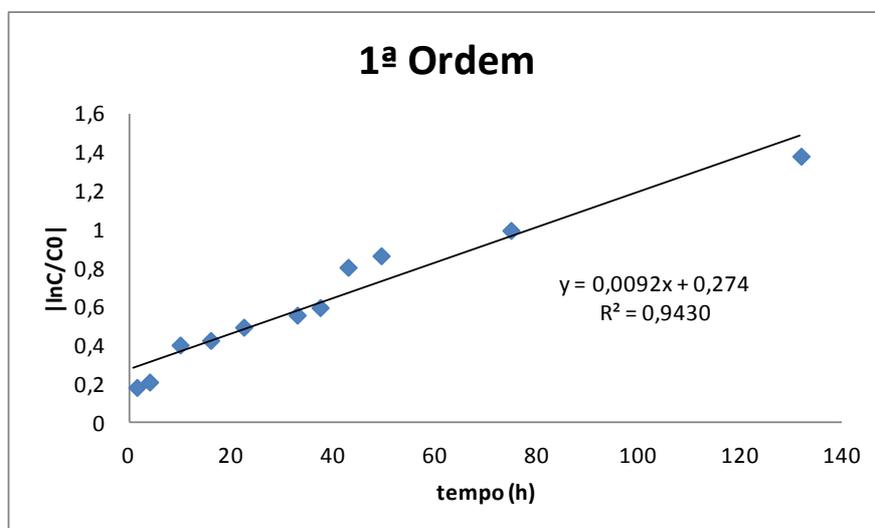


Figura 3-83 - Representação gráfica do ajuste dos resultados de degradação da solução de MCPP encapsulado com 35 mM de HP- β -CD a uma cinética de 1ª ordem.

Observando a figura, conclui-se que a reacção de degradação, neste caso, é de 1ª ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9430 e uma constante cinética de $0,0092 \text{ h}^{-1}$.

De seguida, sintetizaram-se todos os resultados desta fase para o MCPP em água desionizada e água do rio para se comparar, para se perceber as diferenças e verificar a estabilização deste pesticida através do encapsulamento. esta síntese encontra-se na **Tabela 3-38**.

Tabela 3-38 – Quadro síntese dos resultados obtidos para o MCPP em água desionizada e água do rio.

Soluções		MCPP Livre H ₂ O desionizada	MCPP encapsulado com 35mM de HP-β-CD H ₂ O desionizada	MCPP Livre H ₂ O do Rio	MCPP encapsulado com 35mM de HP-β-CD H ₂ O do Rio
Electroquímica	% degradação	96,0	81,7	92,3	74,8
	Ordem cinética	1 ^a ordem	1 ^a ordem	1 ^a ordem	1 ^a ordem
	Constante cinética (K)	0,0242 h ⁻¹	0,0116 h ⁻¹	0,0185 h ⁻¹	0,0092 h ⁻¹
	Coeficiente de correlação	0,9397	0,9814	0,9429	0,9430

Analisando o quadro síntese, constata-se que, tanto para água desionizada como para água do rio, os resultados demonstram que o MCPP encapsulado se degrada menos do que o MCPP livre. Neste caso, conseguiu-se reduzir pouco a taxa de fotodegradação, mas, ainda assim se verifica uma estabilização deste pesticida através do encapsulamento. Este facto confirma que a HP-β-CD permite estabilizar este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação, conduzindo assim a uma menor formação de produtos de degradação que podem ser mais tóxicos do que este herbicida e reduzindo, desta forma, o seu impacto ambiental.

No que respeita a ordem cinética, pode concluir-se que o MCPP livre segue uma cinética de 1^a ordem, tanto em água desionizada como em água do rio. Relativamente às constantes cinéticas: após encapsulação em água desionizada o MCPP apresentou uma constante um pouco menor do que livre, no entanto, em água do rio tornou-se mais evidente a estabilização após encapsulação; em água do rio, após encapsulação o MCPP apresenta uma constante menor e uma taxa de fotodegradação menor.

4. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste trabalho, estudou-se o processo de fotodegradação com o objectivo de minimizar o impacto ambiental dos pesticidas na água e no ambiente em geral. Os métodos de análise utilizados, para acompanhar o processo de fotodegradação, foram a voltametria de onda quadrada e a espectrofotometria de UV-Vis.

A parte experimental deste trabalho foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, estudou-se a relação entre a estrutura química dos pesticidas, MCPA, MCPP, 2,4-D e Dicloroprop, e a sua fotodegradação. Os resultados obtidos, nesta etapa, permitiram constatar que o MCPA e o MCPP foram os que se degradaram mais (com uma percentagem de fotodegradação de 96,7% e 94,7% respectivamente), seguido do Dicloroprop (52,2%) e finalmente o 2,4-D (29,4%) que se degradou menos.

Através da análise das estruturas dos pesticidas, em estudo, constatou-se que as diferenças na quantidade de grupos cloro entre os pesticidas, podem ser as características estruturais que justificam as diferenças obtidas nas percentagens de degradação. O facto de os herbicidas 2,4-D e Dicloroprop apresentarem dois cloros, ligados ao anel aromático, torna-os mais estáveis e mais resistentes à fotodegradação e o MCPA e o MCPP por apresentarem apenas um grupo cloro são menos estáveis e mais vulneráveis à degradação. As diferenças entre o 2,4-D e o Dicloroprop podem ser explicadas através do potencial de oxidação destes herbicidas. Após a análise dos voltamogramas de onda quadrada destes pesticidas, verificou-se que o 2,4-D apresenta um potencial de oxidação superior ao Dicloroprop, o que faz com que o primeiro seja mais difícil de degradar. Desta forma, concluiu-se que a estrutura dos pesticidas influencia o processo de degradação, como esperado.

Relativamente, à cinética verificou-se que o MCPA e o MCPP seguem uma cinética de fotodegradação de 1ª ordem. O MCPA apresentou uma constante cinética de $0,0278 \text{ h}^{-1}$ que é bastante próxima da obtida para o MCPP, $0,0236 \text{ h}^{-1}$. Por sua vez, os herbicidas Dicloroprop e 2,4-D seguem uma cinética de 2ª ordem tendo-se obtido as constantes cinéticas de $120,000 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{h}^{-1}$ e $55,503 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{h}^{-1}$, respectivamente.

Verificou-se também que as soluções dos pesticidas após iniciarem o processo de fotodegradação adquiriram uma tonalidade amarela, que foi crescendo ao longo do tempo de irradiação. Por este motivo, a cor das soluções foi analisada por espectrofotometria, na gama do complementar do amarelo. Face aos resultados obtidos foi possível perceber que a tonalidade amarela se deve possivelmente à formação de produtos de degradação de cor amarela.

Nesta etapa, foi também possível concluir que o método espectrofotométrico não é selectivo, já que, não distingue o pico dos pesticidas do pico dos seus produtos de degradação. No entanto, este método ajuda a acompanhar o processo de degradação e a validar os resultados electroquímicos e por isso continuou a ser utilizado neste trabalho.

Para a determinação da cinética apenas se recorreu à análise electroquímica por permitir a obtenção de resultados mais precisos.

Na segunda etapa, estudou-se a estabilização dos pesticidas MCPA e MCPP após encapsulação em água desionizada e em água do Rio.

No caso do MCPA verificou-se que, tanto para água desionizada como para água do rio, os resultados demonstram que este herbicida encapsulado se degrada bastante menos do que o MCPA livre. O encapsulamento permitiu reduzir quase para metade a taxa de fotodegradação. Assim, confirmou-se que a HP- β -CD permite estabilizar este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação. Desta forma, originam-se menos produtos de degradação que podem ser mais tóxicos e reduz-se assim o impacto ambiental deste herbicida.

No que respeita a ordem cinética, constatou-se que o MCPA livre segue uma cinética de 1ª ordem, tanto em água desionizada como em água do rio. Analisando de forma mais detalhada, verificou-se que a constante cinética, no processo global, é sempre menor a constante cinética do MCPA encapsulado, pois este torna-se mais estável. Verificou-se também que em água do rio o MCPA livre se degrada mais (98,5%), provavelmente devido à matéria orgânica presente nesta água, que promove o processo de degradação.

No que respeita o MCPP também se constatou que este herbicida encapsulado se degrada menos do que livre, em água desionizada e em água do rio. Neste caso, conseguiu-se reduzir pouco a taxa de fotodegradação, mas, ainda assim se verifica uma estabilização deste pesticida através do encapsulamento. No entanto, tornou-se mais evidente a estabilização em água do rio, pois após encapsulação o MCPP apresenta uma taxa de fotodegradação menor. Este facto demonstra que a HP- β -CD permite estabilizar este pesticida, tornando-o mais resistente à fotodegradação, conduzindo, também neste caso, a uma redução do seu impacto ambiental.

No que respeita a ordem cinética, concluiu-se que o MCPP livre segue uma cinética de 1ª ordem, tanto em água desionizada como em água do rio. Analisando a constante cinética, constatou-se que esta é sempre um pouco menor para o MCPP encapsulado, pois este torna-se um pouco mais estável.

Como sugestão para trabalhos futuros, considera-se que seria pertinente, no seguimento dos estudos efectuados, realizar ensaios que visem o estudo da estabilização de pesticidas após encapsulação, noutras condições de temperatura e pH. Este estudo tem interesse na medida em que as CDs apresentam vantagens económicas, pois minimizam a quantidade de pesticida necessária no controlo de pragas, e vantagens ambientais uma vez reduzem o impacto ambiental.

Também se considera interessante a realização de ensaios de avaliação da toxicidade de todos os pesticidas estudados, livres e encapsulados, de forma a verificar se o encapsulamento diminui a toxicidade dos herbicidas estudados.

5. Referências Bibliográficas

[1] Tauchert, E.; "Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico."; Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Federal do Paraná; Curitiba-PR; 2006.

[2] Guedes, Sumaya F., "Estudo da biodegradação do ácido 2,4 -Diclorofenoxiacético, um herbicida selectivo amplamente utilizado na agricultura, por uma estirpe de penicillium", Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia e Segurança Alimentar; Lisboa; 2010.

[3] <http://www.chem.unep.ch/pops/>.(consultado 20/02/2011)

[4] Agência Portuguesa do Ambiente (APA), Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo, Janeiro de 2010, pp. 1-2;

[5] Frutuoso, A.; Silva, M.; Poluentes Orgânicos Persistentes; 2001; AEP-Ambiente 50: pp. 16-21.

[6] http://www.chem.unep.ch/Pops/POPs_Inc/proceedings/Iguazu/SUNDEN.html7 (consultado 13/02/2011)

[7] <http://chm.pops.int/Convention/tabid/54/language/en-US/Default.aspx>(consultado 03/04/2011)

[8] <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm> (consultado em 23/03/2011);

[9] Ribeiro, Rita A. P.; "Contaminação Ambiental por Pesticidas: Análise Metodológica"; Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) no Cumprimento do requisito para o Grau de Mestrado em Engenharia Química, no ramo de Tecnologias de Protecção Ambiental; ISEP; Outubro; 2010.

[10] <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>7(consultado 20/04/2011)

[11]http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MCPA_structure.png(consultado em 10/03/2011);

[12]Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances.

[13] W.G. Templeman, W.A. Sexton; " The differential effect of synthetic plant growth substances and other compounds upon plant species; seed germination and early growth responses to alpha-naphthylacetic acid and compounds of the general formula aryl OCH₂COOR"; Proceedings of the Royal Society of London 133 (872); 1946; pp. 300–313.

[14] European Commission. 2008. Health and Consumer Protection Directorate-General. Directorate D - Food Safety: Production and distribution chain Unit D.3 - Chemicals, contaminants and pesticides. MCPA. SANCO/4062/2001-Final. Commission working document-does not necessarily represent the views of the commission services. Review report for the active substance MCPA 11/07/08. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_mcpa.pdf

[15] Meister, R.T.;. Farm Chemicals Handbook 1992; Meister Publishing Company; Willoughby, OH; 1992.

[16] Thomson, W. T.; Agricultural Chemicals Book II Herbicides; Thomson Publications; Fresno, CA; 1982.

[17]http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mecoprop_structure.png (consultado 10/03/2011)

[18] Kidd, H.; James, D. R.; Eds. The Agrochemicals Handbook; Third Edition; Royal Society of Chemistry Information Services; Cambridge, UK; 1991 (as updated).7-7

[19] Kye, H.; Tuovinen, O.; Bacterial degradation of phenoxy herbicide mixtures 2,4-D and MCPP; Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology; Volume 47;1991; pp. 222-229.

[20] Reregistration Eligibility Decision (RED) 2,4-D; EPA 738-R-05-002; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2005.

[21]<http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---D/2-4-Dichlorophenoxyacetic-Acid.htm>(consultado 10/03/2011)

[22] Herbicide Handbook, 8th ed.; Vencill, W.K. Ed.; Weed Science Society of America: Lawrence, KS, 2002; pp 113-115.

[23] Zipper, C.; Bolliger, C.; Fleischmann, T.; Suter, M.J.; Angst, W.; Müller, M.D.; Kohler, H.P.; Fate of the herbicides mecoprop, dichlorprop, and 2,4-D in aerobic and anaerobic sewage sludge as determined by laboratory batch studies and enantiomer-specific analysis; Biodegradation; Volume 10; 1999; pp. 271-278.

[24]<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dichlorprop.svg?uselang=fr>(consultado 10/03/2011)

[25] Weed Science Society of America; Herbicide Handbook Committee; Herbicide handbook of the weed science society of America; 5th ed.; Weed Science Society of America, Champaign,IL; 1983; pp.515.

[26]Haberhauer, G. ; Temmel, B.; Gerzabek, M.H.; Effects of elevated ozone concentration on the degradation of dichlorprop in soil; Chemosphere; Volume 39, 1999, pp. 1459-1466

[27] Dores, E.; De-Lamonica-Freire, E.; Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste; Mato Grosso - análise preliminar; Quím. Nova [online]; vol.24; n.1; 2001; pp. 27-36.

[28] American Society of Agronomy (2008, July 2). Pesticides Persist In Ground Water. *ScienceDaily*. Retrieved April 19, 2011, from <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/07/080701110412.htm>

[29] *Relatório Final do AGRO 24*; "Uso de pesticidas em arrozais numa perspectiva de agricultura sustentada."; retirado dia 24 de Abril 2011 do sítio http://www.isa.utl.pt/dppf/agro24/relatorio_Final/AGRO24_Cap2.pdf

[30] <http://diario.vlex.pt/vid/decreto-lei-33504435> (consultado 20/04/2011)

[31] Coelho, M.G.; Santos, L.P.; Santos, C.L.; Andrade, S.M.A, "Utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG/Brasil. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, 2002.

[32] Ruslan, A. H. B.; "Effect of cobalt laurate on the photo-degradation of high density polyethylene"; Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química e Recursos Naturais no Cumprimento parcial do requisito para o Grau de Bacharel em Engenharia em Engenharia Química; Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering Universiti Malaysia Pahang; Maio; 2009

[33] PUC-Rio - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - certificação digital nº 9924929/CA – "Processos oxidativos avançados"- retirado do sítio http://fourier.lambda.ele.puc-rio.br/6043/6043_6.PDFXXvmi=w8biZBh9oUmsnAtxLIQXLg5mW1vCmh8UqjdpUuAkqWOOwinj2ehNvmasoH6LZeGpzUQtppPRnEGVX5g0kxOQVZjkHq7GGO7fJZKapA2OfJKeO2e9A40v3kRLMZssNAIxAtI04KPktBzjDOsdStKWOCICCb5qMOZmilnnsdIXPhhs7KH0frW55GHIRM9FC92URqjkE2jtkBXrmFsC8pHd7oVZc6EPfHL785sN8MitogWMWpo5Q7iXwfXKIDACKmJs (pdf descarregado dia 20/04/2011)

[34] Urzedo, A. P.; "Degradação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray."; Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências-Química. Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte; 2008

[35] Doane, W.M.; Encapsulation of pesticides in starch by extrusion; Industrial Crops and Products; 1 (2-4); 1992; pp. 83-87.

[36] Venturini, C.; Nicolini, J.; Machado, C.; Machado, V.; Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas; Quím. Nova [online]; vol.31; n.2; 2008; pp. 360-368.

[37] http://www.portaldosfarmacos.ccs.ufrj.br/resenhas_ciclodextrinas.html(consultado em 14/05/2011);

[38] Del Valle, E.M.M.; Cyclodextrins and their uses: a review; Process Biochemistry; Vol. 39, No 9; 2004; pp.1033-1046.

- [39] Szejtli, J. ; "Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry"; Chem. Rev.; 1998; pp.1743- 1754.
- [40] Spricigo, R.; Botelho, K.; Consiglieri, V.; Serra, C.; "Obtenção e Avaliação de Complexos de Inclusão de Furosemida com β -ciclodextrina e hidroxipropil- β -ciclodextrina: Efeitos sobre as Propriedades de Dissolução do Fármaco"; Laboratório de Farmacotécnica; Departamento de Farmácia; Faculdade de Ciências Farmacêuticas; Universidade de São Paulo; Brasil; 2008.
- [41] http://www.quimicaederivados.com.br/index.php?sessao=reportagem&id=266&codigo_revis=488(consultado 20/04/2011)
- [42] Gould S.; Scott R.C.; "2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD): A toxicology review"; Food and Chemical Toxicology; 43 (10); 2005; pp. 1451-1459.
- [43] Irie, T.; Uekama, K.; "Pharmaceutical Applications of Cyclodextrins. Toxicological Issues and Safety Evaluation,"; Journal of Pharmaceutical Sciences; 86(2); 1997; pp. 147-162.
- [44] Vaz, C. et al.; Electrochemical behavior of parent and photodegradation products of some selected pesticides; Quím. Nova [online]; vol.31; n.6; 2008; pp. 1310-1314.
- [45] Galli, A. et al.; Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos.; Quím. Nova [online]; vol.29; n.1; 2006; pp. 105-112.
- [46] Mattos, I.; Shiraishi, K.; Braz, A.; Fernandes, J.; Peróxido de hidrogênio: importância e determinação.; Quím. Nova [online]; vol.26; n.3; 2003; pp. 373-380.
- [47] Rocha, F.; Teixeira, L.; Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS.; Quím. Nova [online]; vol.27; n.5; 2004; pp. 807-812.
- [48] Stülp, S.; Marmitt, S. ; Silva, C.; Avaliação Eletroquímica e Degradação Fotoquímica do Pesticida Malathion.; Revista Liberato; v. 9; Novo Hamburgo; 2008; p. 7-12.
- [49] Wang, J.; " Analytical Electrochemistry, 3rd Edition", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 3ª edição, 2006; pp.76/80-82

[50] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABJ9oAL/voltametria-polarografia> (consultado 20/04/2011)

[51] Flores, R.; "Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume"; Tese apresentada Curso de mestrado do Programa de pós-graduação em engenharia civil; Área de concentração de recursos hídricos e saneamento ambiental; da universidade federal de santa Maria (UFSM, RS); como requisito-parcial para obtenção do grau de mestre em engenharia civil; Santa Maria; Brasil; 2008.

[52] Fogler, H.; "Elements of chemical reaction engineering I A. Scott Fogler"; 4th ed; Prentice Hall; 2006; pp.267-268.