INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Remediação Ambiental

VIVIANE DUARTE DA CRUZ

Julho de 2013

POLITÉCNICO
DO PORTO

Mestrado em Engenharia Química

Ramo de Tecnologias de Proteção Ambiental

REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

Viviane da Cruz

Orientadora: Dra. Ermelinda Manuela Pinto Jesus Garrido

Coorientador: Dr. Jorge Manuel Pinto de Jesus Garrido

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Instituo Superior de Engenharia do Porto, especialmente ao Departamento de Engenharia Química, ao Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial e ao Núcleo de Biomateriais e Nanotecnologia.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que tornaram possível a realização desta dissertação de mestrado, em especial a minha orientadora a Prof. Dra Manuela Garrido pelo apoio que me deu ao longo de todo o trabalho e ao meu coorientador Prof. Dr. Jorge Garrido.

A todos os meus colegas pela força dada ao longo da elaboração desta tese.

A minha família que sempre me apoiou.

Resumo

A agricultura é uma das atividades mais antigas realizadas pelo Homem, sendo de grande importância para a obtenção tanto de bens alimentares como de bens para outros fins. No entanto desde o início constatou-se que as culturas eram afetadas por pragas e doenças que levavam à perda das colheitas. Este motivo deu origem à necessidade de nesses termos surgiu a aplicação de substâncias com o objetivo de proteger as colheitas.

Os pesticidas são substâncias naturais ou sintéticas, aplicadas com o objetivo de proteger as plantas eliminando pragas e doenças. Para além da potencial toxicidade destas substâncias, em alguns casos a sua degradação no meio ambiente por microrganismos, hidrólise, radiação solar, etc. dá origem a produtos de degradação tanto ou mais tóxicos que os próprios pesticidas. A utilização deste tipo de substâncias acarreta problemas, visto a sua aplicação ser feita de forma a compensar perdas que ocorrem por meio de degradação, lixiviação, entre outros processos. Este tipo de aplicação leva a que haja contaminação do meio ambiente por parte dos pesticidas, pondo em risco tanto a saúde humana como os restantes seres vivos. A utilização de ciclodextrinas no encapsulamento destes compostos tem como objetivo aumentar a estabilidade do composto e promover a sua libertação de forma controlada.

No presente trabalho pretende-se efetuar um estudo comparativo sobre a fotodegradação do herbicida terbutilazina e do fungicida pirimetanil livres e quando encapsulados com 2-hidroxipropil-β- ciclodextrina. De forma a quantificar os pesticidas ao longo do estudo foi utilizado o método analítico de HPLC de fase reversa.

Os resultados permitiram constatar que a terbutilazina é fotoquimicamente estável, nas condições aplicadas, visto que ao fim de 75 dias de as soluções de pesticida livre em água desionizada e em água do rio apresentarem ainda 98% do pesticida inicial e as soluções de pesticida encapsulado em água desionizada e em água do rio apresentarem ainda 98% do pesticida inicial. Neste caso particular não foi possível, no intervalo de tempo considerado, avaliar a influência do encapsulamento no processo de fotodegradação da terbutilazina. Dada a baixa fotodegradação observada optou-se pela adição de peróxido de hidrogénio às soluções de controlo e 35 mM de HP-β-CD e acetona às soluções de 0 mM e 17,5 mM de HP-β-CD, para tentar promover a degradação do pesticida. Através dos resultados obtidos constatou-se que particularmente para as soluções onde foi adicionada acetona houve um aumento da velocidade de degradação no entanto esta ainda ocorria de forma lenta e muito semelhante quer para o pesticida livre quer para o encapsulado.

Relativamente ao estudo da fotodegradação do pirimetanil verificou-se que ao fim de 4 dias de irradiação as soluções de pesticida livre apresentavam já alguma degradação do pesticida e tendo o período de irradiação uma duração de 53 dias foi possível para este pesticida determinar os parâmetros cinéticos em algumas das soluções.

Quanto as soluções de água desionizada e água do rio com pirimetanil livre ambas apresentaram degradação do pesticida verificando-se uma cinética de reação de 1ª ordem com constantes de 0,0018 $dias^{-1}$ e de 0,0060 $dias^{-1}$ respetivamente.

Para a solução de água desionizada com pirimetanil encapsulado não foi detetada degradação do pesticida, já para a solução com pirimetanil encapsulado em água do rio verificou-se a existência de degradação que correspondeu a uma cinética de degradação de 1ª ordem com uma constante de 0,0013 $dias^{-1}$.

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que o encapsulamento do pirimetanil com 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina é vantajoso visto diminuir a quantidade de pesticida utilizado e aumentar a eficácia do controlo das pragas.

Palavras-chave: fotodegradação, encapsulamento, ciclodextrina, pesticidas, remediação.

Abstract

Agriculture is one of the oldest activities performed by humans, and is of great importance to obtain food and goods for other purposes. However from the beginning was noticed that the crops were affected by pests and diseases that led to loss of crops, in these terms came the application of substances in order to protect the crops.

Pesticides are natural or synthetic substances, applied with the aim of protect plants, eliminate pests and diseases. The degradation of pesticides in the environment by microorganisms, hydrolysis, solar radiation, etc gives origin, in most cases to degradation products more toxic that the original. The use of cyclodextins in the encapsulation of these compounds is apply with the purpose of increase the stability of the compounds and promotes their release in a controlled manner.

So in the present work intend to make a comparative study on the photodegradation of the herbicide therbuthylazine and the fungicide pyrimethanil free and encapsulated with 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin respectively. For this study was applay the analytical method of reverse phase HPLC.

It was verified that therbuthylazine was very stable since after 75 days of irradiation the solutions with free pesticide still present 98% of the initial value of therbuthylazine and the solutions with encapsulated pesticide also present 98% of the initial value of terbuthylazine. Because of this was not possible to determine the influence of the encapsulation in the photodegradation process. Given the low photodegradation observed it was decided to add hydrogen peroxide to the control and 35 mM HP-β-CD solutions and acetone to the 0 mM 17,5 mM HP-β_cd solutions in order to promote the photodegradation. From the results obtained it was found that, particularly for the solutions with acetone, an increase of the rate of degradation but still very slowly and similar between free and encapsulated pesticide.

For the photodegradation of pyrimethanil after 4 days of irradiation the solutions with free pesticide started degraded and with the irradiation period lasting 53 days, were possible to determine the kinetic parameters for some of the solutions.

Regarding the solution of free pyrimethanil, with deionized water and with river water, both presented degradation of the pesticide and a kinetics reaction of 1st order with constants of 0,0018 $days^{-1}$ and 0,0060 $days^{-1}$ respectively.

In the solution of deionized water with encapsulated pyrimethanil was not detected degradation of the pesticide, but in the solution of river water with encapsulated pyrimethanil

was verified the occurrence of degradation corresponding to a kinetics reaction of 1st order with a constant of 0,0013 $days^{-1}$.

Through the obtained results is possible to conclude that the encapsulation of pyrimethanil with 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin is advantageous since decreases the losses by degradation and the risk of environmental contamination.

Keywords: photodegradation, encapsulation, cyclodextrin, pesticides, remediation.

Índice

1 – Introdução 1
1.2 – Pesticidas 1
1.2.1 – Classificação por organismo alvo 2
1.2.2 – Classificação por classe química 3
1.4 – A história dos pesticidas 3
1.5 – Enquadramento legal 5
1.6 – Remediação 6
1.6.1 - Libertação controlada 7
1.7 - Fotodegradação 8
1.7.1 – Metodologias de estudo da fotodegradação 8
2 – Terbutilazina e Pirimetanil 9
2.1- Triazinas 9
2.1.1 – Terbutilazina 10
2.2 – Anilinopirimidinas 12
2.2.1 – Pirimetanil 13
2.3 – Cinética das reações 14
2.4 – Ciclodextrinas 15
2.5 - HPLC 18
3 – Descrição Experimental 19
3.1 – Equipamento 19
3.2 – Material 19
3.3 – Reagentes 20
3.4 – Caracterização da água do rio 20
3.5 – Curva de calibração 20
3.6 – Preparação das soluções para o estudo de fotodegradação 21
3.6.1 – Soluções de terbutilazina 21
3.6.2- Soluções de pirimetanil 23

3.7 – Estudo da fotodegradação 24

4 – Resultados experimentais e discussão 25

4.1 – Caracterização da água do rio 25

4.2 – Estudo da fotodegradação do herbicida terbutilazina em água desionizada e em água do rio 26

4.2.1 – Curva de calibração 26

4.2.1 – Fotodegradação da terbutilazina 27

4.2.1.1 – Fotodegradação da terbutilazina em água desionizada 28

4.2.1.2 – Fotodegradação da terbutilazina em água do rio 38

4.3 – Estudo da fotodegradação do fungicida pirimetanil em água desionizada e em água do rio 43

4.3.1 – Curva de calibração do pirimetanil 43

4.3.2 – Fotodegradação do pirimetanil 44

4.3.2.1 – Fotodegradação do pirimetanil em água desionizada 45

4.3.2.2 – Fotodegradação do pirimetanil em água do rio 51

5- Conclusão 59

Bibliografia 63

Índice de Figuras:

Figura 1: Estrutura molecular da Terbutilazina. [14] 11
Figura 2: Mecanismo proposto da degradação da Terbutilazina. [10] 12
Figura 3: Estrutura molecular do pirimetanil. [16] 14
Figura 4: Estrutura das ciclodextrinas. [19] 16
Figura 5: Estrutura da 2-hidroxipropil-β- ciclodextrina. [19] 17
Figura 6: Representação gráfica da Área vs Concentração, para valores de terbutilazina entre $5{,}00 \times 10^{-6}$ e $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol/L. 26
Figura 7: Cromatogramas referentes aos padrões de calibração da terbutilazina. 27
Figura 8: Soluções de terbutilazina à direita em água desionizada e à esquerda em água do rio. 28
Figura 9: Percentagem de terbutilazina em função do tempo para a solução de controlo..... 30
Figura 10: Percentagem de terbutilazina em função do tempo para a solução sem adição de ciclodextrina. 30
Figura 11: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de água desionizada com 17,5 mM de ciclodextrina 32
Figura 12: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de água desionizada com 35 mM de ciclodextrina. 32
Figura 13:Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de controlo de água desionizada mais peróxido de hidrogénio. 34
Figura 14: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de controlo de água desionizada mais peróxido de hidrogénio. 34
Figura 15: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de água desionizada sem ciclodextrina mais acetona. 35
Figura 16: Concentração de terbutilazina em função do tempo para a solução sem ciclodextrina mais acetona. 36
Figura 17: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de 17,5 mM de ciclodextrina mais acetona. 37
Figura 18: Inverso da concentração em função do tempo para a solução de 17,5 mM de ciclodextrina mais acetona. 37
Figura 19: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de controlo de água do rio. 39
Figura 20: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução sem ciclodextrina em água do rio. 40

Figura 21: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução com 17,5 mM de ciclodextrina em água do rio. 41
Figura 22: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução com 35 mM de ciclodextrina em água do rio. 42
Figura 23: Curva de calibração do pirimetanil. 43
Figura 24: Cromatogramas dos padrões de calibração do pirimetanil. 44
Figura 25: Soluções de pirimetanil à esquerda de água do rio e à direita de água desionizada. 45
Figura 26: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução de água desionizada de controlo. 47
Figura 27: Percentagem de pirimetanil na solução de água destilada sem adição de ciclodextrina. 48
Figura 28: Exemplo de cromatogramas obtidos para a solução de água desionizada sem adição de ciclodextrina. 48
Figura 29: Ajuste realizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação do pirimetanil em água desionizada som ciclodextrina. 49
Figura 30: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução preparada com água destilada e 30 mM de HP-β-CD. 50
Figura 31: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução sem ciclodextrina com água do rio. 52
Figura 32: Cromatogramas obtidos para a solução de água do rio sem a adição de ciclodextrina. 53
Figura 33: Ajuste realizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação de pirimetanil na solução de água do rio sem ciclodextrina. 54
Figura 34: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução de água do rio com 30 mM de ciclodextrina. 55
Figura 35: Cromatogramas obtidos para a solução de água do rio com30 mM de ciclodextrina. 56
Figura 36: Ajuste realizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação do pirimetanil na solução de água do rio com 30 mM de ciclodextrina. 57

Índice de Tabelas:

Tabela 1: Classificação dos pesticidas por organismo alvo. [2] 2
Tabela 2: Técnicas de remediação ambiental no solo. [3] 6
Tabela 3: Técnicas de remediação ambiental para águas. 7
Tabela 4: Herbicidas da família das Triazinas. [14] 9
Tabela 5: Propriedades da Terbutilazina. 11
Tabela 6: Fungicidas mais utilizados do grupo das anilinopirimidinas. [16] 13
Tabela 7: Propriedades do pirimetanil. [3] 14
Tabela 8: Propriedades das ciclodextrinas. [19] 16
Tabela 9: Volumes utilizados na preparação das soluções de terbutilazina para o estudo da fotodegradação. 22
Tabela 10: Volumes utilizados na preparação das soluções de pirimetanil para o estudo da fotodegradação. 23
Tabela 11: Valores obtidos para os parâmetros caracterizados da água do rio. 25
Tabela 12: Resultados experimentais obtidos para as soluções de terbutilazina de controlo e de 0 mM de HP-β-CD. 29
Tabela 13: Resultados obtidos para as soluções de água desionizada com 17,5 e 35 mM de ciclodextrina. 31
Tabela 14: Volumes de acetona e peróxido de hidrogénio adicionados às soluções de terbutilazina com água desionizada. 33
Tabela 15: Valores obtidos para as soluções de controlo e 35 mM de ciclodextrina com peroxido de hidrogénio. 33
Tabela 16: Valores obtidos para as soluções se ciclodextrina e com 17,5 mM de ciclodextrina mais acetona. 35
Tabela 17: Valores obtidos para as soluções de terbutilazina de controlo e sem ciclodextrina preparadas com água do rio. 38
Tabela 18: Valores obtidos para as soluções de 17,5 e 35 mM de ciclodextrina em água do rio. 41
Tabela 19: Resultados experimentais obtidos para a solução de controlo de pirimetanil preparada com água desionizada. 46
Tabela 20: Resultados obtidos para a solução de água desionizada sem adição de ciclodextrina. 47
Tabela 21: Resultados obtidos para a solução de pirimetanil em água desionizada com 30 mM de ciclodextrina. 50

Tabela 22: Resultados obtidos experimentalmente para a solução de pirimetanil em água do rio sem ciclodextrina. 51
Tabela 23: Resultados obtidos para a solução de pirimetanil em água do rio com 30 mM de ciclodextrina..... 54
Tabela 24: Síntese dos resultados obtidos para o estudo da fotodegradação do pirimetanil.57

Nomenclatura

AD	Água destilada
AR	Água do rio
Conc.	Concentração
CD	Ciclodextrina
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IEX	Cromatografia de Troca Iónica
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
NP HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de Fase Normal
PYR	Pirimetanil
RP HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de Fase Reversa
SEC	Cromatografia de Exclusão de Tamanho
TBA	Terbutilazina

1 – Introdução

A agricultura é uma das atividades mais antigas praticadas pelo homem, sendo inicialmente praticada por populações de caçadores e coletores que recolhiam sementes comestíveis, posteriormente com a sedentarização das populações o cultivo de produtos como trigo, cevada e ervilhas tornou-se uma forma de vida.

Desde o início da atividade agrícola que está sofreu ameaças de diversos inimigos como ervas infestantes, pragas e doenças que prejudicavam tanto a nível de qualidade como de quantidade. Tendo em conta a importância desta atividade e os problemas que a afetam a aplicação de medidas de proteção ou de meios de luta adequados têm como objetivo prevenir ou combater estes problemas. Existem diversas medidas de proteção e meios de luta que podem ser aplicados, no entanto devido ao nível de conhecimento atual o processo mais utilizado na proteção das culturas é a luta química devido a sua capacidade de satisfazer as necessidades a nível mundial.

A luta química consiste na utilização de substâncias químicas naturais ou de síntese, que são aplicadas para proteção das culturas, na base destas substâncias encontram-se os pesticidas.

1.2 – Pesticidas

Os pesticidas são substâncias ou uma mistura de substâncias, naturais ou sintéticas, que são utilizadas com o objetivo de eliminar ou controlar pestes, vetores de doenças e plantas indesejadas. Na sua composição entra uma ou mais substancias ativas sendo estas responsáveis pela eliminação ou controlo de pragas. A sua metodologia de aplicação varia com o tipo de produto aplicado, podendo ser feita em pré-emergência (aplicado no solo antes do surgimento das plantas) ou pós-emergência (aplicado nas plantas após o seu surgimento). A sua aplicação acarreta diversas vantagens [1]:

- Diminuição ou eliminação de perdas de colheitas devido a doenças e pragas;
- Desenvolvimento das plantas em todo o seu potencial;
- Melhoria de qualidade e da regularidade das colheitas;
- Produção rentável a nível económico de produtos agrícolas, de forma a manter o seu preço a níveis aceitáveis.

Devido a estas vantagens a utilização de pesticidas tornou-se generalizada, no entanto como qualquer substância química têm inerente à sua utilização diversos riscos:

- Existência de resíduos nos produtos agrícolas que foram tratados com pesticidas;
- Aparecimento de doenças crónicas e agudas tanto no homem como nos animais;
- Persistência e acumulação na cadeia alimentar, dando origem a fenómenos de bioacumulação e biomagnificação;
- Contaminação de solos e de lençóis de água devido a lixiviação ou arrastamento.

De forma minimizar estes riscos a aplicação destes produtos deve seguir as instruções contidas no rótulo. No entanto uma vez lançados no ambiente o comportamento dos pesticidas vai variar de diferentes formas, consoante as condições ambientais a que vai ser sujeito, às suas propriedades físico-químicas e ao método de aplicação utilizado. [2]

Devido a grande diversidade de pesticidas disponíveis, aos diversos graus de toxicidade associados e aos diferentes organismos alvo a classificação destas substâncias pode ser feita de diversas formas, sendo as mais comuns a classificação por organismos alvo e a classificação por classes químicas. [3]

1.2.1 – Classificação por organismo alvo

Neste tipo de classificação o pesticida é designado segundo o organismo que pretende afetar, podendo ainda ser agregado a outros critérios de forma a fornecer mais informação. Na tabela 1 encontram-se alguns exemplos deste tipo de classificação. [2]

Tabela 1: Classificação dos pesticidas por organismo alvo. [2]

Designação	Organismo Alvo
Herbicidas	Plantas indesejadas
Fungicidas	Fungos
Inseticidas	Incestos
Rodenticidas	Ratos
Algicidas	Algas
Bactericidas	Bactérias

No entanto está classificação não passa de uma classificação básica, que pode ainda ser discriminada num conjunto de subgrupos através da classificação por classe química.

1.2.2 – Classificação por classe química

Esta classificação baseia-se na criação de classes de substâncias cujo princípio ativo é formado por estruturas moleculares semelhantes. Entre os diversos grupos que existem encontram-se os seguintes [2]:

- Carbamatos;
- Organossulfurados;
- Organofosforados;
- Organoclorados;
- Tiocianatos;
- Piretróides.

1.4 – A história dos pesticidas

Como já foi referido no presente trabalho a agricultura é uma das atividades mais antigas e de grande importância realizadas pelo Homem e desde o início que ficou claro que as colheitas padeceriam devido a doenças e ao aparecimento de pestes, levando a perdas consideráveis de produção, estes factos tornaram-se um incentivo para achar formas de superar estes problemas. A aplicação de pesticidas na proteção das culturas é assim quase tão antiga como a prática da agricultura, tendo já as civilizações grega e romana conhecimentos da capacidade de proteção das plantas, de determinadas substâncias como pó de enxofre. No século XIX os compostos de enxofre eram largamente aplicados como fungicidas, e nos finais deste mesmo século os compostos de arsénio foram introduzidos como substâncias para o controlo de insetos. [2]

Nos anos que precederam a segunda guerra mundial a maior parte dos produtos aplicados para eliminar pragas eram de origem inorgânica ou organometálica, apresentando elevada toxicidade e teor de metais pesados como chumbo, arsénio e mercúrio. Foi a partir desta data que se deu um desenvolvimento no sector dos pesticidas surgindo então produtos de origem orgânica, de um modo geral menos tóxicos para o ser humano. Um desses novos pesticidas foi o DDT que foi amplamente utilizado devido ao seu largo espectro de atividade e a sua aparente baixa toxicidade para os mamíferos. No entanto devido a esta aplicação

em larga escala surgiram relatos de organismos que apresentavam resistência ao produto e relatos de danos provocados a plantas e animais. Durante a década de 1950 os riscos da utilização indiscriminada dos pesticidas não era uma preocupação tanto para os políticos como para os consumidores. No entanto em 1962 Rachel Carson lança o livro “Silent Spring”, onde alertava o perigo do uso indiscriminado dos pesticidas e a possibilidade de ocorrência de fenómenos como a biomagnificação e bioacumulação. [2] [4]

Este foi o ponto de partida para a criação de produtos mais seguros e menos prejudiciais para o meio ambiente. Atualmente estando a perigosidade dos pesticidas grandemente difundida, trabalha-se com o objetivo de produzir pesticidas menos perigosos para o ambiente e na aplicação de outras metodologias de proteção.

Esta perigosidade está inerente ao facto de os pesticidas como qualquer produto químico terem associados a si próprios uma certa toxicidade que após um período de exposição, mais ou menos prolongado leva ao aparecimento de problemas no homem, animais e meio ambiente. Estes efeitos nocivos provocados pelos pesticidas são estudados e analisados de forma a conhecer os seus possíveis efeitos na saúde do homem. [1]

Os principais estudos toxicológicos realizados incidem sobre a substância ativa e são [1]:

- Toxicidade aguda (é determinado em relação a via de exposição, ex.: oral, dermal inalação);
- Toxicidade cronica e subcrônica;
- Carcinogenicidade;
- Mutagenicidade;
- Toxicidade de reprodução;
- Neurotoxicidade;
- Metabolismo.

Estes estudos são realizados em diferentes espécies de animais, de diferentes níveis tróficos, e o tempo de realização do estudo varia com o tipo de toxicidade a ser estudado. Com os resultados obtidos nestes ensaios é possível atribuir uma classificação toxicológica aos pesticidas [1]:

- **Nocivo:** Comporta riscos de gravidade limitada se inalado, ingerido ou absorvido pela pele.
- **Corrosivo:** Em contato com tecidos orgânicos provoca queimaduras.

- **Sensibilizante ou irritante:** Produto não corrosivo, que quando entra em contacto imediato, prolongado ou repetido com a pele e as mucosas, pode provocar reações inflamatórias
- **Inflamável:** Produto facilmente inflamável.
- **Toxico:** Se ingerido, inalado ou entrar em contacto coma pele comporta riscos extremamente graves, agudos ou crónicos e mesmo morte.
- **Muito Toxico:** Se ingerido, inalado ou entrar em contacto coma pele comporta riscos extremamente graves, agudos ou crónicos e mesmo morte.

Uma vez lançados no meio ambiente os pesticidas distribuem-se pelo solo, água, ar e sedimento, e a partir daí podem ocorrer diversos fenómenos como volatilização, lixiviação, decomposição, arrastamento e adsorção. A ocorrência destes fenómenos pode levar a ocorrência de processos de bioacumulação (os organismos absorvem e acumulam em si os pesticidas) e biomagnificação (o pesticida atinge um numero elevado de organismos num nível trófico baixo e é acumulado pelos predadores em níveis tróficos mais elevados) e o aparecimento de doenças. [4]

Tendo em conta a perigosidade inerente ao uso de pesticidas a sua aplicação deve seguir procedimentos que salvaguardem os operadores e o meio ambiente.

1.5 – Enquadramento legal

Apesar de os pesticidas serem aplicados em prol do ser humano a sua má utilização pode levar ao aparecimento de problemas muito graves que prejudicam todo o ecossistema envolvente. Assim sendo a criação de legislação que regule a utilização deste tipo de substância e os procedimentos a serem aplicados aos seus resíduos é vital para a proteção de todos os seres vivos.

Para tal foi disposto o Decreto-Lei 173/05 de 21 de Outubro que regula as atividades de distribuição, venda e serviços de aplicação pelos utilizadores finais de produtos pesticidas. [5]

Foi ainda criado o Decreto-Lei 187/2006 de 19 de Setembro com o objetivo de regular os procedimentos de segurança no âmbito dos sistemas de gestão de resíduos de embalagens e resíduos de excedentes de produtos pesticidas. [6]

A evolução dos produtos existentes no mercado e o aprofundamento dos conhecimentos existentes sobre elas leva a que está legislação seja frequentemente revista de forma a

acompanhar esta evolução, e cumprir o seu objetivo de proteger o ser humano e o meio ambiente.

1.6 – Remediação

A contaminação do meio ambiente devido à ação do Homem é uma das consequências do seu desenvolvimento, quer seja de forma acidental ou por má gestão dos compostos utilizados ou produzidos. Com a crescente consciencialização deste perigo tornou-se evidente a necessidade de prevenir, e se tal não for possível, remediar estas situações de contaminação. O termo remediação ambiental é aplicado as ações realizadas como resposta a uma libertação de material perigoso ou que ponha em risco a saúde humana e o meio ambiente. Este tipo de ações pode ser aplicado ao solo, águas subterrâneas, águas de superfície e sedimentos. [3]

Existem diversos tipos de técnicas de remediação no solo e a escolha da técnica a ser aplicada depende de fatores como o meio contaminado, das suas características, o tipo de contaminante, a eficiência de remoção desejada e o custo do processo. [3]

Entre as técnicas aplicadas no solo para este fim encontram-se as dispostas na tabela 2:

Tabela 2: Técnicas de remediação ambiental no solo. [3]

Técnica	Principio
Fitoremediação	Utiliza plantas para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos de solos e águas.
Bioremediação	Utiliza microrganismos para degradar contaminantes orgânicos em solos, águas subterrâneas e sedimentos.
Atenuação natural	Este processo depende de processos naturais para atenuar ou limpar os contaminantes do solo e de águas subterrâneas.
Lavagem do solo	Durante da lavagem do solo os contaminantes são adsorvidos e separados deste.

No que refere às técnicas de remediação aplicadas em águas contaminadas existem também diversas técnicas cuja aplicação depende também do tipo de contaminante, das propriedades da água e da eficiência de remoção desejada.

Tabela 3: Técnicas de remediação ambiental para águas.

Técnica	Principio
Air Stripping	Consiste num processo que força a passagem de ar em águas contaminadas por componentes voláteis.
Adsorção	É utilizado carvão ativado para absorver os contaminantes presentes na água.
Bioremediação	São utilizados microrganismos para degradar os contaminantes.

As técnicas de remediação descritas nas tabelas são apenas algumas das técnicas que existem, atualmente trabalha-se no sentido de tornar ou criar técnicas mais eficientes e com custos mais reduzidos.

1.6.1 - Libertação controlada

Apesar de existirem técnicas de remediação aplicadas para eliminação de contaminantes do meio ambiente, a situação ideal seria evitar a ocorrência de contaminação. No caso dos pesticidas quando são empregues na agricultura o mais comum é serem aplicados em altas doses, de forma a evitar a necessidade de uma reaplicação devido a perda de eficiência por volatilização do composto e arrastamento deste pela água. Este procedimento para além de ser economicamente desfavorável torna-se prejudicial ao meio ambiente. Consequentemente surgiram diversos estudos que visam a resolução deste problema, entre eles encontra-se o estudo sobre a libertação controlada de pesticidas, de forma a reduzir as perdas por lixiviação, volatilização e degradação. Portanto a aplicação de pesticidas associados a sistemas de libertação controlada apresentam uma alternativa que permite diminuir o impacte ambiental destes produtos. [7]

O desenvolvimento destes sistemas e a sua melhoria dependem da seleção de um agente apropriado capaz de controlar a libertação do pesticida. Existem diversos produtos que podem ser aplicados para este propósito, como polímeros, argila, minerais de argila e ciclodextrinas. [7]

No presente trabalho procede-se ao encapsulamento do herbicida terbutilazina com ciclodextrinas e estudar a sua influência no processo de fotodegradação.

1.7 - Fotodegradação

Segundo a IUPAC a fotodegradação é a transformação fotoquímica de uma molécula em fragmentos, com um peso molecular inferior, normalmente por meio de um processo de oxidação. Este tipo de reação requer que o composto em questão absorva radiação de forma direta (processo iniciado pela absorção direta da luz por parte das substancias químicas) ou indireta (a reação química é provocada indiretamente por outras substancias que absorveram a luz). Está radiação tem origem em geral na luz solar (radiação infravermelha, ultravioleta e visível), mas também outras formas de radiação eletromagnética podem causar fotodegradação. A fotodegradação por oxidação é frequentemente utilizada como meio de eliminação de poluentes em águas residuais e de consumo. [8]

No entanto a ocorrência desta reação no meio ambiente, relativamente aos pesticidas, é altamente complexa sendo influenciada por diversos fatores, tanto biológicos como físico-químicos. Dentro destes fatores temos a intensidade da fonte de radiação, o tempo de exposição, as propriedades da substancia em questão e as propriedades do meio ambiente. [9]

A fotodegradação tem um papel de grande importância na degradação de pesticidas no meio ambiente, ocorrendo quando o pesticida encontra-se no ar, água ou solo. O estudo do processo de fotodegradação de um dado pesticida é de grande importância, visto os seus produtos de degradação poderem apresentar uma toxicidade superior ao produto original, aumentando assim a sua perigosidade para o ecossistema.

1.7.1 – Metodologias de estudo da fotodegradação

Para o estudo da degradação dos pesticidas e identificação dos metabolitos formados são utilizados frequentemente os métodos cromatográficos.

A cromatografia gasosa é em geral o método mais utilizado no estudo da decomposição do pesticida e na identificação dos produtos de degradação. O detetor acoplado ao equipamento é em geral um espectrofotómetro de massa, no entanto também pode ser utilizado um detetor de Nitrogénio-Fósforo. [10] [11] [12]

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é também utilizada no estudo da degradação como método para quantifica-los, sendo geralmente utilizada em conjunto a cromatografia gasosa para confirmar a natureza dos metabolitos. [10] [11] [12]

2 – Terbutilazina e Pirimetanil

Neste capítulo serão apresentadas algumas características e propriedades referentes ao herbicida terbutilazina e o fungicida pirimetanil.

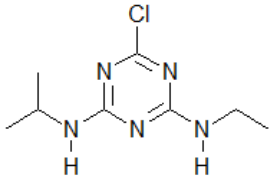
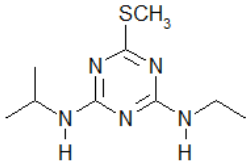
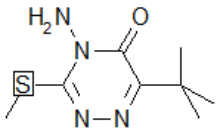
2.1- Triazinas

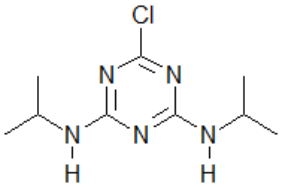
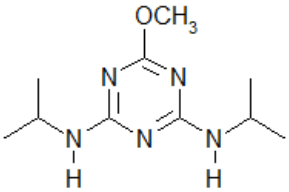
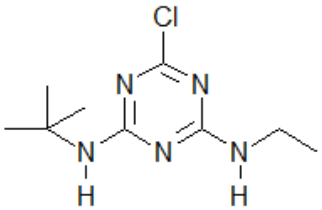
Em 1952 foi descoberta a primeira triazina e desde o seu aparecimento está família de herbicidas tem contribuído largamente para a melhoria das colheitas agrícolas. Atualmente a utilização destes herbicidas encontra-se generalizada, sendo a sua utilização registada em mais de 100 países. Está popularidade desta família de herbicidas deve-se a sua flexibilidade de aplicação e a sua capacidade de se misturar com outros pesticidas para obtenção de um raio de ação mais alargado.

Assim sendo é de grande importância conhecer as características deste grupo, o seu nível de perigosidade para o homem e o seu comportamento uma vez lançado no meio ambiente.

As Triazinas são uma família de herbicidas pré e pós emergência que têm sido largamente aplicados na proteção de colheitas nas últimas décadas. Na tabela 3 encontram-se discriminados alguns dos compostos pertencentes a está família. [13]

Tabela 4: Herbicidas da família das Triazinas. [14]

Formula de estrutura		Nomenclatura
	Atrazina	6-Chloro-N-etil-N'-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamine
	Ametrina	N-Etil-N'-isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina
	Metribuzina	4-Amina-6-tert-butil-3-metilsulfanil-4H-1,2,4-triazina-5-ona

	Propazina	6-Chloro-N,N'-diisopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina
	Prometon	N,N'-Diisopropil-6-metoxi-1,3,5-triazina-2,4-diamina
	Terbutilazina	N-tert-Butil-6chloro-N'-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina

A primeira triazina foi encontrada em 1952 e desde os finais dos anos 50 que está família de herbicidas vem sendo utilizada em larga escala, contribuindo assim para uma melhoria muito significativa na obtenções de colheitas. [13]

Quanto ao seu comportamento no meio ambiente estes herbicidas são mais estáveis em pH neutro, ocorrendo hidrólise rapidamente em meio acido ou alcalino. No solo a principal fonte de degradação é a ação microbiana, no entanto a fotodegradação apesar de não ser uma das principais fontes de dissipação não pode ser desprezada. [13]

Dos compostos acima mencionados a atrazina é o que se encontra em maior uso. A grande utilização destes herbicidas deve-se a sua flexibilidade de aplicação e a sua habilidade de misturar com outros herbicidas de forma a terem um espectro de ação alargado. No entanto nos últimos anos este herbicida tem sido substituído pela Terbutilazina, devido a sua menor solubilidade em água e a sua menor persistência no solo. [13]

2.1.1 – Terbutilazina

Terbutilazina (6-chloro-N-(1,1-dimetiletil)-N'-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida pertencente a família das tiazinas e que atua como inibidor da fotossíntese é um dos herbicidas mais utilizados tendo sido aplicado como substituto do herbicida atrazina devido a sua baixa solubilidade em água. Na figura 1 encontra-se representada a estrutura molecular do terbutilazina. [13]

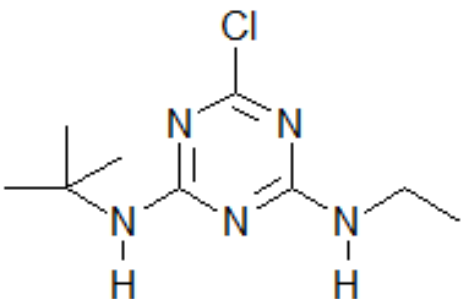


Figura 1: Estrutura molecular da Terbutilazina. [14]

Como já foi referido no presente trabalho o aumento da sua utilização deve-se as suas características menos nocivas para o ambiente. Na tabela 4 encontram-se resumidas algumas das propriedades da Terbutilazina.

Tabela 5: Propriedades da Terbutilazina.

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	177 – 179ºC
Pressão de vapor	0,15 mPa a 25ºC
Volatilidade	0,014 mg/m^3 a 20ºC
Densidade	1,188 a 20ºC
Coeficiente de partição Octanol-água	1096
Solubilidade em água	8,5 mg/L a 20ºC

Relativamente a perigosidade deste herbicida a nível de toxicidade ele apresenta uma toxicidade aguda relativamente baixa, sendo moderadamente irritante para os olhos e ligeiramente irritante para a pele. [13]

No que refere aos estudos até agora realizados para avaliação da toxicidade cronica e d potencial cancerígeno estes foram inconclusivos, já o estudo da mutagenicidade revela que não é uma substancia mutagénica. [13]

Quanto aos mecanismos de degradação têm sido realizados vários estudos e alguns dos caminhos sugeridos são a fotoxidação através dos radicais hidroxilo e N-desalquilação oxidativa. Foram ainda realizados estudos para determinar a influência da presença de átomos de halogénio nas propriedades de fotodegradação e a influência na sua reatividade,

concluindo-se que está era mínima. Na figura 2 encontra-se o mecanismo proposto para a fotodegradação da Terbutilazina. [12]

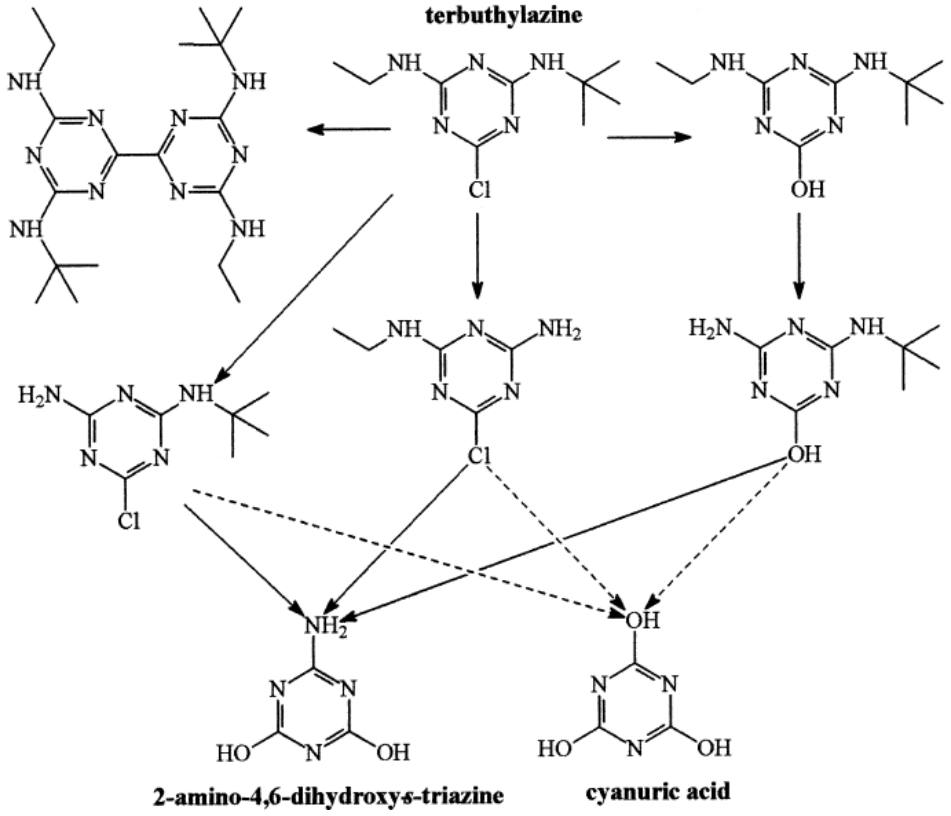


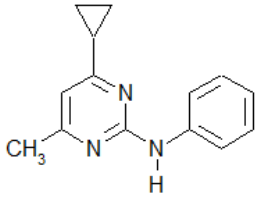
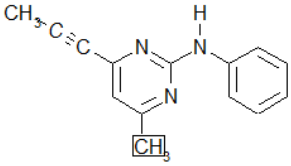
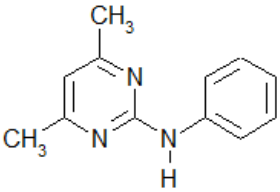
Figura 2: Mecanismo proposto da degradação da Terbutilazina. [10]

Este mecanismo propõe que o produto principal da fotodegradação é o 2-amino-4,6-dihidroxi-1,3,5-s-triazina, sendo também obtida em quantidades consideráveis ácido cianúrico. [12]

2.2 – Anilinopirimidinas

As anilinopirimididas são um grupo de substâncias químicas largamente aplicadas como fungicidas devido ao seu grande poder de ação contra uma grande variedade de fungos, dentro deste grupo encontram-se em utilização grande ciprodinil, o mepanipirim e o pirimetanil (figura…). [15]

Tabela 6: Fungicidas mais utilizados do grupo das anilinopirimidinas. [16]

Formula de estrutura		Nomenclatura
	Ciprodinil	4-Ciclopropil-6-metil-N-fenilpirimidina-2-amina
	Mepanipirim	4-Metil-N-fenil-6-(1-propanil)-2-pirimidinamina
	Pirimetanil	N-(4,6-dimetilpirimedine-2-il)anilina

Todos eles possuem uma estrutura similar, diferindo somente no substituinte na posição 4 do anel sendo no caso do ciprodinil um grupo ciclopropil, para o mepanipirim um grupo 1-propanil e para o pirimetanil um grupo metil. O modo de ação deste grupo baseia-se na inibição da biossíntese de metionina e secreção de enzimas hidrolíticas. [15]

2.2.1 – Pirimetanil

O pirimetanil é também designado por N-(4,6-dimetilpirimedine-2-il)anilina , é uma substancia sistémica que inibe a secreção de enzimas necessárias para o processo de infeção por parte dos fungos, bloqueia a absorção de nutrientes e inibe o crescimento do micélio. Na figura… é possível ver a estrutura do pirimetanil. [17]

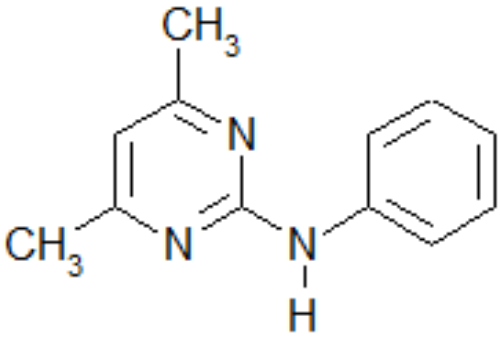


Figura 3: Estrutura molecular do pirimetanil. [16]

Na Tabela 6 é possível ver algumas das propriedades do pirimetanil.

Tabela 7: Propriedades do pirimetanil. [3]

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	96,3 ºC
Pressão de vapor	1,1 mPa a 25ºC
Densidade	1,19 a 20ºC
Coeficiente de partição Octanol-água	692
Solubilidade em água	121 mg/L a 20ºC

Relativamente aos seus efeitos sobre a saúde não é irritante para a pele e para os olhos e não apresenta uma toxicidade aguda muito elevada, no entanto em testes realizados em animais para estudo dos efeitos crónicos revelam alguns efeitos a nível hematológico, do fígado e da tiroide. É classificado como uma substancia possivelmente cancerígena para o ser humano com base em estudos realizados em ratos. [17]

2.3 – Cinética das reações

A cinética de uma reação química é uma característica de grande importância que permite conhecer a variação da concentração das espécies presentes em função do tempo como uma função matemática da constante de velocidade, sendo está quase sempre determina experimentalmente. [18]

A determinação da constante cinética e da ordem de reação pode ser feita experimentalmente através da medição da concentração ao longo do tempo e posterior analise dos dados obtidos. Está analise pode ser feita por diversos métodos como o método diferencial, o método integral, o método do tempo de meia vida, o método das taxas iniciais e o método dos mínimos quadrados. [18]

No método do integral é arbitrada a ordem da reação e é integrada a equação diferencial utilizada na modelação do sistema. Se a ordem estiver correta a representação gráfica resultante desta integração deve ser linear. [18]

Para uma reação de ordem zero o balanço molar e a respetiva integração encontram-se representados através da equação 1 [18]:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (=) \quad C_A = C_{A0} - kt \qquad \text{Equação (1)}$$

Para uma reação de primeira ordem:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (=) \quad ln\frac{C_{A0}}{C_A} = kt \qquad \text{Equação (2)}$$

Para uma reação de segunda ordem:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (=) \quad \frac{1}{C_A} = kt - \frac{1}{C_{A0}} \qquad \text{Equação (3)}$$

2.4 – Ciclodextrinas

São oligossacáridos cíclicos, constituídos por um número variável de unidades de glicose, que se obtém por ação da enzima ciclodextrinas-α-glicosil-transferase sobre amido. As ciclodextrinas naturais mais comuns apresentam entre seis a oito unidades de D(+)-glicopiranos unidas por ligações α e denominam-se respetivamente α-, β- e γ-ciclodextrinas. Caracterizam-se por serem moléculas homogénea, cristalinas não higroscópicas que exibem uma estrutura tronco-cônica w que possuem uma cavidade de natureza apolar, como consequência da formação de um anel de grupos C-H(C_3), um anel formado por átomos de oxigénio glicosídicos e um anel de grupos C-H do carbono C_5. [19] [20]

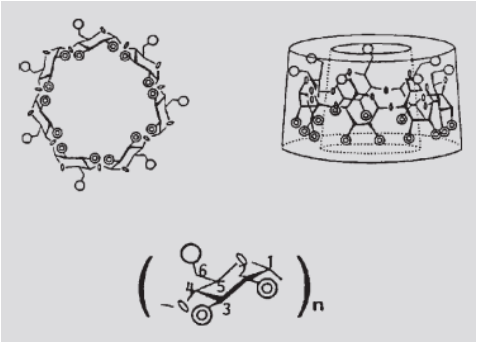


Figura 4: Estrutura das ciclodextrinas. [19]

Esta cavidade pode albergar moléculas, ou parte de moléculas, no seu interior sem que ocorra o estabelecimento de ligações covalentes entre as duas substâncias, permitindo assim incrementar a sua estabilidade e solubilidade. Na tabela 3 encontra-se algumas características das ciclodextrinas. [19]

Tabela 8: Propriedades das ciclodextrinas. [19]

Propriedade	α-CD	β-CD	γ-CD
Nº de unidades de glicose	6	7	8
Massa molecular	972	1135	1297
Sol. Aquosa (g/100 mL a 25ºC)	14,5	1,85	23,2
Diâmetro da cavidade (Ă)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Volume da cavidade ($Ă^3$)	174	262	427
Forma dos cristais	Lâminas hexagonais	Paralelogramas monocíclicos	Prismas quadráticos
pk_a	12,332	12,202	12,081
Ponto fusão (ºC)	275	280	275
Tensão superficial (nM/m)	73	73	73
Vel. Hidrólise ácida (h^{-1})	0,11	0,13	0,23

Nos últimos anos as ciclodextrinas tornaram-se num alvo de pesquisa em diversas áreas de aplicação, desde a farmacêutica até a agroquímica. As dificuldades tecnológicas apresentavam até há pouco tempo um impedimento de produção em grande escala, tornando-se um processo muito caro e pouco eficiente, no entanto nas últimas décadas o

grande investimento em pesquisa tornou possível a inclusão das ciclodextrinas no mercado. [19]

Na indústria agroquímica a utilização das ciclodextrinas visa melhorar efetividade dos agroquímicos e reduzir a sua quantidade e frequência de aplicação. O objetivo da junção da ciclodextrina a formulação do pesticida é a formação de um complexo que atribui novas características a aplicação de pesticidas:

- Melhoramento da biodisponibilidade, obtendo para a mesma dose maior efeito ou então o mesmo efeito para uma dose menor.
- Redução das perdas por volatilização.
- Controlo da degradação de substâncias por ação da luz, temperatura e oxigénio.
- Libertação lenta das substâncias, o que leva a uma adição contínua do produto ao longo do tempo.

Entre as ciclodextrinas mais utilizadas destacam-se a β-ciclodextrina, devido ao seu menor custo e maior disponibilidade comercial e a 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina, pela sua capacidade de encapsulamento e elevada solubilidade aquosa. Na figura … é possível ver a estrutura da 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina.

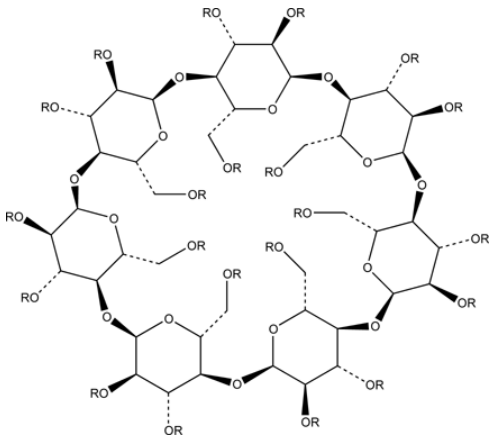


Figura 5: Estrutura da 2-hidroxipropil-β- ciclodextrina. [19]

Está ciclodextrina é formada por sete unidades de α-D-glicopiranosídios agregadas por ligações 1-4, está ciclodextrina é um derivado hidroxialquilo e representa uma alternativa vantajosa as outras ciclodextrinas devido a sua melhor solubilidade em água, à fácil formação de complexos e a sua menor toxicidade.

2.5 - HPLC

A cromatografia baseia-se num transporte forçado de um líquido (fase móvel), que contem o analito em estudo, através de um meio (fase estacionaria) que pelas diferentes interacções que estabelece com a fase móvel resulta em tempos de migração diferentes para os diversos constituintes da fase móvel. A natureza destas duas fases juntamente com o modo de transporte através da coluna é a para a classificação dos métodos cromatográficos. [21]

No presente trabalho será utilizada como ferramenta analítica a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Este sistema tem como principais constituintes:

- Reservatórios de solventes: onde são armazenadas quantidades suficientes de solventes para o equipamento poder trabalhar em contínuo.
- Bomba: responsável pelo fluxo constante da fase móvel, sendo possível nas mais actuais o controle da mistura de solventes.
- Injector: componente através do qual se introduz a amostra a analisar no sistema.
- Coluna: é o componente principal do sistema visto ser nela onde ocorre a separação dos componentes da amostra em estudo.
- Detector: dispositivo que regista continuamente as características do efluente da coluna.
- Sistema de aquisição de dados: computador que controla todos os parâmetros do sistema e que recebe os dados fornecidos pelo detector.

Este tipo de cromatografia pode ainda ser dividido em quatro técnicas: Cromatografia de fase normal (NP HPLC), HPLC de fase reversa (RP HPLC), Cromatografia de troca iónica (IEX) e Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Cada uma destas técnicas é definida pelo tipo dominante de interacções moleculares, neste trabalho será utilizada a técnica HPLC de fase reversa. [21]

Este tipo de cromatografia envolve principalmente forças dispersivas, como as forças de Van de Waals e as interações hidrofóbicas. Neste caso a polaridade da fase móvel e estacionária encontram-se invertidas, ou seja a fase móvel é polar e a superfície da fase estacionária é hidrofóbica. Este método é um dos mais frequentemente utilizados devido a sua grande capacidade de separar compostos muito semelhantes e a sua grande seletividade.

3 – Descrição Experimental

Este trabalho experimental foi realizado com o objetivo de estudar a fotodegradação do herbicida terbutilazina e do fungicida pirimetanil e a influência do encapsulamento com ciclodextrinas neste mesmo processo. Neste capítulo serão descritos os procedimentos aplicados neste estudo e o respetivo material/equipamento utilizado.

3.1 – Equipamento

No decorrer deste trabalho experimental foram utilizados diversos equipamentos.

Para as pesagens realizadas foi utilizada uma balança analítica da marca Precisa, modelo 205A SuperBal-series.

Para a medição do pH foi utilizado um medidor de pH da marca Crison, modelo Basic 20.

Para a incubação foi utilizado agitador orbital da marca IKA modelo KS4000i Control.

Para a irradiação das soluções foi utilizada uma camara de irradiação da marca Aralab modelo Fitoclima S600, com lâmpadas Cool White Osram L18W/840.

Para filtração do eluente foi utilizada uma bomba da marca Buchi, modelo v-700.

Para o estudo da fotodegradação do pesticida ao longo do tempo foi utilizado um HPLC da marca SHIMADZU modelo LC–20AD, com forno da coluna da marca SHIMADZU modelo CTO-10AS vp, coluna Nucleodur 100-5 C_{18} (25 cm x 4,6 mm) Tamanho da partícula: 5 µm Macherey-Nogel e detector da marca SHIMADZU, modelo SPD-M20A. A fase móvel consistiu numa mistura de 46% água, 30% acetonitrilo e 24% metanol com pH aproximadamente 3 com um fluxo de 1 mL/min para ambos os pesticidas estudados.

3.2 – Material

Para a preparação dos padrões de calibração e das soluções para o estudo da fotodegradação foram utilizados balões volumétricos classe A de 5, 25 e 50 mL.

Para o estudo da fotodegradação as soluções foram transferidas para matrazes de 50 mL no caso do estudo referente a terbutilazina e para matrazes de 25 mL no estudo referente ao pirimetanil.

Para as medições de volumes de solução foi utilizada uma micropipeta VWR 100 – 1000 µL.

Na preparação das amostras para analise foram utilizadas seringas e filtros de seringa marca Cronus modelo PTFE 25 mm porosidade 0,45 µm e marca Chromafil modelo Xtra PET- 45/25 porosidade 0,45 µm. Foram ainda utilizados frascos de vidro para armazenar a amostra antes da análise.

3.3 – Reagentes

Para o estudo em questão foram utilizados o herbicida terbutilazina, o fungicida pirimetanil e a (2-Hidroxipropil)-β-ciclodextrina, todos adquiridos a empresa Sigma – Aldrich.

O acetonitrilo e o metanol utilizados na fase móvel foram adquiridos a empresa Carlo Erba Reagents e apresentavam um grau de pureza próprio para análises em HPLC.

Na preparação das soluções foram utilizadas água ultrapura purificada através de um sistema Millipore e água proveniente do rio Leça que se localiza a norte de Portugal.

3.4 – Caracterização da água do rio

Visto no trabalho experimental ser utilizada água proveniente do rio Leça procedeu-se a caracterização de alguns parâmetros de forma a conhecer algumas das propriedades apresentadas por está água. Entre os parâmetros selecionados encontram-se o pH, a condutividade e o teor de sólidos totais. Estes parâmetros foram determinados segundo procedimentos descritos no Standard Methods.

3.5 – Curva de calibração

Antes do início do estudo da fotodegradação procedeu-se a criação de uma curva de calibração com os pesticidas estudados por HPLC de forma a quantificar respetivamente a terbutilazina e o pirimetanil em solução com o objetivo de estudar o processo de degradação ao longo do tempo.

Preparou-se duas soluções mãe de terbutilazina e pirimetanil com concentrações de 2000 µmol/L cada uma e por diluição em metanol obtiveram-se os respetivos padrões de

calibração com concentrações entre 5 µmol/L e 100 µmol/L. Procedeu-se a injeção dos padrões no HPLC e construiu-se uma curva de calibração com a área dos picos obtidos em função da concentração dos padrões.

3.6 – Preparação das soluções para o estudo de fotodegradação

Nesta parte são descritos os procedimentos aplicados para a realização dos estudos de fotodegradação dos dois pesticidas em estudo.

3.6.1 – Soluções de terbutilazina

Este estudo consistiu na preparação de soluções com quantidades idênticas de pesticida e diferentes quantidades de ciclodextrinas (0; 17,5 e 35 mM).

Para tal foram preparadas duas soluções mãe, uma de terbutilazina com uma concentração de $2x10^{-3}$ mol/dm^3 e uma de ciclodextrina com uma concentração de 35 mM, a partir de tomas destas duas soluções foram criadas as soluções utilizadas no estudo da fotodegradação. Na Tabela 9 encontra-se as condições finais das soluções utilizadas no estudo da fotodegradação.

Tabela 9: Volumes utilizados na preparação das soluções de terbutilazina para o estudo da fotodegradação.

	Conc. Terbutilazina (µmol/L)	**Conc ciclodextrina (mM)**	**Volume total (mL)**
Solução de água desionizada de controlo (AD CT)	9	0	50
Solução de água desionizada sem ciclodextrina (AD 0 mM HP-β-CD)	9	0	50
Solução de água desionizada com 17,5 mM de ciclodextrina (AD 17,5 mM HP-β-CD)	9	17,5	50
Solução de água desionizada com 35 mM de ciclodextrina (AD 35 mM HP-β-CD)	9	35	50
Solução de água do rio de controlo (AR CT)	9	0	50
Solução de água do rio sem ciclodextrina (AR 0 mM HP-β-CD)	9	0	50
Solução de água do rio com 17,5 mM de ciclodextrina (AR 17,5 mM HP-β-CD)	9	17,5	50
Solução de água do rio com 35 mM de ciclodextrina (AR 35 mM HP-β-CD)	9	35	50

Este procedimento foi repetido utilizando uma amostra de água de rio no lugar de água desionizada.

Posteriormente as soluções foram transferidas para matrazes de vidro de 50 mL e colocadas num agitador orbital a uma temperatura de 25ºC e a uma velocidade de agitação de 100 rpm, onde permaneceram pelo período de 94h.

3.6.2- Soluções de pirimetanil

Este estudo consistiu na preparação de soluções com uma concentração de 40 µmol/L de pirimetanil e com diferentes concentrações de ciclodextrina (0 e 30 mM). Para tal fez-se uma solução mão de pirimetanil com concentração de 2000 µmol/L e uma solução de ciclodextrina 30 mM, a partir de tomas destas duas soluções foram criadas as soluções utilizadas no estudo da fotodegradação. Na Tabela 10 encontram-se as condições finais pretendidas.

Tabela 10: Volumes utilizados na preparação das soluções de pirimetanil para o estudo da fotodegradação.

	Conc. Pirimetanil (µmol/L)	**Conc ciclodextrina (mM)**	**Volume total (mL)**
Solução de água desionizada de controlo (AD CT)	35	0	25
Solução de água desionizada sem ciclodextrina (AD 0 mM HP-β-CD)	35	0	25
Solução de água desionizada com 30 mM de ciclodextrina (AD 30 mM HP-β-CD)	35	30	25
Solução de água do rio sem ciclodextrina (AR 0 mM HP-β-CD)	35	0	25
Solução de água do rio com 30 mM de ciclodextrina (AR 30 mM HP-β-CD)	35	30	25

Este procedimento foi repetido utilizando água do rio no lugar de água desionizada.

Posteriormente as soluções foram transferidas para matrazes de vidro de 25 mL e foram colocadas num agitador orbital a 25ºC e velocidade de rotação de 100 rpm durante 67 horas.

3.7 – Estudo da fotodegradação

De forma a estudar a fotodegradação do pesticida as soluções preparadas foram colocadas numa câmara de irradiação onde foram sujeitas a radiação UV/Vis durante 75 dias para a terbutilazina e 53 dias para o pirimetanil a uma distância de 35 cm das lâmpadas.

De forma a verificar a evolução do pesticida ao longo do tempo, foram recolhidas amostras das soluções e estás foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

4 – Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos ao longo do trabalho, para os dois pesticidas em estudo.

4.1 – Caracterização da água do rio

Está caracterização consistiu na determinação de alguns parâmetros físicos e de alguns parâmetros químicos. Na tabela 6 encontram-se os valores obtidos na caracterização da água do rio.

Tabela 11: Valores obtidos para os parâmetros caracterizados da água do rio.

Parâmetro	Unidades	Valor Obtido
Condutividade	µS/cm	108,3
Sólidos totais	mg/L	91,83
Carbono inorgânico	mg/L	3,745
Carbono total	mg/L	6,435
Azoto total	mg/L	1,870
pH		6,42

O conhecimento destes parâmetros é importante para uma melhor compreensão do estudo, visto que podem influenciar o comportamento do pesticida na água.

Alguns estudos sugerem que quanto maior for o teor de matéria orgânica e também quanto maior for o teor de sais presentes na água o processo de degradação é acelerado. Para a água utilizada neste estudo os valores obtidos para estes parâmetros não foram muito elevados.

O pH medido encontra-se muito próximo da neutralidade, assim não se espera que este influencie o processo de degradação.

Nos capítulos seguintes do presente trabalho será feita uma comparação entre os resultados obtidos com água desionizada e os resultados obtidos utilizando água do rio, pretendendo-se assim compreender o comportamento numa amostra real de água do rio.

4.2 – Estudo da fotodegradação do herbicida terbutilazina em água desionizada e em água do rio

De seguida serão apresentados todos os resultados obtidos por análise em HPLC referentes a terbutilazina. A utilização deste método deve-se a sua elevada sensibilidade para a para determinar pequenas variações na concentração do analito em estudo e a capacidade de diferenciar entre o pesticida inicial e os seus produtos metabólicos.

4.2.1 – Curva de calibração

O início do estudo da fotodegradação deu-se com a construção de uma curva de calibração para a terbutilazina, onde a área dos picos obtidos por HPLC eram colocadas em função da concentração dos padrões. A curva obtida encontra-se na Figura 6,sendo posteriormente utilizada na determinação da concentração de terbutilazina durante o estudo da fotodegradação.

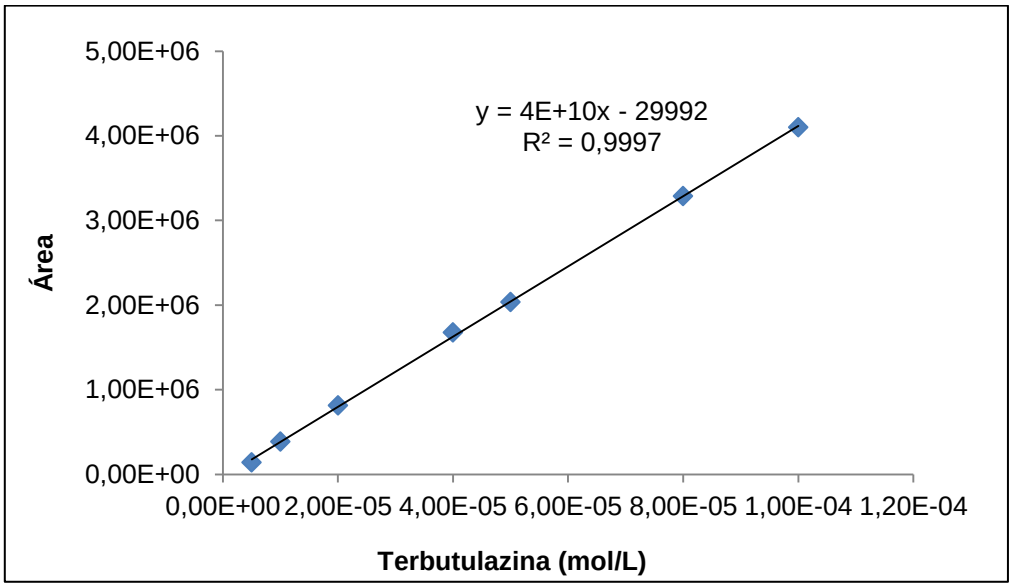


Figura 6: Representação gráfica da Área vs Concentração, para valores de terbutilazina entre $5{,}00 \times 10^{-6}$ e $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol/L.

Na Figura 7 encontra-se representado os cromatogramas obtidos para a curva de calibração da terbutilazina, onde se verifica a clara diminuição da intensidade dos picos com a diminuição da concentração de terbutilazina.

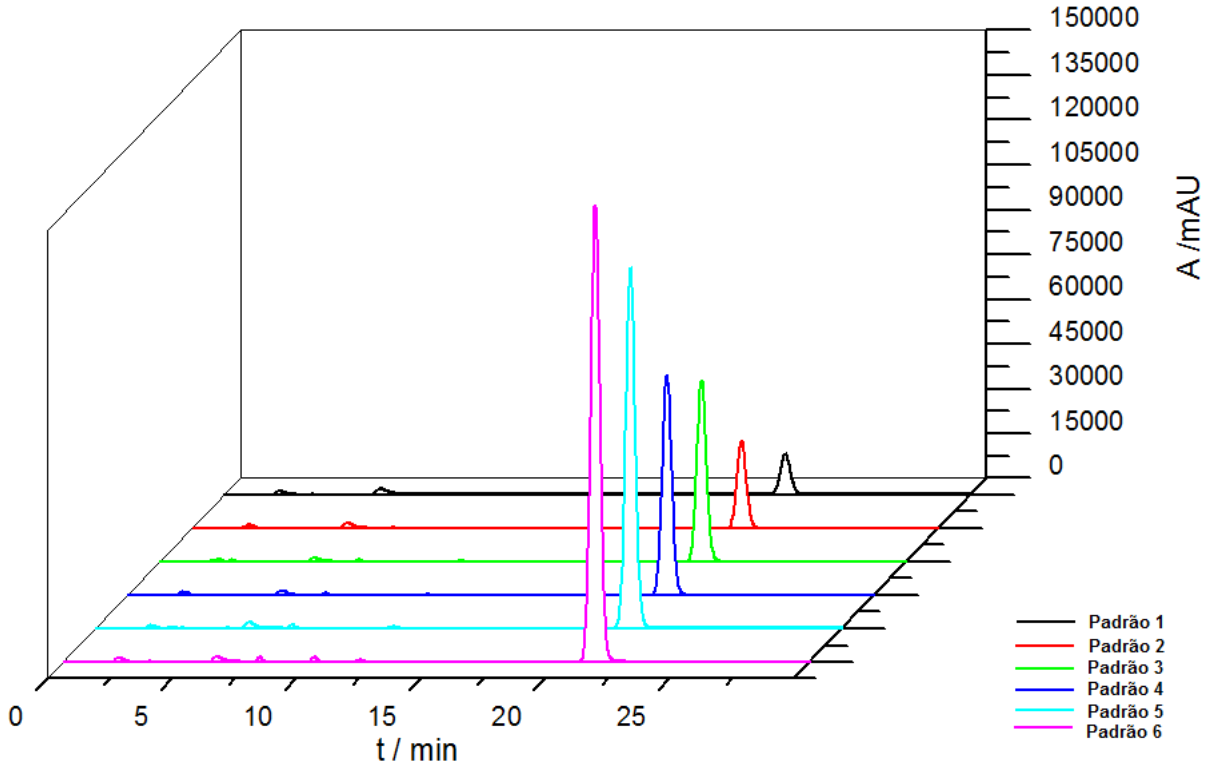


Figura 7: Cromatogramas referentes aos padrões de calibração da terbutilazina.

Foi ainda possível verificar através da figura que a terbutilazina apresentava um tempo de retenção na coluna utilizada de cerca de 23 minutos.

4.2.1 – Fotodegradação da terbutilazina

Neste estudo foram utilizadas duas matrizes para a preparação das soluções, a primeira consistiu em água desionizada e a segunda em água do rio Leça. O trabalho experimental foi iniciado pela recolha de amostras de todas as soluções de terbutilazina preparadas, de forma a conhecer as condições iniciais das soluções. De seguida as mesmas soluções foram colocadas na camara de irradiação.

Relativamente ao aspeto apresentado pelas soluções inicialmente ambas soluções apresentavam um aspeto translucido, no entanto com o decorrer do tralhado as soluções preparadas com água do rio passaram a apresentar alguma opacidade. Na Figura.. pode-se ver a diferença entre as soluções de água do rio e de água desionizada.

Figura 8: Soluções de terbutilazina à direita em água desionizada e à esquerda em água do rio.

Inicialmente foram feitas análises as soluções com intervalos de tempo curtos, no entanto não se tendo constatado a ocorrência de degradação as analises passaram a ser realizadas com maior intervalo de tempo.

De seguida serão discutidos os resultados obtidos para a água desionizada e para a água do rio.

4.2.1.1 – Fotodegradação da terbutilazina em água desionizada

Na Tabela 12 encontram-se os resultados obtidos para as soluções de controlo e sem adição de ciclodextrina.

Tabela 12: Resultados experimentais obtidos para as soluções de terbutilazina de controlo e de 0 mM de HP-β-CD.

	Controlo		AD 0 mM HP-β-CD	
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (μmol/L)**	**Área**	**Conc (μmo/L)**
0,0	197077	11,35	206756	11,84
3,2	196294	11,31	-	-
5,2	-	-	208291	11,91
7,0	185355	10,77	200230	11,51
10,0	187313	10,87	-	-
13,0	190294	11,01	205811	11,79
19,1	190595	11,03	201711	11,59
26,0	195821	11,29	203226	11,66
31,0	189837	10,99	199985	11,50
40,0	192311	11,12	200124	11,51
49,0	-	-	200234	11,51
56,0	186220	10,81	205489	11,79
61,0	-	-	205811	11,59
74,9	187277	10,86	201711	11,66

Através dos dados da Tabela 12 foram criadas representações da evolução da percentagem de terbutilazina em solução ao longo do tempo, esta representação encontra-se nas Figuras 9 e 10.

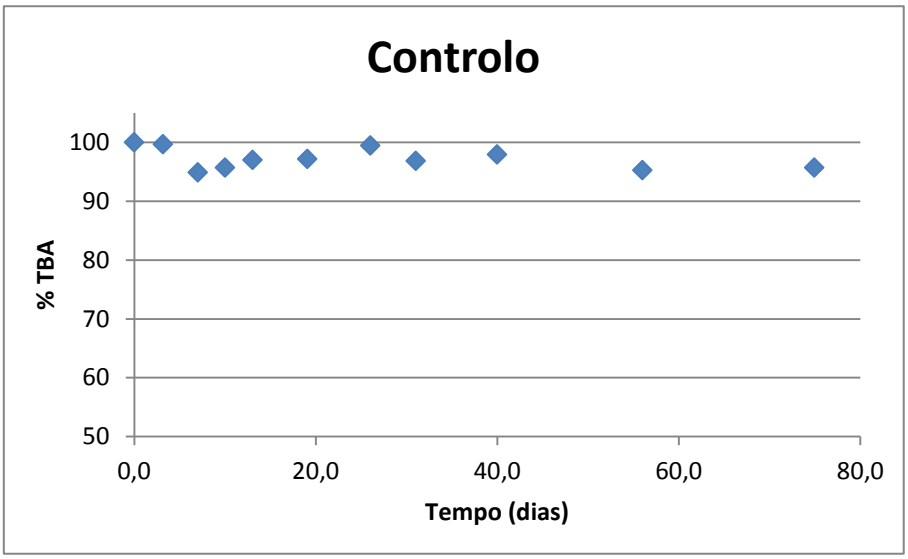


Figura 9: Percentagem de terbutilazina em função do tempo para a solução de controlo.

Para a solução de controlo verificou-se que ao fim de 75 dias de irradiação o pesticida tinha sido degradado no entanto está degradação ocorreu de forma muito lenta visto ao fim deste período de tempo existir ainda em solução 98% de terbutilazina.

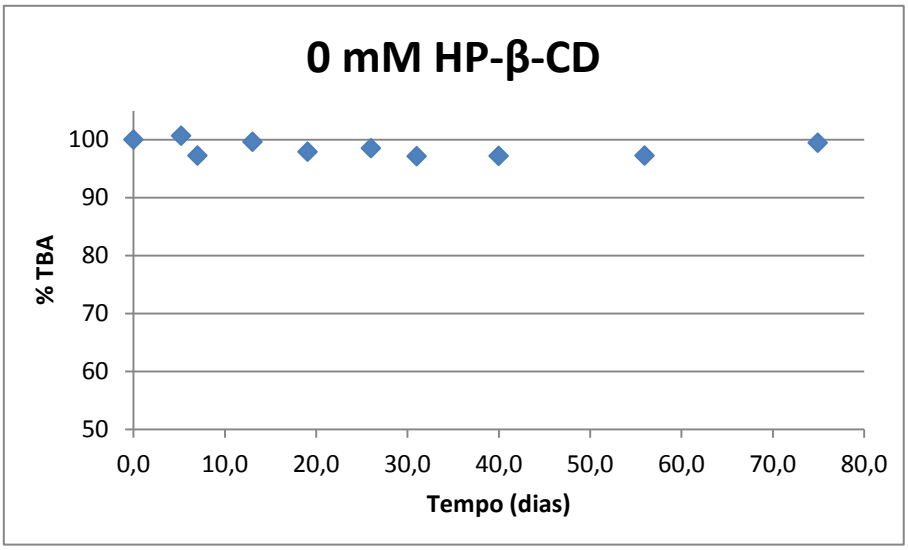


Figura 10: Percentagem de terbutilazina em função do tempo para a solução sem adição de ciclodextrina.

Para a solução de 0 mM de HP-β-CD verificou-se que também ocorria uma degradação lenta do pesticida, visto ao fim de 75 dias de irradiação ainda existir em solução 98% da terbutilazina inicial.

Seguidamente na Tabela 13 encontram-se os resultados obtidos para as soluções de 17,5 e 35 mM de HP-β-CD.

Tabela 13: Resultados obtidos para as soluções de água desionizada com 17,5 e 35 mM de ciclodextrina.

	AD 17,5 mM HP-β-CD		AD 35 mM HP-β-CD	
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**Área**	**Conc (µmol/L)**
0,0	210883	12,04	208649	11,93
3,2	208989	11,95	209183	11,96
5,2	210053	12,00	-	-
7,0	208483	11,92	-	-
10,0	211792	12,09	210564	12,03
13,0	-	-	212902	12,14
19,1	212587	12,13	209307	11,96
26,0	210468	12,02	209081	11,95
31,0	209853	11,99	210215	12,01
40,0	208913	11,95	209827	11,99
56,0	212587	12,13	202618	11,63
61,0	-	-	211826	12,09
74,9	209835	11,99	207156	11,86

Através dos resultados representados nesta tabela foram criadas representações da evolução da quantidade de terbutilazina em solução ao longo do tempo, estas representações encontram-se nas Figuras 11 e 12.

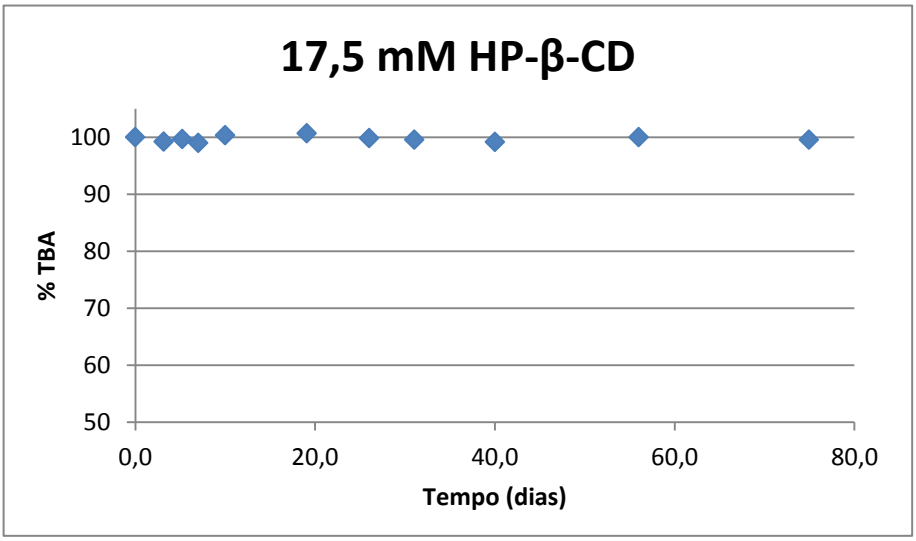


Figura 11: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de água desionizada com 17,5 mM de ciclodextrina

Através da Figura 11 constata-se que para a solução contendo 17,5 mM de HP-β-CD não houve degradação do pesticida.

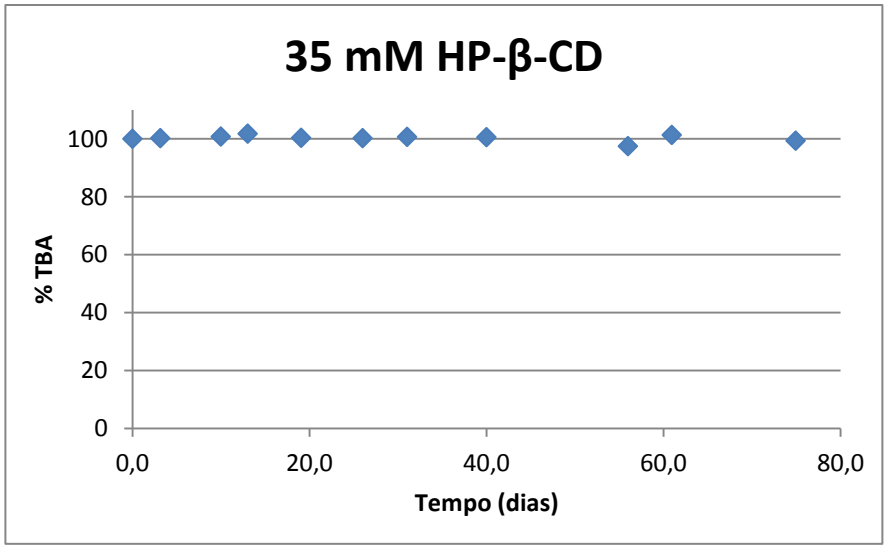


Figura 12: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de água desionizada com 35 mM de ciclodextrina.

Na Figura 12 verifica-se que também a solução contendo 35 mM de HP-β-CD não houve degradação do pesticida.

Visto os resultados obtidos não permitirem tirar uma conclusão sobre o processo de fotodegradação da terbutilazina e a influência do encapsulamento deste pesticida com

ciclodextrinas optou-se pela adição de substâncias que promovessem a degradação do pesticida.

Através de uma pesquisa verificou-se que substancias utilizadas em processos avançados de oxidação poderiam ser adicionadas para promover a degradação do pesticida. Desta pesquisa surgiram como opções o peroxido de hidrogénio e a acetona e também a respetiva quantidade de cada um a ser adicionada. Na Tabela 14 encontram-se os volumes de peroxido de hidrogénio e acetona adicionados.

Tabela 14: Volumes de acetona e peróxido de hidrogénio adicionados às soluções de terbutilazina com água desionizada.

Solução	Acetona (% v/v)		Peroxido de Hidrogénio (µL)
	1ª Adição	2ª Adição	
Controlo	-	-	3,245
0 mM HP-β-CD	1	10	-
17,5 mM HP-β-CD	1	10	-
35 mM HP-β-CD	-	-	3,245

Na Tabela 15 encontram-se os resultados obtidos para as soluções nas quais foi adicionado peroxido de hidrogénio.

Tabela 15: Valores obtidos para as soluções de controlo e 35 mM de ciclodextrina com peroxido de hidrogénio.

	Controlo		35 mM HP-β-CD	
Tempo (dias)	Área	Conc (µmol/L)	Área	Conc (µmol/L)
0	187277	10,86	207156	11,86
1	189014	10,95	209873	11,99
6	185230	10,76	211693	12,08

Nas Figuras 13 e 14 encontram-se representados os resultados obtidos para as soluções nas quais foi adicionado peroxido de hidrogénio.

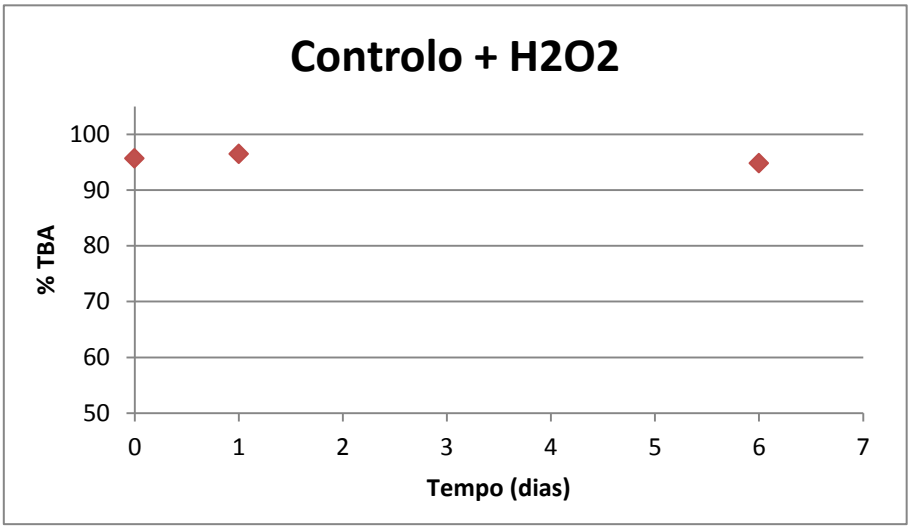


Figura 13:Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de controlo de água desionizada mais peróxido de hidrogénio.

Verificou-se que após a adição de peroxido de hidrogénio na solução de controlo não houve um aumento significativo da degradação do pesticida.

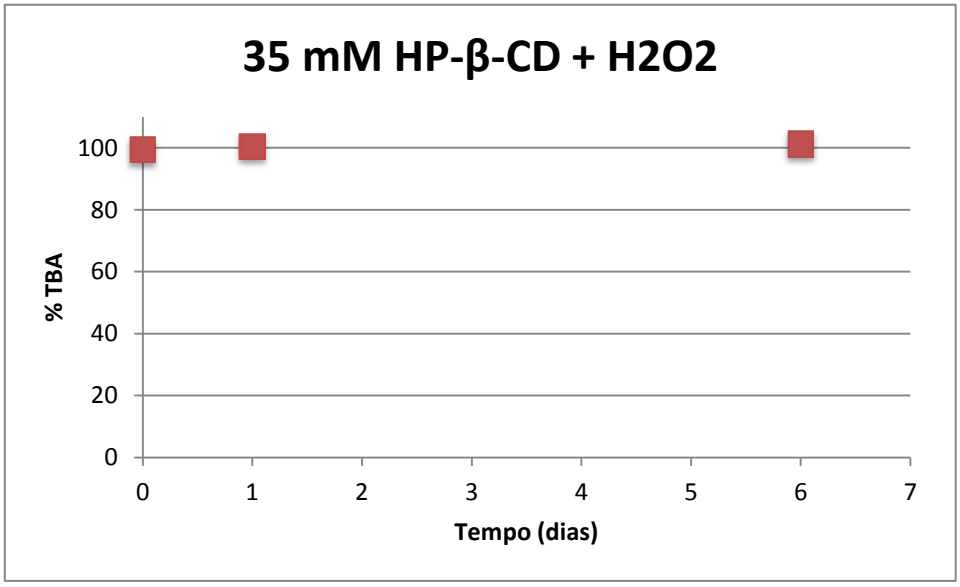


Figura 14: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de controlo de água desionizada mais peróxido de hidrogénio.

Também nesta solução a adição de peroxido de hidrogénio não proporcionou nenhuma alteração na velocidade de degradação do pesticida, devido a este facto não foram realizadas mais análises a estas soluções.

Relativamente as soluções nas quais foi adicionada acetona os resultados obtidos encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16: Valores obtidos para as soluções se ciclodextrina e com 17,5 mM de ciclodextrina mais acetona.

Tempo (dias)	0 mM HP-β-CD +acetona		17,5 mM HP-β-CD + acetona	
	Área	Conc (µmol/L)	Área	Conc (µmol/L)
0	205489	11,77	209835	11,99
1	201742	11,59	207740	11,89
6	198152	11,41	206860	11,84
16	179476	10,47	189048	10,95
24	175550	10,28	186902	10,84
31	169801	9,99	182236	10,61

Na Figura 15 encontra-se representada a variação da percentagem de terbutilazina em solução em função do tempo para a solução sem adição de ciclodextrina.

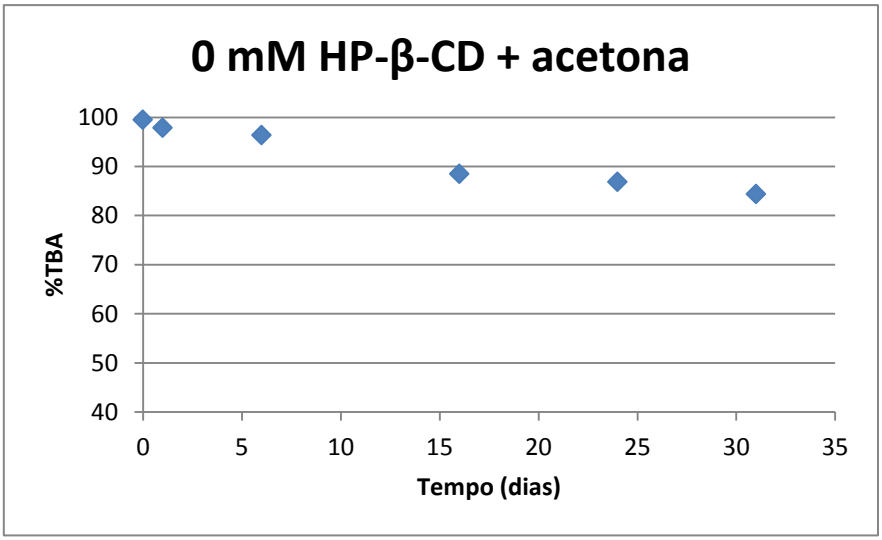


Figura 15: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de água desionizada sem ciclodextrina mais acetona.

Constatou-se que com a adição inicial de 1% de acetona (% v/v) a degradação do pesticida tornou-se mais rápida do que a verificada anteriormente, no entanto ainda assim lenta, de forma a aumentar a velocidade de degradação do pesticida optou-se pela adição de mais acetona.

Após está adição verificou-se como era pretendido um aumento na velocidade de degradação do pesticida tornando-se possível estimar a ordem da reação de degradação e a constante cinética. Na Figura 16 encontra-se o ajuste realizado para a determinação destes fatores.

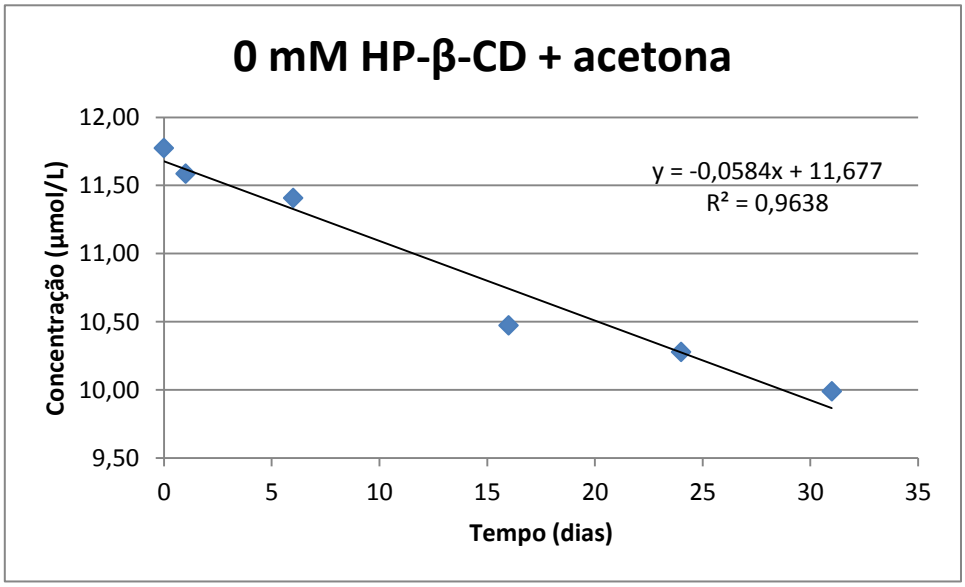


Figura 16: Concentração de terbutilazina em função do tempo para a solução sem ciclodextrina mais acetona.

Verificou-se que a reação de degradação é de ordem 0 e a constante cinética apresenta um valor de 0,0584 µmol.L^{-1}.$dias^{-1}$.

Na Figura 17 encontra-se a variação da percentagem de terbutilazina em solução em função do tempo para a solução de 17,5 mM de HP-β-CD com acetona.

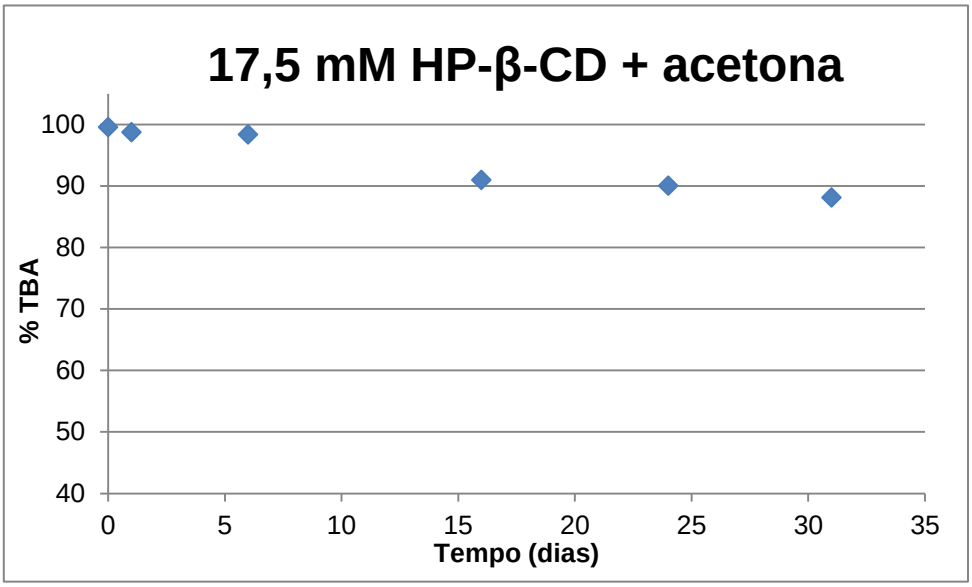


Figura 17: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de 17,5 mM de ciclodextrina mais acetona.

Tal como para a solução sem adição de ciclodextrina também nesta notou-se após a adição de 1% de acetona um aumento na velocidade de degradação do pesticida e procedeu-se também a adição de mais acetona, tendo novamente ocorrido um aumento na velocidade de degradação. Procedeu-se então a determinação da ordem de reação e constante cinética, na Figura 18 encontra-se o ajuste obtido.

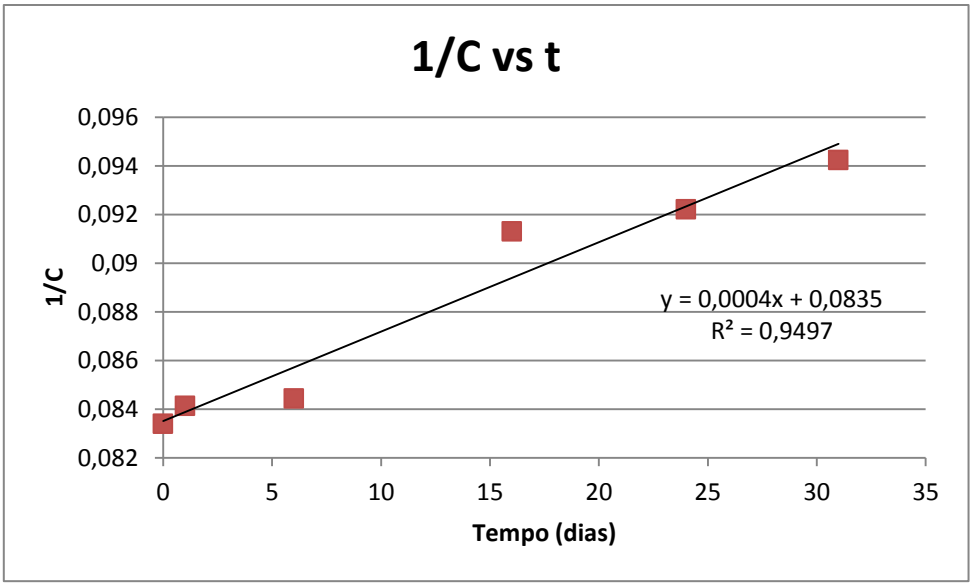


Figura 18: Inverso da concentração em função do tempo para a solução de 17,5 mM de ciclodextrina mais acetona.

Constatou-se que a reação de degradação era de 2ª ordem com uma constante cinética de 367,39 L.µmol^{-1}.dia^{-1}.

Relativamente a influência da ciclodextrina a diferença obtida entre as soluções com e sem ciclodextrina é mínima não permitindo tirar uma conclusão satisfatória.

4.2.1.2 – Fotodegradação da terbutilazina em água do rio

Na Tabela 17 encontram-se os resultados obtidos para as soluções de controlo e sem ciclodextrinas preparadas com água do rio.

Tabela 17: Valores obtidos para as soluções de terbutilazina de controlo e sem ciclodextrina preparadas com água do rio.

	Controlo		AR 0 mM HP-β-CD	
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**Área**	**Conc (µmol/L)**
0,0	202151	11,61	209040	11,95
3,2	203503	11,67	-	-
5,2	-	-	205696	11,78
7,0	193677	11,18	207591	11,88
10,0	195805	11,29	205405	11,77
13,0	196963	11,35	206080	11,80
19,1	199206	11,46	206395	11,82
26,0	195382	11,27	204074	11,70
31,0	196450	11,32	202136	11,61
40,0	198076	11,40	201484	11,57
49,0	-	-	203414	11,67
56,0	197303	11,36	204573	11,73
61,0	-	-	201792	11,59
74,9	198589	11,43	202293	11,61

Na Figura 19 encontra-se representada a evolução da percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de controlo.

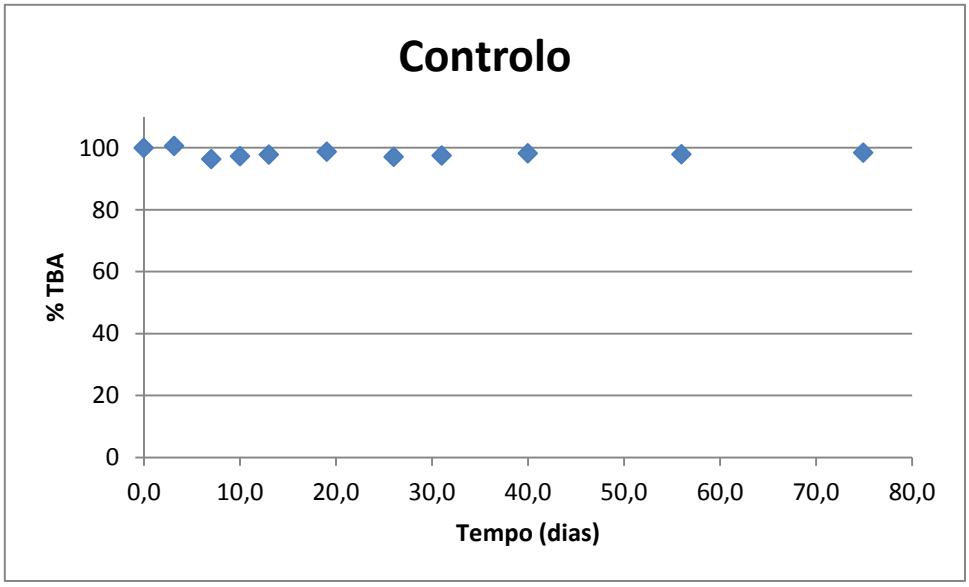


Figura 19: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução de controlo de água do rio.

Através da Figura 19 é possível ver que o pesticida sofreu uma degradação muito lenta visto ao fim de 75 dias de ainda existir em solução 98% da terbutilazina inicial. Está degradação mais lenta era esperada visto a solução encontrar-se protegida de qualquer fonte de radiação, devido a pouca degradação não foi possível determinar a ordem de reação de degradação e a constante cinética.

Na Figura 20 é possível ver a variação da percentagem de terbutilazina em solução ao longo do tempo para a solução sem adição de ciclodextrina.

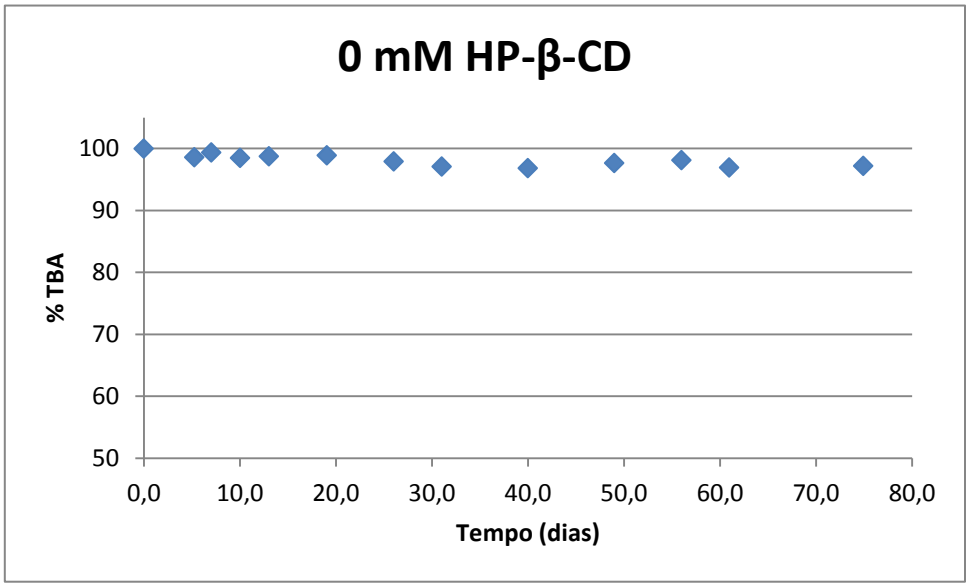


Figura 20: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução sem ciclodextrina em água do rio.

Verificou-se que ao fim de 75 dias de irradiação ainda existia em solução 97% da terbutilazina inicial, o que leva a concluir que a degradação do pesticida dá-se de forma muito lenta não permitindo com os dados obtidos determinar a ordem de reação e a constante cinética.

Na Tabela 18 encontram-se os resultados obtidos para as soluções de 17,5 e 35 mM de HP-β-CD preparadas com água do rio.

Tabela 18: Valores obtidos para as soluções de 17,5 e 35 mM de ciclodextrina em água do rio.

	AR 17,5 mM HP-β-CD		AR 35 mM HP-β-CD	
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**Área**	**Conc (µmol/L)**
0,0	211516	12,08	213293	12,16
3,2	217500	12,37	-	-
5,2	-	-	205259	11,76
7,0	204874	11,74	205373	11,77
10,0	208071	11,90	207911	11,90
13,0	214291	12,21	209808	11,99
19,1	204018	11,70	207833	11,89
26,0	207105	11,85	207918	11,90
31,0	207970	11,90	209544	11,98
40,0	206972	11,85	-	-
49,0	-	-	210090	12,00
56,0	205353	11,77	207325	11,87
61,0	206228	11,81	205148	11,76
74,9	206818	11,84	208341	11,92

Na Figura 21 encontra-se representada a variação da percentagem de terbutilazina em solução ao longo do tempo para a solução de 17,5 mM.

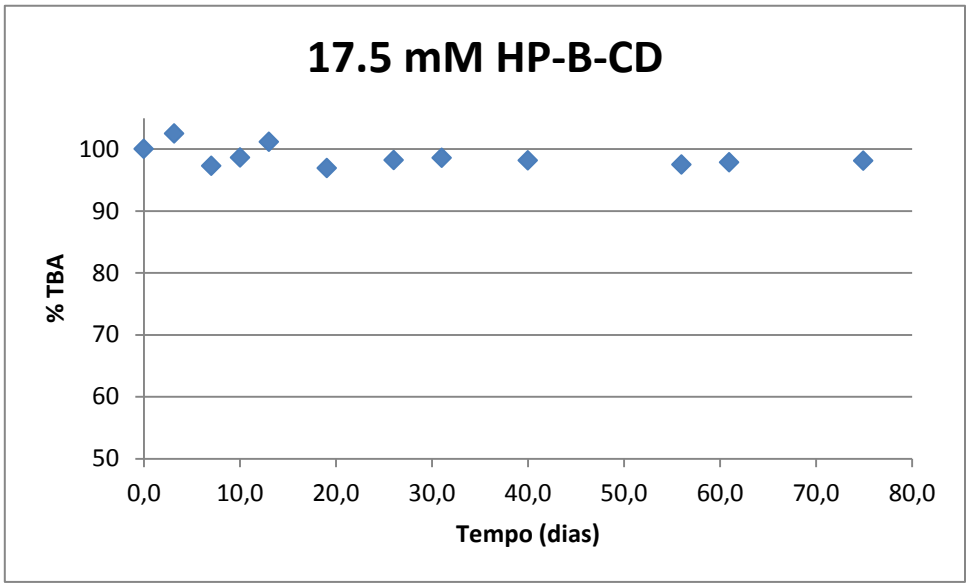


Figura 21: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução com 17,5 mM de ciclodextrina em água do rio.

Através da Figura 21 é possível ver que houve degradação do pesticida, co entanto está de gradação ocorre lentamente visto ao fim de 75 dias ainda existir em solução 98% da terbutilazina inicial. Devido a está lenta degradação não foi possível determinar os parâmetros cinéticos.

Na figura – encontra-se representada a variação da percentagem de terbutilazina em função do tempo para a solução de 35 mM de HP-β-CD.

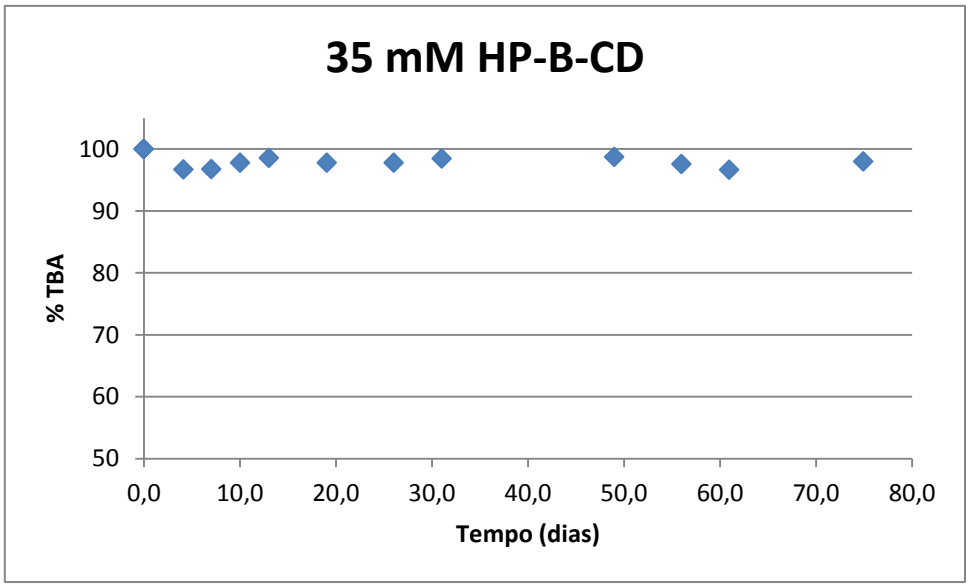


Figura 22: Percentagem de terbutilazina ao longo do tempo para a solução com 35 mM de ciclodextrina em água do rio.

Através da figura verifica-se que ocorreu degradação do pesticida, no entanto está degradação ocorre muito lentamente visto que ao fim de 75 dias de irradiação ainda existir em solução 98% da terbutilazina inicial. Devido a este facto não foi possível determinar os parâmetros cinéticos.

Relativamente a adição de ciclodextrina e a sua influência não foi possível tirara conclusões satisfatórias dado que o pesticida sofreu uma degradação muito lenta em todas as soluções, não permitindo realizar comparações e constatar algum comportamento específico. No entanto o encapsulamento com ciclodextrinas pode apresentar vantagens em outros âmbitos como a nível toxicológico ou a nível de tratamentos biológicos de águas.

4.3 – Estudo da fotodegradação do fungicida pirimetanil em água desionizada e em água do rio

De seguida serão expostos e analisados os resultados obtidos relativamente ao estudo da fotodegradação do pirimetanil.

4.3.1 – Curva de calibração do pirimetanil

A curva de calibração representada pela Figura 23 foi obtida através da análise por HPLC de diversos padrões de concentrações conhecidas e da determinação da área dos picos dos respetivos padrões. Está curva foi posteriormente utilizada na determinação da concentração de pirimetanil nas soluções ao longo do estudo.

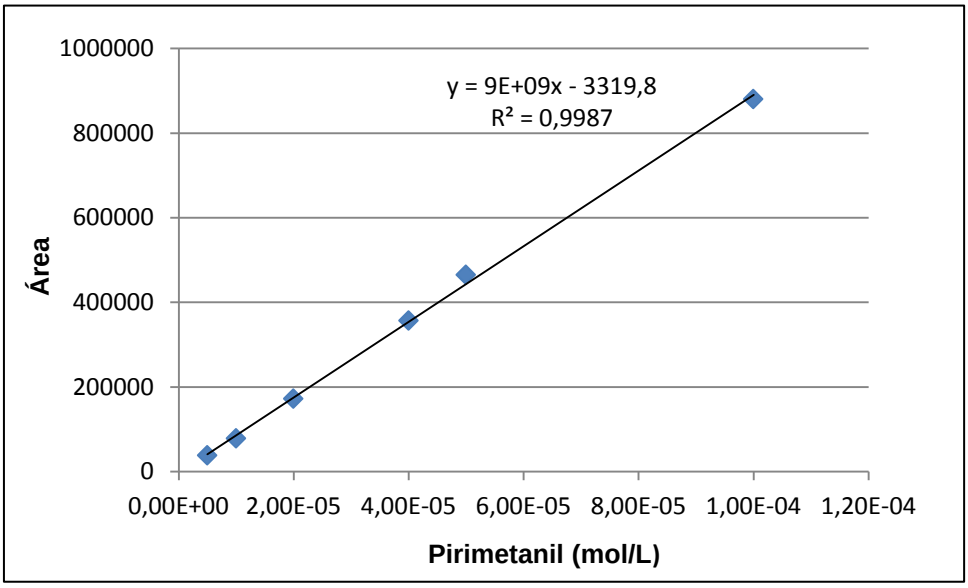


Figura 23: Curva de calibração do pirimetanil.

Nesta curva de calibração constatou-se também que os pontos obtidos davam origem a uma reta e o coeficiente de correlação obtido, embora menor que o anteriormente obtido, muito próximo de 1.

Na Figura 24 encontram-se os cromatogramas obtidos para a curva de calibração do pirimetanil.

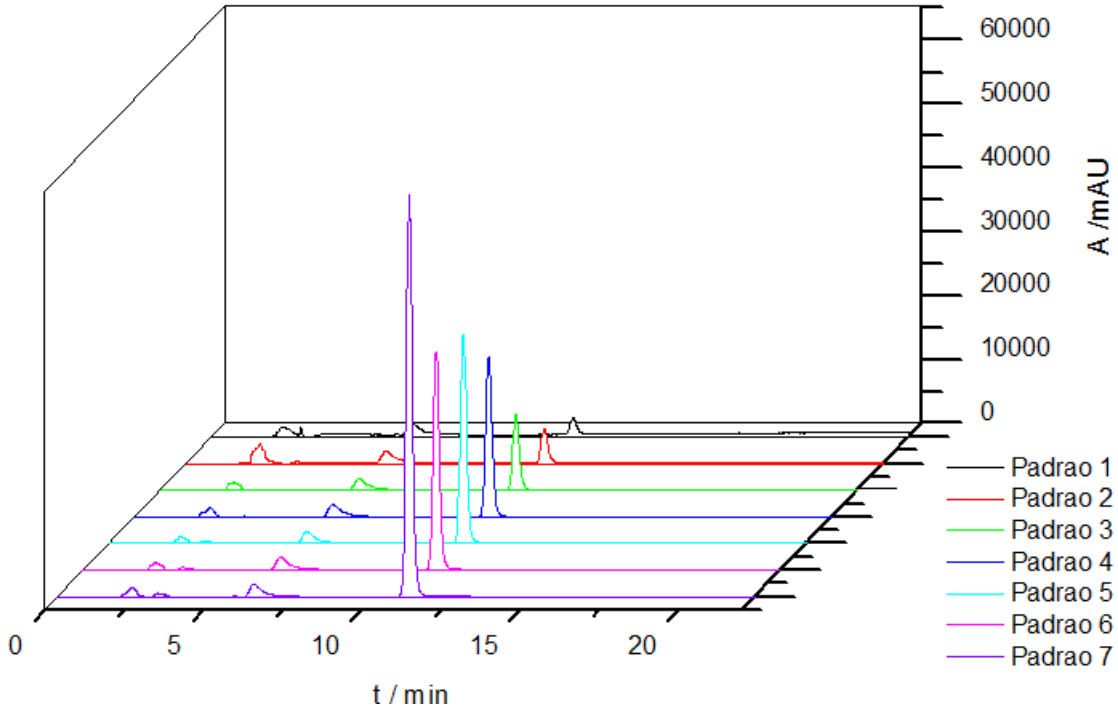


Figura 24: Cromatogramas dos padrões de calibração do pirimetanil.

Verifica-se como espera do que com a diminuição da concentração do pesticida ocorre uma diminuição da intensidade do pico. É ainda possível ver que nas condições de análise utilizadas o pirimetanil apresenta um tempo de retenção de cerca de 13 minutos.

4.3.2 – Fotodegradação do pirimetanil

Também para este estudo foram preparadas soluções com água desionizada e soluções com água do rio. Inicialmente foram recolhidas amostras das soluções de forma a conhecer as suas condições de partida. Com o início do estudo da fotodegradação a recolha de amostras inicialmente foi feita com um menor intervalo de tempo, tendo-se posteriormente aumentado este intervalo de tempo.

Na Figura 25 pode ser constatado o aspeto que as soluções de água desionizada e de água do rio apresentavam.

Figura 25: Soluções de pirimetanil à esquerda de água do rio e à direita de água desionizada.

Relativamente ao aspeto apresentado pelas soluções verificou-se que às soluções preparadas com água desionizada apresentavam um aspeto translucido, já as soluções preparadas com água do rio apresentavam uma opacidade.

4.3.2.1 – Fotodegradação do pirimetanil em água desionizada

Na Tabela 19 encontram-se os valores obtidos das áreas dos picos, para todas as soluções, preparadas com água desionizada.

Tabela 19: Resultados experimentais obtidos para a solução de controlo de pirimetanil preparada com água desionizada.

Controlo			
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**% PYR**
0,0	209656	47,33	100,0
2,0	210736	47,57	100,5
4,0	207396	46,83	98,9
7,0	206211	46,56	98,4
10,0	210101	47,43	100,2
14,0	213116	48,10	101,6
18,0	209103	47,21	99,7
21,0	211674	47,78	100,9
28,0	208181	47,00	99,3
38,1	212182	47,89	101,2
46,0	207542	46,86	99,0
53	208883	47,16	99,6

Através dos dados da Tabela 19 foi construído um gráfico que demonstra a variação do pirimetanil com o tempo.

Na Figura 26 encontra-se representada a percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução de controlo.

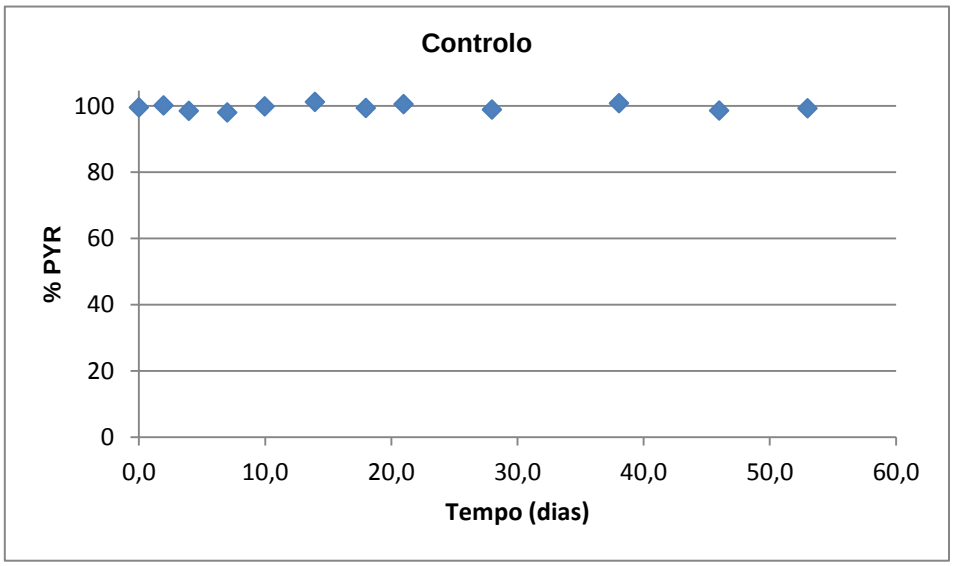


Figura 26: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução de água desionizada de controlo.

Por análise da figura constata-se que o pesticida em solução não sofreu degradação, o que era esperado visto a solução encontrar-se protegida de qualquer fonte de radiação.

Na tabela 20 encontram-se os resultados obtidos para a solução preparada com água desionizada e sem a adição de ciclodextrina.

Tabela 20: Resultados obtidos para a solução de água desionizada sem adição de ciclodextrina.

AD 0 mM HP-β-CD			
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**%**
0,0	201348	45,48	100,0
2,0	196011	44,30	97,4
4,0	198589	44,87	98,7
7,0	197988	44,74	98,4
10,0	195584	44,20	97,2
14,0	191179	43,22	95,0
21,0	192059	43,42	95,5
28,0	189840	42,92	94,4
32,0	189940	42,95	94,4
38,1	183262	41,46	91,2
46	183865	41,60	91,5
53	180963	40,95	90,0

Na Figura 27 encontra-se a representação gráfica da percentagem de pirimetanil em função do tempo para a solução preparada com água desionizada e sem ciclodextrina.

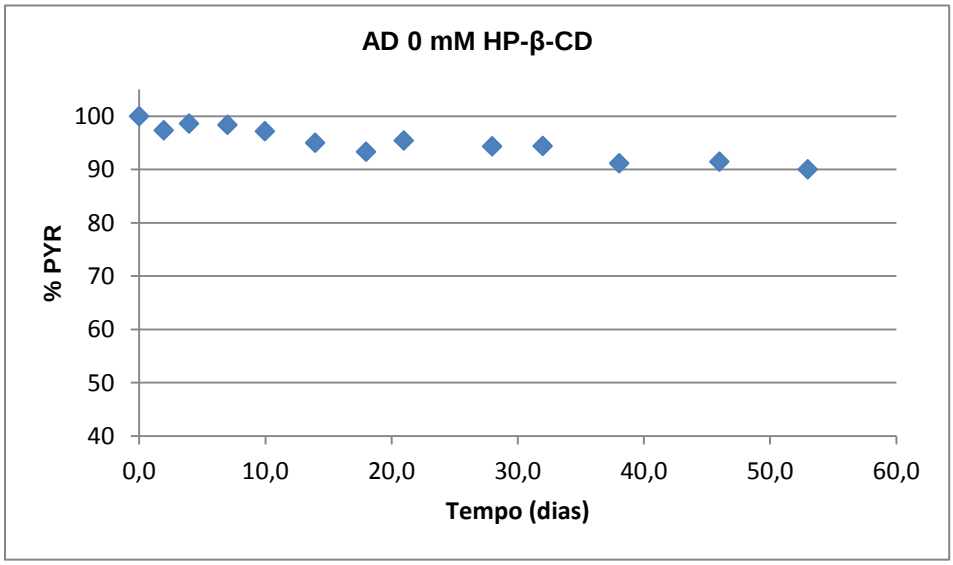


Figura 27: Percentagem de pirimetanil na solução de água destilada sem adição de ciclodextrina

Através da figura verifica-se que ao longo do tempo existe diminuição da percentagem de pirimetanil em solução. Na Figura 28 encontra-se os cromatogramas obtidos para a solução de água desionizada sem ciclodextrina.

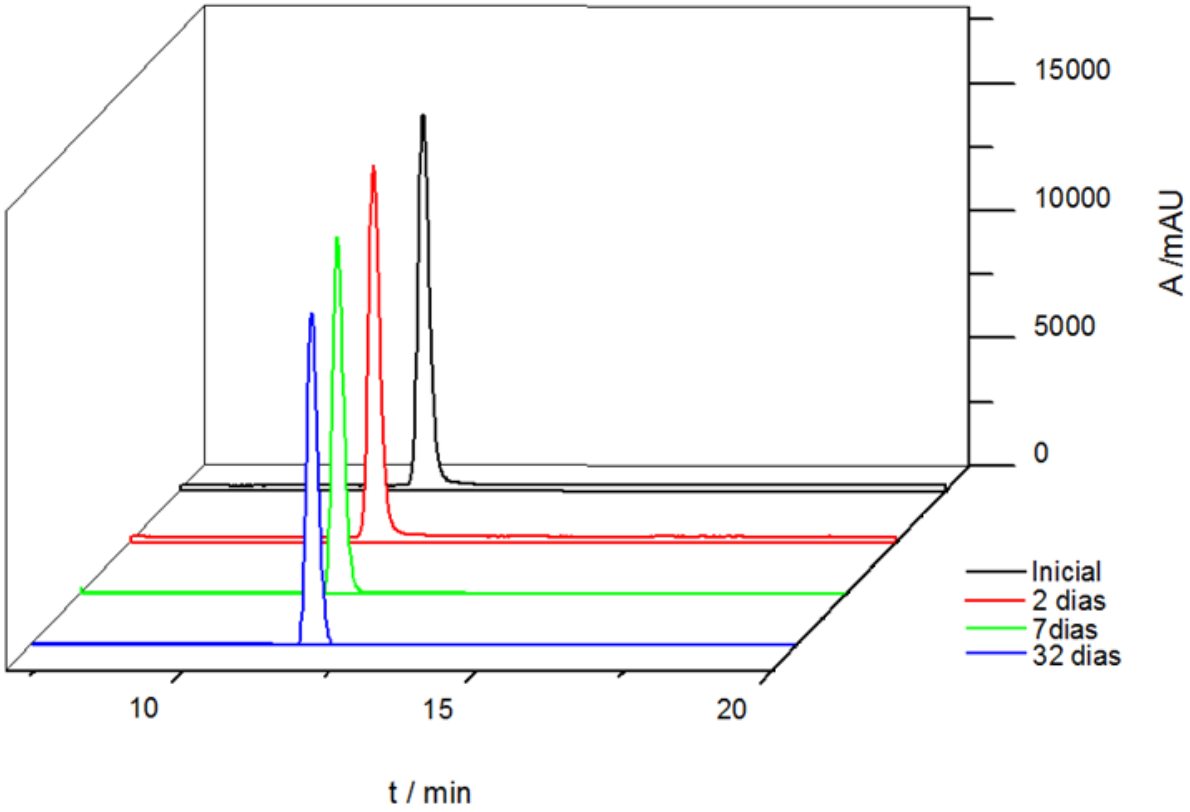


Figura 28: Exemplo de cromatogramas obtidos para a solução de água desionizada sem adição de ciclodextrina.

Pela análise dos cromatogramas obtidos confirmou-se a degradação do pirimetanil, dado que o pico referente ao pirimetanil diminui ao longo do tempo. Também nos cromatogramas nos minutos iniciais surgem picos que são referentes a fase móvel utilizada e a algumas impurezas presentes na ciclodextrina.

Como ocorre degradação do pesticida é possível determinar a ordem da reação de degradação e a constante cinética. Na Figura 29 encontra-se representado o ajuste que apresenta os melhores resultados.

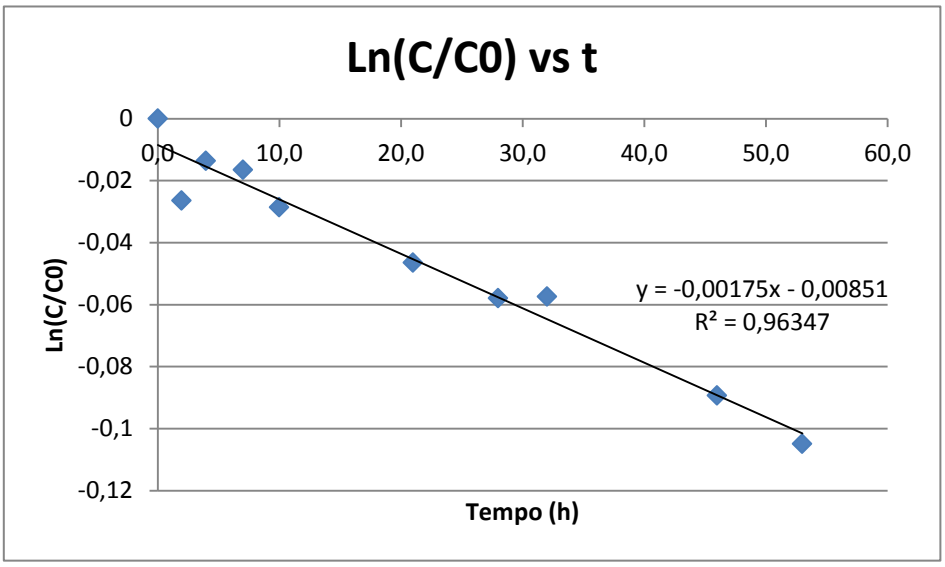


Figura 29: Ajuste realizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação do pirimetanil em água desionizada som ciclodextrina.

Verificou-se que a reação de degradação é de 1ª ordem e a constante cinética apresenta um valor de 0,0018 dias^{-1}.

De seguida na Tabela 21 são apresentados os resultados obtidos para a solução de água desionizada com 30 mM de ciclodextrina.

Tabela 21: Resultados obtidos para a solução de pirimetanil em água desionizada com 30 mM de ciclodextrina.

AD 30 mM HP-β-CD			
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**%**
0,0	212060	47,86	100,0
2,0	213583	48,20	100,7
4,0	212461	47,95	100,2
7,0	216886	48,93	102,2
10,0	212606	47,98	100,3
14,0	214852	48,48	101,3
18,0	211226	47,68	99,6
21,0	213486	48,18	100,7
28,0	215074	48,53	101,4
38,1	209306	47,25	98,7
46,0	208099	46,98	98,2
53	204669	46,22	96,6

No caso da solução preparada com água desionizada e 30 mM de HP-β-CD verifica-se que tal como na solução de controlo não houve diminuição do teor de pirimetanil ao longo do tempo, na Figura 30 pode-se ver como variou a percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para está solução.

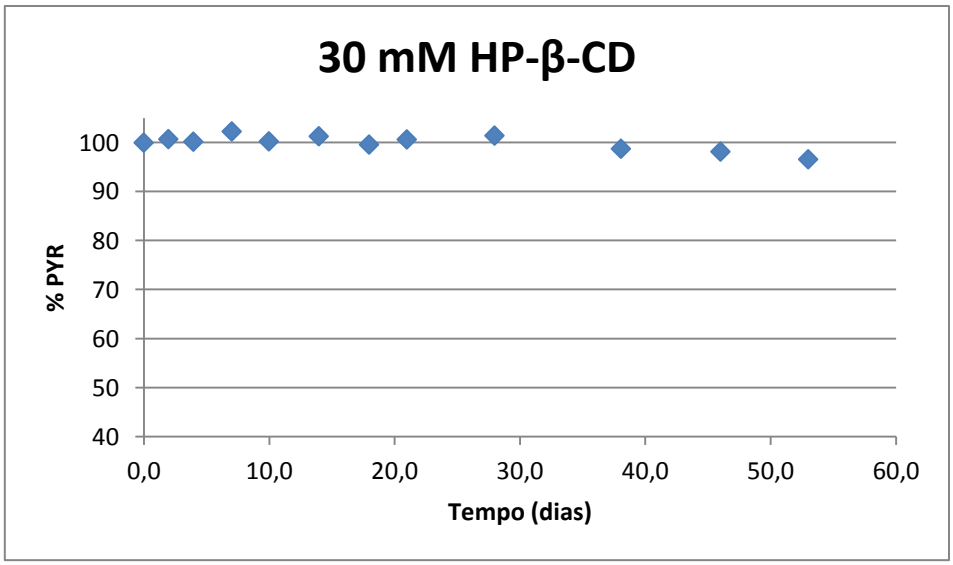


Figura 30: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução preparada com água destilada e 30 mM de HP-β-CD.

Através da figura constata-se que só após 38 dias de irradiação é que o pesticida começou a degradar, devido a esta lenta degradação não foi possível determinar os parâmetros cinéticos.

Considerando os dados obtidos para estás soluções pode-se concluir que o encapsulamento do pesticida com HP-β-CD em água desionizada promove uma fotodegradação mais lenta do pesticida

4.3.2.2 – Fotodegradação do pirimetanil em água do rio

Relativamente as soluções preparadas com água do rio na Tabela 20 encontram-se os resultados obtidos para a solução de água do rio sem ciclodextrina.

Tabela 22: Resultados obtidos experimentalmente para a solução de pirimetanil em água do rio sem ciclodextrina.

AR 0 mM HP-β-CD			
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**%**
0	199547	45,08	100,0
2,0	202223	45,68	101,3
4,0	184014	41,63	92,3
7,0	192334	43,48	96,4
10,0	186763	42,24	93,7
14,0	184382	41,71	92,5
18,0	171369	38,82	86,1
21,0	175208	39,67	88,0
28,0	169083	38,31	85,0
32,0	163346	37,04	82,2
38,1	160537	36,41	80,8
46,0	152231	34,57	76,7
53,0	139263	31,69	70,3

Na Figura 31 encontra-se a variação da percentagem de pirimetanil para a solução de água do rio sem a adição de ciclodextrina.

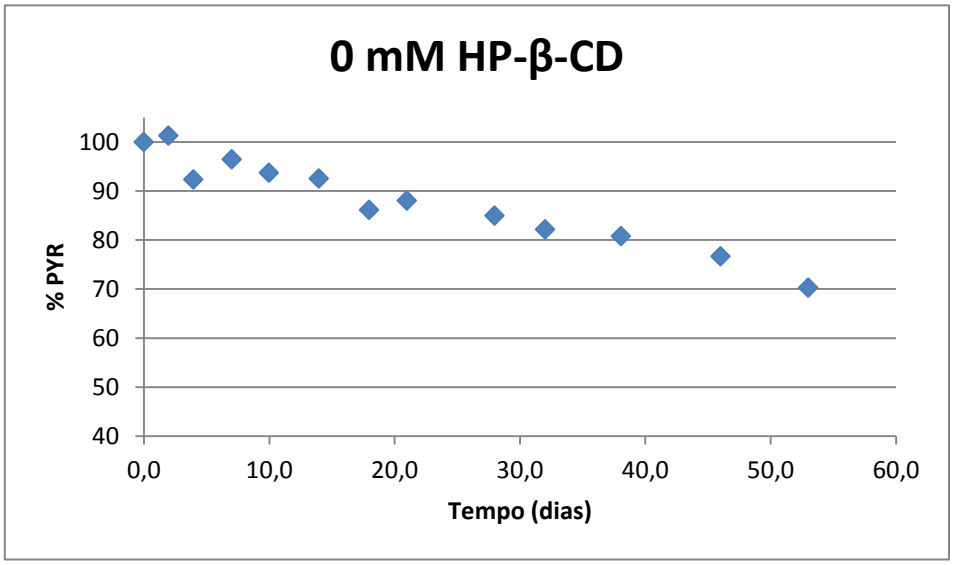


Figura 31: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução sem ciclodextrina com água do rio.

Através da figura é possível constatar que houve degradação do pirimetanil ao longo do tempo. Está degradação também pode ser constatada através dos cromatograma representados na Figura 32.

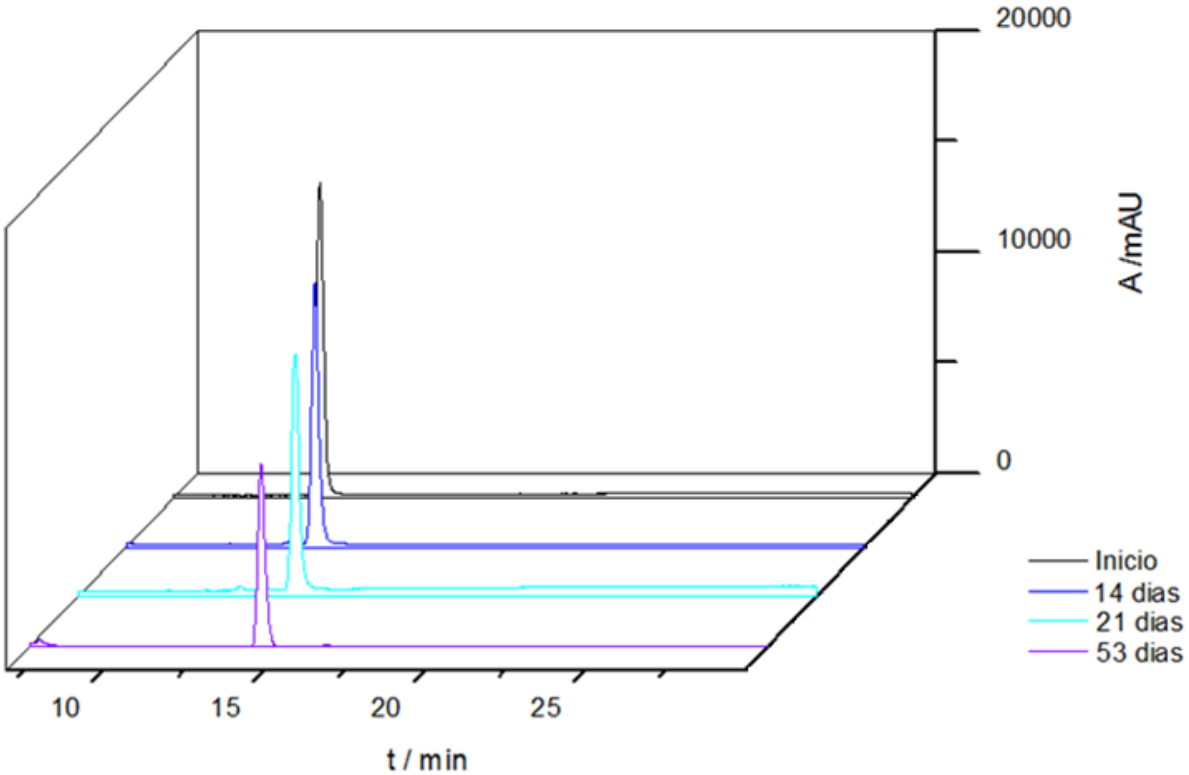


Figura 32: Cromatogramas obtidos para a solução de água do rio sem a adição de ciclodextrina.

Verifica-se que com o passar do tempo existe uma diminuição dos picos que representam o pirimetanil. Nos minutos iniciais do cromatograma verifica-se a existência de um pico de grande intensidade com o mesmo tempo de retenção que os picos relativos a fase móvel, este pico deve-se a elementos presentes na água do rio que são detetados pela análise em HPLC visto aparecerem nas soluções preparadas com água do rio.

Visto que existe claramente degradação do pesticida é possível ser determinada a ordem da reação de degradação e a respetiva constante cinética. Na Figura 33 encontra-se o gráfico construído para a determinação destes parâmetros.

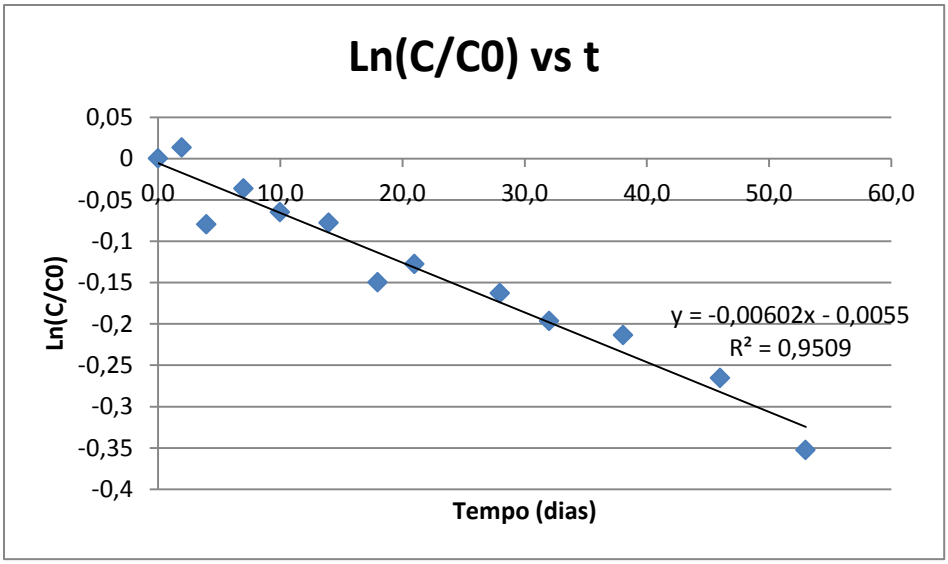


Figura 33: Ajuste realizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação de pirimetanil na solução de água do rio sem ciclodextrina.

Para a solução de água do rio sem a adição de ciclodextrina constatou-se que a reação de degradação era de 1ª ordem com uma constante cinética de 0,0060 $dias^{-1}$.

Na Tabela 23 encontram-se os resultados obtidos para a solução de ciclodextrina em água do rio com ciclodextrina.

Tabela 23: Resultados obtidos para a solução de pirimetanil em água do rio com 30 mM de ciclodextrina.

AR 30 mM HP-β-CD			
Tempo (dias)	**Área**	**Conc (µmol/L)**	**%**
0,0	212060	47,86	100,0
2,0	209447	47,28	98,8
7,0	210594	47,54	99,3
10,0	210548	47,53	99,3
14,0	210410	47,50	99,2
18,0	207628	46,88	97,9
21,0	204238	46,12	96,4
28,0	206221	46,56	97,3
32,0	202999	45,85	95,8
46	201507	45,52	95,1
53	196456	44,39	92,8

Para a solução preparada com água do rio e 30 mM de HP-β-CD na Figura 34 encontra-se representada a variação da percentagem em função do tempo.

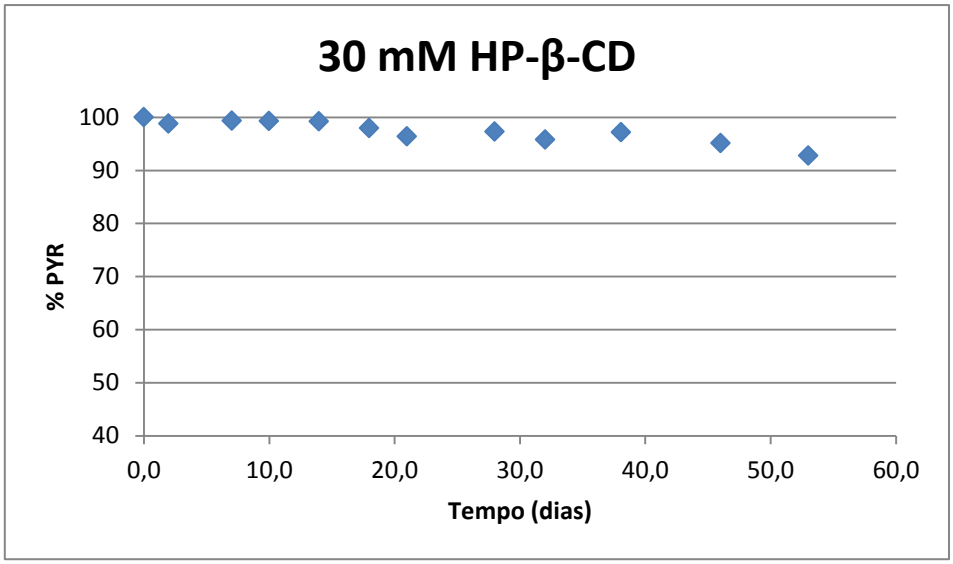


Figura 34: Percentagem de pirimetanil ao longo do tempo para a solução de água do rio com 30 mM de ciclodextrina.

Através da figura é possível ver que existe uma diminuição do pirimetanil em solução, no entanto está diminuição dá-se de forma muito mais relativamente a solução preparada também com água do rio mas sem a presença de ciclodextrina. Na Figura 35 encontram-se os cromatogramas obtidos para está solução ao longo do trabalho.

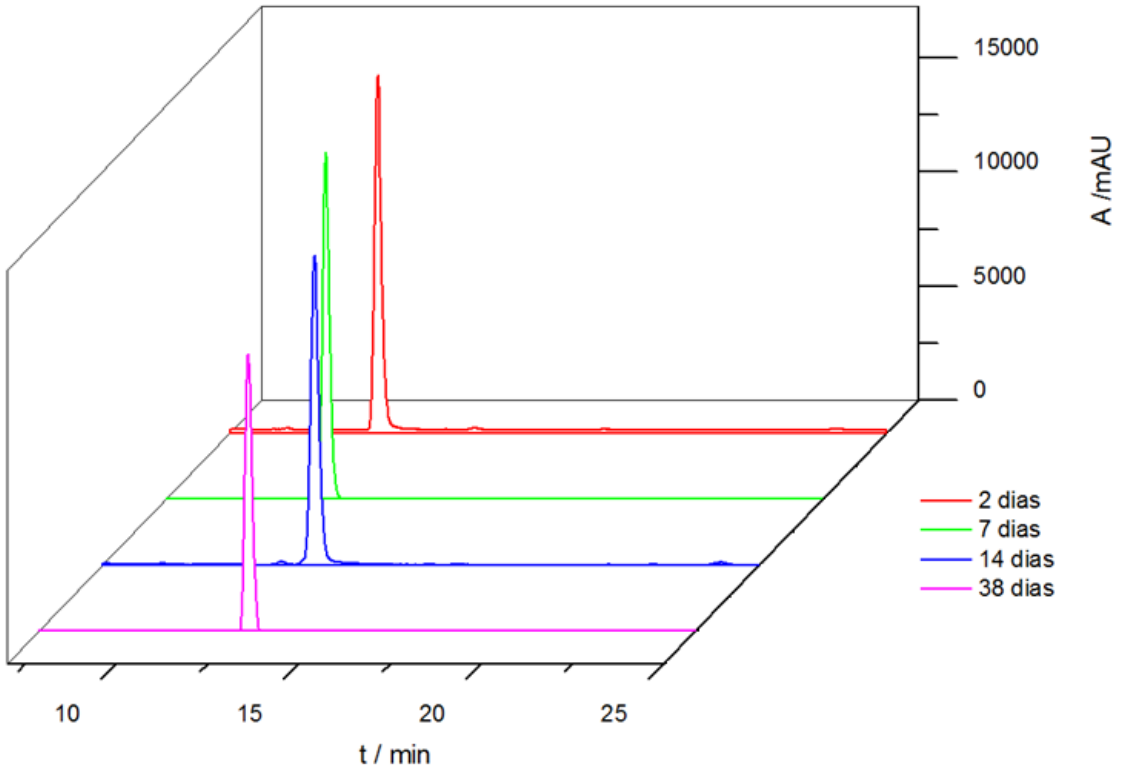


Figura 35: Cromatogramas obtidos para a solução de água do rio com30 mM de ciclodextrina.

Também através dos cromatogramas é possível constatar que houve diminuição de pirimetanil em solução ao longo do tempo. Como já tinha sido referido para a solução de água do rio sem ciclodextrina, também nos cromatograma desta solução apresentavam nos minutos iniciais o aparecimento de um pico de grande intensidade, este pico deve-se novamente a utilização de água do rio que contem substâncias que são detetadas durante a análise por HPLC.

Visto que houve degradação do pesticida foi possível determinar a ordem da reação de degradação e a respetiva constante cinética, na Figura 36 encontra-se o ajuste que melhor descreve a cinética desta reação.

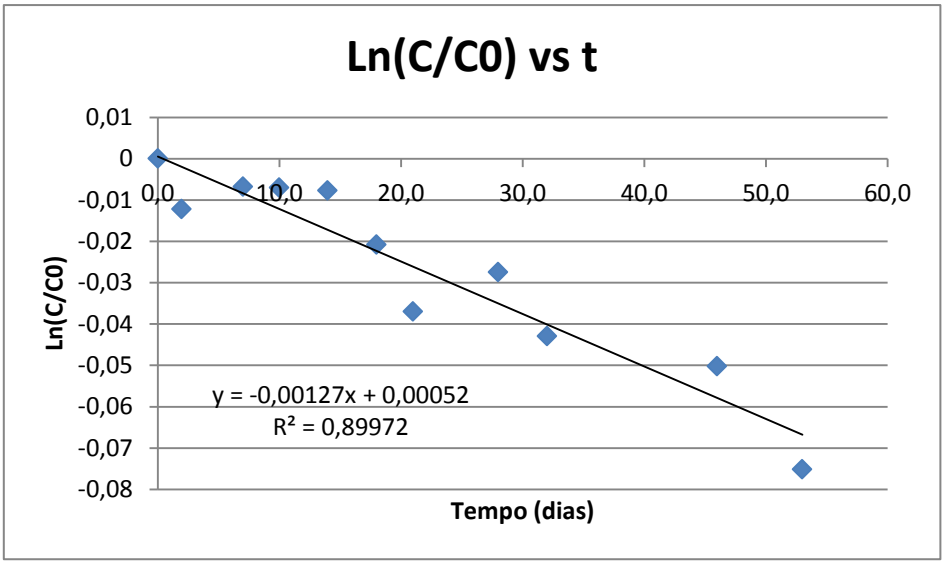


Figura 36: Ajuste realizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação do pirimetanil na solução de água do rio com 30 mM de ciclodextrina.

Constatou-se que os resultados obtidos ajustavam-se melhor a uma cinética de 1ª ordem com uma constante cinética de 0,0013 dia^{-1}.

Tendo-se verificado que nesta solução a degradação do pesticida dá-se de forma mais lenta seria necessário um período mais longo de tempo para determinar os parâmetros desejados com mais exatidão.

De seguida na Tabela 24 encontram-se sintetizados os resultados obtidos para o pirimetanil.

Tabela 24: Síntese dos resultados obtidos para o estudo da fotodegradação do pirimetanil.

Solução	% PYR final em solução	Ordem cinética	Constante cinética	Coeficiente de correlação
AD CT	100,0	-	-	-
AD 0 mM HP-β-CD	90,0	1ª Ordem	0,0018 $dias^{-1}$	0,9634
AD 30 mM HP-β-CD	96,6	-	-	-
AR 0 mM HP-β-CD	70,3	1ªOrdem	0,0060 $dias^{-1}$	0,9509
AR 30 mM HP-β-CD	92,8	1ª Ordem	0,0013 $dias^{-1}$	0,8997

Através dos resultados obtidos verificou-se que o encapsulamento do pirimetanil com a ciclodextrina leva a que haja uma degradação mais lenta do pesticida, visto que as soluções

contendo ciclodextrina apresentarem ainda em solução uma quantidade superior de pirimetanil do que as soluções sem ciclodextrina. Também constatou-se que as soluções preparadas com água do rio apresentavam uma maior degradação do que as preparadas com água desionizada, está diferença deve-se possivelmente a presença de matéria orgânica que promove a degradação do pesticida.

5- Conclusão

A agricultura é uma atividade de grande importância para a sobrevivência do ser humano, assim a aplicação de substâncias para proteção das culturas é quase tão antiga como a prática da agricultura. Os pesticidas são o meio de proteção mais utilizado consistindo na aplicação de substâncias químicas naturais ou de síntese nas culturas. Existem diversos tipos de pesticidas e por isso existem também diversos tipos de classificação destes pesticidas, embora as classificações mais frequentemente utilizadas são a por organismo alvo e a por classe química.

No entanto apresar de serem francamente utilizados na agricultura a sua aplicação deve ser regulamentada devido ao perigo inerente à sua utilização. A aplicação dos pesticidas é geralmente feita em quantidades superiores às necessárias de forma a compensar as perdas por volatilização, lixiviação, arrastamento e decomposição. Este tipo de aplicação e os fenómenos que a provocam levam à contaminação de solos e águas por parte dos pesticidas, pelo que a utilização de técnicas de remediação ambiental têm grande relevância. Existem diversas técnicas disponíveis e a escolha da técnica a ser utilizada depende do meio contaminado, do contaminante, da eficiência de remoção desejada e do custo do processo.

Apesar de existirem métodos de remediação para os problemas causados pela aplicação dos pesticidas deve-se trabalhar de forma a evitar que haja contaminação de solos e águas devido a utilização dos pesticidas.

Neste trabalho procedeu-se ao estudo da fotodegradação de dois pesticidas o herbicida terbutilazina e o fungicida pirimetanil e a influência do seu encapsulamento com 2-hidroxipropil-β- ciclodextrina na fotodegradação em água desionizada e água do rio.

Para a terbutilazina verificou-se que ao fim de 75 dias de irradiação as soluções preparadas com água do rio apresentavam entre 98% de terbutilazina em solução e as soluções preparadas com água desionizada apresentavam também 98% de terbutilazina em solução. Estes resultados permitiram concluir que a fotodegradação da terbutilazina, nas condições aplicadas, é desprezável ou dá-se de forma muito lenta quer na forma livre quer na forma encapsulada. Dada a baixa fotodegradação observada optou-se pela adição de peróxido de hidrogénio às soluções de controlo e 35 mM de HP-β-CD e acetona às soluções de 0 mM e 17,5 mM de HP-β-CD, para tentar promover a degradação do pesticida. Verificou-se que principalmente para as soluções onde foi adicionada acetona houve um aumento da

velocidade de degradação no entanto esta ainda ocorria de forma lenta e muito semelhante quer para o pesticida livre quer para o encapsulado.

Quanto ao estudo da fotodegradação do pirimetanil verificou-se que ao fim de 4 dias de irradiação as soluções de pesticida livre apresentavam já alguma degradação do pesticida. Ao fim de 53 dias de irradiação a solução de pesticida livre em água desionizada apresentava em solução 90% do pesticida inicial e a de água do rio apresentava 70% do pesticida inicial. Para as soluções de pesticida encapsulado verificou-se que ao fim de 53 dias de irradiação a solução de água desionizada apresentava 97% de pirimetanil e a solução de água do rio 93% de pirimetanil.

Relativamente à cinética verificou-se que o pirimetanil livre segue uma cinética de 1ª ordem tanto em água desionizada como em água do rio. Verificou-se também que em água do rio o pirimetanil se degrada mais rapidamente, sendo que após 53 dias de irradiação a percentagem em água desionizada era de 90% e em água do rio de 70,3%, isto possivelmente será devido à matéria orgânica presente na água do rio, que promove o processo de degradação.

Obteve-se uma constante cinética a água desionizada e para a água do rio de 0,0018 $dias^{-1}$ e 0,0060 $dias^{-1}$ respetivamente.

Observou-se que que comparando as soluções de pirimetanil livre e encapsulado quer em água desionizada quer em água do rio, o pesticida encapsulado é mais estável e por isso o seu processo de fotodegradação é muito mais lento.

A cinética de degradação para o pesticida encapsulado em água do rio segue também uma cinética de 1ª ordem com constante de valor 0,0013 $dias^{-1}$. Relativamente a solução de pesticida com 30 mM de ciclodextrina em água desionizada ainda não se verificou qualquer tipo de alteração na área do pico, o que significa que ainda não se iniciou a fotodegradação.

A partir destes resultados pode-se concluir que o encapsulamento do pirimetanil com 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina é vantajoso visto diminuir as perdas por degradação e o risco de contaminação ambiental.

Como sugestão para trabalhos futuros seria adequado prosseguir os estudos efetuados alterando condições do estudo como a temperatura e o pH. Poderiam ser ainda realizados estudos de toxicidade dos pesticidas livres e encapsulados de forma a determinar se neste campo o encapsulamento apresenta vantagens.

Também seria de interesse estudar a influência do encapsulamento dos pesticidas nos processos de tratamentos biológicos de águas, dado que estudos realizados com ciclodextrinas revelam um aumento do processo de biodegradação na presença de ciclodextrina. [22]

Especificamente para a terbutilazina poderia ainda ser utilizado dióxido de titânio como substância promotora da fotodegradação.

Bibliografia

[1] Simões, J. S. (2005). *Utilização de Produtos Fitofarmacêuticos na Agricultura.* Porto: SPI - Sociedade Portuguesa de Inovação .

[2] Araujo, D. d. (2011). *Ánalise dos Resultados dos Planos de Controlo de Resíduos de Pesticidas em Produtos de Origem Vegetal: Anos 2007-2009.* Lisboa. Tese de Mestrado em Tecnologia e Segurança AlimentarFaculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.

[3] U S Environmental Protection Agency. (s.d.). Obtido em 28 de Fevereiro de 2013, de http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm

[4] Levine, M. J. (2007). *Pesticides: A Toxic Time Bomb in Our Midst.* Greenwood Publishing Group.

[5] Decreto-Lei 173/05 de 21 de Outubro

[6] Decreto-Lei 187/2006 de 19 de Setembro

[7] Maqueda, C., Partal, P., Villaverde, J., & Perez-Rodriguez, J. L. (2009). Characterization of sepiolite-gle-based formulations for controlled release of pesticides. *Applied Clay Science*.

[8] *International Union of Pure and Applied Chemistry*. (s.d.). Obtido em 25 de Fevereiro de 2013, de http://www.iupac.org/

[9] Rathore, H. S. (2012). *Pesticides: Evaluation of Environmental Pollution.*

[10] Lányi, K., & Dinya, Z. (2003). Photodegradation study of some triazine-type herbicides. *Microchemical Journal*.

[11] Mansour, M., Feicht, E. A., Behechti, A., & Scheunert, I. (1997). Experimental Approaches to Studying the Photostability of Selected Pesticides in Water and Soil. *Chemosphere*.

[12] Navarro, S., Vela, N., Giménez, M. J., & Navarro, G. (2004). Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment*.

[13] LeBaron, H., McFarland, J., & Burnside, O. (2008). *The Triazine Herbicides - 50 Years Revolutionizing Agriculture .* Elsevier.

[14] Canle, L. M., Fernández, M. I., & Santaballa, J. A. (2004). Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides. *Journal of Physical Organic Chemistry* .

[15] Krieger, R. (2001). *Handbook of Pesticide Toxicology .* Academic Press.

[16] http://www.sigmaaldrich.com

[17] http://www.efsa.europa.eu/

[18] Fogler, H. S. (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering.* 3º Edition; Prentice-Hall India .

[19] Saltão, R., & Veiga, F. (2001). Ciclodextrinas em novos sistemas terapêuticos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*.

[20] Barreto, L. C., & Cunha-Filho, M. S. (2008). Ciclodextrina: Importante excipiente farmacêutico funcional. *Latin American Journal of Pharmacy* .

[21] Kazakevich, Yuri, Lobrutto, Rosario. (2007). HPLC for Pharmaceutical Scientists.Wiley

[22] Vale, Eliana. (2008). Encapsulamento de monómeros de lenhina pela β-ciclodextrina: Estudo químico e de biodegradação. Tese de Mestrado em Engenharia Química Ramo Tecnologias de Proteção Ambiental. Instituto Superior de Engenharia do Porto

Anexos

Anexo A – Cálculos para a preparação das soluções.

De seguida são apresentados os dados utilizados e os cálculos efetuados para a preparação das soluções utilizadas durante o trabalho.

Padrões de calibração TBA

$V_{sol.mãe\ TBA} = 5mL$

$C_{sol.mãe\ TBA} = 2 \times 10^{-3} mol/dm^3$

$M_{TBA} = 229{,}71\ g/mol$

$C_{sol.\ mãe\ TBA} = \frac{n}{V} \Leftrightarrow 2 \times 10^{-3} = \frac{n}{5 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow n = 1{,}0 \times 10^{-5} mol$

$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 1{,}0 \times 10^{-5} = \frac{m}{229{,}71} \Leftrightarrow m = 0{,}00229\ g$

$m_{pesada} = 0{,}0023\ g$

Padrão	$V_{sol.\ mãe\ TBA}$ (µL)	C_{TBA} (mol/dm^3)	Área
1	12,5	5,00E-06	140600
2	25	1,00E-05	384784
3	50	2,00E-05	811965
4	100	4,00E-05	1675223
5	125	5,00E-05	2034458
6	200	8,00E-05	3286339
7	250	1,00E-04	4099451

Padrões de calibração PYR

$V_{sol.mãe\ TBA} = 5mL$

$C_{sol.mãe\ TBA} = 2 \times 10^{-3} mol/dm^3$

$M_{TBA} = 199{,}25\ g/mol$

$C_{sol.\ mãe\ TBA} = \frac{n}{V} \Leftrightarrow 2 \times 10^{-3} = \frac{n}{5 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow n = 1{,}0 \times 10^{-5} mol$

$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 1{,}0 \times 10^{-5} = \frac{m}{199{,}25} \Leftrightarrow m = 0{,}00199\ g$

$m_{pesada} = 0{,}0023\ g$

Padrão	$V_{sol.mãe\ PYR}$ (µL)	C_{PYR} (mol.dm^{-3})	Área
1	10,9	5,00E-06	38525
2	21,7	1,00E-05	78150
3	43,5	2,00E-05	172174
4	87,0	4,00E-05	356641
5	109	5,00E-05	464971
6	217	1,00E-04	879884

<u>Solução mãe de HP-β-CD</u>

$V = 100\ mL$

$C = 35\ mM$

$M_{HP-\beta-CD} = 1460\ g/mol$

$C = \frac{n}{V} \Leftrightarrow 35 \times 10^{-3} = \frac{n}{100 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow n = 3{,}5 \times 10^{-3} mol$

$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 3{,}5 \times 10^{-3} = \frac{m}{2214609{,}71} \Leftrightarrow m = 5{,}11\ g$

<u>Anexo B</u> – Caracterização da água proveniente do rio Leça