

# Fotocatálise solar para tratamento de águas de captação

Por

Catarina Bordalo Marques

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Paula Cristina Lima Varela Passarinho

Co-orientadora: Prof. Doutora Isabel Maria F. Ligeiro da Fonseca

Lisboa

2009

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica, realizada sob a orientação científica de Doutora Paula Cristina Lima Varela Passarinho, Investigadora Auxiliar do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI) e tendo a Doutora Isabel Maria F. Ligeiro da Fonseca, Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL), servido como elo de ligação entre o INETI e a FCT-UNL.

## *AGRADECIMENTOS*

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Director do Departamento de Energias Renováveis (DER), Doutor António Joyce, a possibilidade da realização do meu estágio nas instalações do departamento, bem como ao Director da Unidade de Biomassa (UB), Doutor Santino Di Berardino e à ex-Directora da UB, Doutora Fernanda Rosa.

Não poderia deixar de agradecer à Doutora Paula Passarinho, pela orientação, apoio e inúmeros conhecimentos que me transmitiu, assim como a disponibilidade que sempre demonstrou em me ajudar, pois só com a sua ajuda é que esta tese foi possível de realizar.

Gostaria de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento do projecto realizado no âmbito do desenvolvimento e validação de processos de tratamento de águas de abastecimento por combinação de fotocatalise de dióxido de titânio e filtração por membranas (PTDC/AMB/66024/2006).

Em seguida, gostaria de expressar o meu agradecimento à Eng.<sup>a</sup> Maria Helena Nogueira, Graça Conceição, Natércia Sousa e Paula Candeias por todas as ajudas prestadas quer no laboratório e nos equipamentos de análise, quer na lavagem do material e na biblioteca do DER.

Agradeço também a todos os estagiários e bolseiros da UB pela boa disposição e simpatia demonstradas, proporcionando uma óptima integração e bem-estar no INETI.

Ao Filipe Calixto pela ajuda e por ter sempre uma palavra amiga para confortar.

Ao Sr. António e D. Lénia, pais do Luís, por todo o apoio e força, bem como à Ana Neves pela boa disposição às horas do almoço.

À minha Mãe por todo o apoio e carinho que me deu durante esta fase.

Ao Luís, meu namorado, pelo amor, amizade, paciência e compreensão...obrigada por tudo.

Por último, gostaria de dedicar esta tese ao meu Pai que para mim será sempre o melhor Pai do Mundo.

## RESUMO

O problema da disponibilidade e qualidade da água é considerado frequentemente como a questão fundamental que dominará o século XXI. Os benefícios do custo de fornecer água potável, em termos do seu conteúdo químico e microbiano, são enormes quando comparados com os custos para a saúde humana associados com o fornecimento de água contaminada. Por esta razão, o objectivo deste trabalho consistiu em avaliar a eficiência da fotocatalise solar heterogénea na destruição de compostos tóxicos identificados como prioritários pela Directiva Quadro da Água (2000/60/CE), como o alacloro, a atrazina, o clorfenvinfos, o diurão, o isoproturão e o pentaclorofenol, e que existem em águas superficiais.

A fotocatalise heterogénea é um processo avançado de oxidação que usa o efeito da radiação ultravioleta potenciando-o com o auxílio de um catalisador, dióxido de titânio, para produzir radicais hidroxilo de elevado poder oxidante. Trata-se no entanto de um processo oneroso em termos energéticos, cuja factura pode ser reduzida utilizando a radiação solar, disponível a custo zero.

Os ensaios de fotocatalise foram realizados num protótipo de laboratório, construído de modo a simular a utilização de um sistema com um colector solar do tipo parabólico composto (CPC) e com um volume de tratamento de 3,6 L.

O primeiro passo foi assim a implementação e a optimização das técnicas analíticas necessárias à execução do trabalho, assim como a caracterização das propriedades de absorção dos pesticidas e da água de superfície a testar. Foi ainda necessário proceder à caracterização da radiação UV disponível no sistema.

Relativamente ao processo de fotodegradação, iniciou-se o estudo pela definição da quantidade de catalisador a usar, avaliando comparativamente o efeito da concentração de dióxido de titânio no processo de fotocatalise do pentaclorofenol. A concentração óptima de  $\text{TiO}_2$  estabelecida foi de 20 mg/L.

Realizaram-se então ensaios de degradação, fotolítica e fotocatalítica, de soluções aquosas contendo pesticidas em concentrações da ordem de 1 mg/L, dissolvidos em água *Millipore*, para determinação das velocidades de degradação. Estes testes permitiram confirmar a importância da presença de um catalisador, que potencia a transferência de energia da

radiação solar, e definir a reactividade dos compostos em estudo. Em todos os casos, o desaparecimento do pesticida por acção da fotocatalise ocorreu num período de tempo inferior a 20 min, enquanto sob a acção única da radiação solar se conseguiu apenas 27% de degradação em 2 h, à excepção do pentaclorofenol.

Finalmente, realizaram-se alguns testes com uma mistura dos seis pesticidas em concentrações de 1 mg/L de cada um, em presença de água *Millipore* e de água superficial. Dado o aumento na quantidade de compostos presente observou-se que o processo de desaparecimento demora mais tempo, não tendo sido possível remover todos os compostos da solução em 3 h.

## Palavras-chave

Fotólise, Dióxido de titânio, Fotocatalise solar, Pesticidas, Águas superficiais

# ABSTRACT

The problem of water availability and quality is often considered as the fundamental issue that will dominate the 21<sup>st</sup> century. The cost benefits of providing safe drinking water, in terms of its microbial and chemical content, are enormous compared with the human health costs associated with supplying contaminated water.

So, the main goal of this work was to evaluate the efficiency of solar heterogeneous photocatalysis for the destruction of compounds usually present in surface waters, and that are identified as hazardous in the European Water Framework Directive (2000/60/EC), such as alachlor, atrazine, chlorfenvinphos, diuron, isoproturon and pentachlorophenol.

Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidation process that relies on the effect of ultraviolet radiation associated to a catalyst, titanium dioxide, to produce hydroxyl radicals with high oxidation power. The need for irradiation makes the process expensive, but the use of solar radiation can decrease its cost.

The photocatalytic experiments were performed in a laboratory prototype, simulating a compound parabolic collector (CPC) system with a treatment volume of 3.6 L.

The first step was the implementation and optimization of the analytical techniques needed to accomplish such a task, as well as the characterization of pesticides and surface water absorption properties. It was also performed a quantification of the UV radiation available in the system.

Regarding the photodegradation studies, the first goal was to define the best catalyst concentration to use. Several experiments were then carried out with pentachlorophenol, at different titanium dioxide concentrations, allowing establishing an optimum concentration of 20 mg/L.

Then, some degradation assays (photolytic and photocatalytic) were performed to evaluate the effect over solutions containing 1 mg/L of pesticide. The results obtained confirmed the importance of the presence of a catalyst to increase solar radiation energy transfer, and allowed defining the compounds photoreactivity. In all cases, pesticides disappeared in less than 20 min, using photocatalysis, while, under photolysis, the degradation only reached 27% in 2 h, except for pentachlorophenol.

Finally, were carried out experiments with a mixture of the six pesticides (1 mg/L each) in laboratory and surface waters. The increase in the pesticide amount promoted a substantial increase in the photodegradation time and UV dose needed, having 3 h been insufficient to ensure complete removal.

## Keywords

Photolysis; Titanium dioxide; Solar Photocatalysis; Pesticides; Surface waters.

# ÍNDICE GERAL

RESUMO .....	4
Palavras-chave .....	5
ABSTRACT .....	6
Keywords .....	7
ÍNDICE GERAL .....	8
ÍNDICE DE FIGURAS .....	11
ÍNDICE DE TABELAS .....	16
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	20
INTRODUÇÃO AO TEMA .....	21
CAPÍTULO 1 REVISÃO DA LITERATURA .....	23
1.1 Águas de Captação .....	24
1.2 Pesticidas .....	26
1.2.1 Alacloro .....	27
1.2.2 Atrazina .....	29
1.2.3 Clorfenvinfos .....	29
1.2.4 Diurão .....	30
1.2.5 Isoproturão .....	31
1.2.6 Pentaclorofenol .....	31
1.3 Processos de tratamento de águas .....	33
1.3.1 Processos avançados de oxidação .....	33
1.3.1.1 Fotocatálise heterogénea .....	35

---

CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
2.1 Materiais .....	41
2.1.1 Pesticidas .....	41
2.1.2 Catalisador .....	42
2.1.3 Água superficial .....	42
2.1.4 Reagentes Químicos .....	43
2.2 Equipamento .....	44
2.2.1 Reactor utilizado para os ensaios realizados .....	44
2.2.2 Outro Equipamento .....	46
2.3 Métodos .....	48
2.3.1 Avaliação da radiação no sistema de fotodegradação .....	48
2.3.2 Espectros de absorção dos pesticidas .....	49
2.3.3 Caracterização da água superficial .....	49
2.3.4 Preparação das soluções de pesticida .....	49
2.3.5 Tratamento fotolítico de soluções contendo pesticidas .....	50
2.3.6 Tratamento fotocatalítico de soluções contendo pesticidas .....	51
2.3.7 Métodos analíticos .....	51
2.3.7.1 Determinação do teor de COT .....	51
2.3.7.2 Determinação do teor em sais .....	52
2.3.7.3 Determinação do teor em pesticida .....	53
CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	56
3.1 Características de absorção de radiação dos pesticidas .....	57
3.2 Caracterização da água superficial .....	59
3.3 Teste e/ou otimização de técnicas analíticas .....	60
3.3.1 Avaliação do teor em COT .....	61
3.3.2 Avaliação do teor em sais por cromatografia iónica .....	63
3.3.3 Técnica de HPLC .....	64
3.4 Estudo da radiação UV no sistema de fotodegradação .....	69
3.5 Fotodegradação de soluções contendo pesticidas .....	71

---

3.5.1	Estudo do efeito da concentração de catalisador.....	72
3.5.2	Tratamento de foto-oxidação de soluções contendo um pesticida .....	76
3.5.2.1	Alacloro .....	76
3.5.2.2	Atrazina .....	77
3.5.2.3	Clorfenvinfos .....	80
3.5.2.4	Diurão.....	81
3.5.2.5	Isoproturão.....	82
3.5.2.6	Pentaclorofenol .....	83
3.5.3	Degradação fotocatalítica de misturas de pesticidas .....	89
CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO .....		99
4.1	Conclusões Gerais .....	100
4.2	Sugestões para trabalho futuro.....	102
CAPÍTULO 5 BIBLIOGRAFIA.....		103
APÊNDICES .....		108
Apêndice I Cálculo das velocidades de degradação nos ensaios de fotodegradação ..		109
I. 1	Efeito da concentração de catalisador .....	109
I. 2	Ensaio de fotólise de soluções contendo um pesticida .....	111
I. 3	Ensaio de fotocatalise de soluções contendo um pesticida .....	114
I. 4	Ensaio fotocatalítico com água de superfície .....	117
I. 5	Ensaio fotocatalítico com mistura de pesticidas .....	118

# ÍNDICE DE FIGURAS

## Capítulo 1 - Revisão da Literatura

- Figura 1.1 Representação esquemática da legislação em vigor na União Europeia, relativamente à protecção e gestão das águas. ....24
- Figura 1.2 Principais tipos de pesticidas usados na Europa (Fungicidas (■), Herbicidas (■), Insecticidas (■), Restantes pesticidas (■)) (Comissão Europeia, 2002).....26
- Figura 1.3 Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície do dióxido de titânio (Adaptado de Robert e Malato, 2002). ....36
- Figura 2.1 Esquema do dispositivo óptico usado (F - Fonte de energia; R - Reactor; P - Ponto genérico do espelho; T<sub>F</sub> e Q<sub>F</sub> - Pontos de origem de luz; T<sub>R</sub> e Q<sub>R</sub> - Pontos receptores de luz) (Passarinho, 2002). ....44

## Capítulo 2 - Materiais e Métodos

- Figura 2.2 Fotografias da montagem utilizada para os ensaios de fotólise e fotocatalise (A - Motor de agitação; B - Secção do espelho; C - Conjunto de lâmpadas; D - Vaso de reacção; E - Ponto de recolha das amostras). ....45
- Figura 2.3 Fotografia do vaso de reacção utilizado no decorrer do trabalho experimental.....46
- Figura 2.4 Fotografias da montagem utilizada para a avaliação da potência da radiação UV no sistema de fotodegradação: vista geral (a) e radiómetro (b) (A - lâmpadas, B - placa de madeira; C - radiómetro). ....48

## Capítulo 3 - Resultados e Discussão

Figura 3.1	Espectros de absorção dos pesticidas em estudo (a ordem do traçado é de 1, 2, 5 e 10 mg/L de composto). ....	57
Figura 3.2	Espectro de absorção da água de superfície. ....	59
Figura 3.3	Evolução do teor em COT num ensaio de fotocatalise de uma solução aquosa de pentaclorofenol, por irradiação de luz UV na presença de 50 mg/L de dióxido de titânio (valores desprezados com o símbolo *). ....	62
Figura 3.4	Cromatograma da mistura dos cinco pesticidas (alacoloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão e isoproturão) obtido por HPLC ( $\lambda = 210$ nm; velocidade de fluxo = 0,5 mL/min). ....	68
Figura 3.5	Radiação UV medida ao longo da grelha de madeira (a) segundo a distribuição axial dos buracos (b). ....	69
Figura 3.6	Evolução da degradação de 1 mg/L de pentaclorofenol ao longo do tempo, na presença de diferentes concentrações de dióxido de titânio (5 mg/L (■); 10 mg/L (◆); 20 mg/L (▲); 50 mg/L (×); 75 mg/L (●)). ....	73
Figura 3.7	Representação logaritmica da variação da concentração de pentaclorofenol em função do tempo, na presença de 5 mg/L de TiO <sub>2</sub> . ....	74
Figura 3.8	Efeito da concentração de TiO <sub>2</sub> na eficiência da fotodegradação de soluções contendo 1 mg/L de pentaclorofenol. ....	75
Figura 3.9	Evolução da concentração de alacoloro e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (◇,□). ....	77
Figura 3.10	Evolução da concentração de atrazina e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (◇,□). ....	77
Figura 3.11	Evolução da degradação da atrazina (◆) e da formação de sub-produto (△) sob irradiação com luz UV na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> ....	78
Figura 3.12	Produtos intermediários formados durante a fotodegradação da atrazina (Bianchi <i>et al.</i> , 2006). ....	79

Figura 3.13	Estrutura do ácido cianúrico.....	79
Figura 3.14	Evolução da concentração de clorfenvinfos e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (◇,□). ....	80
Figura 3.15	Evolução da concentração de diurão e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (◇,□).....	81
Figura 3.16	Estrutura da ureia. ....	82
Figura 3.17	Evolução da concentração de isoproturão e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (◇,□). ....	82
Figura 3.18	Evolução da concentração de pentaclorofenol e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (◇,□).....	83
Figura 3.19	Variação da concentração de pesticida durante a degradação por irradiação de luz UV em função do tempo de reacção, na ausência (a) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (b) (Alacloro (◆), Atrazina (■), Clorfenvinfos (▲), Diurão (◇), Isoproturão (×), Pentaclorofenol (●); Concentração inicial de pesticida = 1 mg/L). ....	85
Figura 3.20	Variação da concentração de pesticida durante a degradação por irradiação de luz UV em função da quantidade de radiação acumulada, na ausência (a) e na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (b) (Alacloro (◆), Atrazina (■), Clorfenvinfos (▲), Diurão (◇), Isoproturão (×), Pentaclorofenol (●); Concentração inicial de pesticida = 1 mg/L). ....	88
Figura 3.21	Evolução da degradação de pesticidas e da mineralização (a), e do pH (b) ao longo do ensaio de fotocatalise de água superficial na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (COT (□)). ....	90
Figura 3.22	Evolução da degradação de pesticidas e da mineralização (a), e do pH (b) ao longo do ensaio de fotocatalise da mistura de seis pesticidas dissolvida em água superficial, na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (COT (□), Concentração total de pesticidas (▲)). ....	92

Figura 3.23	Cromatograma referente à mistura dos seis pesticidas dissolvida em água de superfície. ....	94
Figura 3.24	Evolução da degradação de pesticidas e da mineralização (a), e do pH (b) ao longo do ensaio de fotocatalise da mistura de seis pesticidas dissolvida em água <i>Millipore</i> , na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (COT (□), Concentração total de pesticida (▲)). ....	95
Figura 3.25	Evolução da degradação fotocatalítica (20 mg/L TiO <sub>2</sub> ) de cada pesticida ou equivalente de pesticida contido nas misturas dissolvidas em água <i>Millipore</i> (a) e em água superficial (b) (Alacloro (◆), Atrazina (■), Clorfenvinfos (▲), Diurão (◇), Isoproturão (×), Pentaclorofenol (●); Concentração inicial de cada pesticida = 1 mg/L). ....	96
Apêndice I - Cálculo das velocidades de degradação nos ensaios de fotodegradação		
Figura I. 1	Representação logaritmica da variação da concentração de pentaclorofenol, em função do tempo, na presença de 5 mg/L (a), 10 mg/L (b), 20 mg/L (c), 50 mg/L (d) e 75 mg/L (e) de TiO <sub>2</sub> (com o símbolo * estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção). ....	110
Figura I. 2	Representação logaritmica da variação da concentração de alacloro (a) e de clorfenvinfos (b) durante os ensaios de degradação fotolítica (com o símbolo * estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção). ....	111
Figura I. 3	Representação logaritmica da variação da concentração de atrazina (a) e de diurão (b) durante os ensaios de degradação fotolítica (com o símbolo * estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção). ....	112
Figura I. 4	Representação logaritmica da variação da concentração de isoproturão (a) e de pentaclorofenol (b) durante os ensaios de degradação fotolítica (com o símbolo * estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção). ....	113

- Figura I. 5 Representação logaritmica da variação da concentração de alacloro (a) e de atrazina (b) durante os ensaios de fotodegradação com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção)..... 114
- Figura I. 6 Representação logaritmica da variação da concentração de clorfenvinfos (a) e de diurão (b) durante os ensaios de fotodegradação com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção)..... 115
- Figura I. 7 Representação logaritmica da variação da concentração de isoproturão (a) e de pentaclorofenol (b) durante os ensaios de fotodegradação com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção)..... 116
- Figura I. 8 Representação logaritmica da variação da concentração equivalente de cada um dos pesticidas contidos na mistura dissolvida em água superficial, durante a fotodegradação por irradiação de luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (Alacloro (a), Atrazina (b), Clorfenvinfos (c), Diurão (d), Isoproturão (e) e Pentaclorofenol (f); com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção)..... 119
- Figura I. 9 Representação logaritmica da variação da concentração de cada um dos pesticidas contidos na mistura dissolvida em água *Millipore*, durante a fotodegradação por irradiação de luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (Alacloro (a), Atrazina (b), Clorfenvinfos (c), Diurão (d), Isoproturão (e) e Pentaclorofenol (f); com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção). ..... 121

# ÍNDICE DE TABELAS

## Capítulo 1 - Revisão da Literatura

Tabela 1.1	Concentração máxima admissível em águas de superfície (Comissão Europeia, 2008).....	27
Tabela 1.2	Principais características físico-químicas dos pesticidas estudados (Environmental Protection Agency, 2009; Extension Toxicology Network, 2009). ....	28
Tabela 1.3	Diferentes processos avançados de oxidação (Malato <i>et al.</i> , 2003). ....	34

## Capítulo 2 - Materiais e Métodos

Tabela 2.1	Características dos pesticidas utilizados nos ensaios de fotodegradação. ....	41
Tabela 2.2	Características do dióxido de titânio P25 da marca Evonik Degussa (Malato, 1997). ....	42
Tabela 2.3	Características dos reagentes químicos usados neste trabalho. ....	43
Tabela 2.4	Gamas de concentrações usadas para construir as curvas de calibração para a determinação de carbono orgânico total (COT). ....	52
Tabela 2.5	Condições analíticas para detecção dos compostos estudados individualmente em HPLC (Velocidade de fluxo = 0,5 mL/min). ....	54
Tabela 2.6	Condições analíticas para separação da mistura dos cinco pesticidas em HPLC (velocidade de fluxo = 0,5 mL/min). ....	55

## Capítulo 3 - Resultados e Discussão

Tabela 3.1	Valores de comprimento de onda para os picos máximos de absorção, na gama UV-Vis, para os pesticidas estudados. ....	58
------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Tabela 3.2	Caracterização química da água de superfície (nd - não detectado). ....	59
Tabela 3.3	Concentração de carbono, cloro, azoto e/ou fosfato presente em 1 mg/L de pesticida. ....	61
Tabela 3.4	Teor em COT no ensaio de fotólise de uma solução contendo 1 mg/L de alacloro. ....	62
Tabela 3.5	Varição do teor de cloreto obtido num ensaio de fotodegradação de uma solução contendo pentaclorofenol em presença de 5 mg/L de TiO <sub>2</sub> e com recolha de amostras em tubos de vidro passados por solução cromo-sulfúrica. ....	63
Tabela 3.6	Efeito da composição do eluente e da velocidade de fluxo no tempo de retenção e na área do pico obtidos, na análise por HPLC de soluções contendo pesticidas ( $\lambda = 225$ nm). ....	65
Tabela 3.7	Comprimento de onda utilizado na análise por HPLC de alguns dos pesticidas estudados. ....	66
Tabela 3.8	Efeito da composição do eluente no tempo de retenção e na área do pico obtidos, na análise por HPLC de soluções contendo pentaclorofenol. ....	67
Tabela 3.9	Valores de concentração inicial de pentaclorofenol para vários ensaios de fotocatalise com diferentes concentrações de catalisador (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L). ....	71
Tabela 3.10	Taxas de degradação de 1 mg/L de pentaclorofenol com diferentes concentrações de TiO <sub>2</sub> . ....	74
Tabela 3.11	Velocidades de degradação de soluções dos pesticidas em estudo tratadas por fotólise directa e por fotocatalise na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> . ....	85
Tabela 3.12	Degradação máxima obtida após 2 h de irradiação por luz UV de soluções aquosas contendo 1 mg/L de pesticida. ....	86
Tabela 3.13	Tempo de reacção necessário para atingir níveis de 50% e degradação completa do pesticida original, por fotocatalise na presença de 20 mg/L TiO <sub>2</sub> . ....	87

---

Tabela 3.14	Energia necessária para promover o desaparecimento a níveis não detectados por HPLC do pesticida original por fotocatalise na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> .....	89
Tabela 3.15	Áreas de pico obtidas pela técnica de HPLC para a água de superfície no início do ensaio de fotodegradação. ....	91
Tabela 3.16	Características da análise da mistura dos seis pesticidas em estudo por HPLC.....	91
Tabela 3.17	Concentrações de carbono orgânico total (COT), cloro, azoto e/ou fósforo presentes numa mistura de pesticidas contendo 1 mg/L de cada composto estudado. ....	93
Tabela 3.18	Velocidades de degradação dos seis pesticidas em misturas dissolvidas em água <i>Millipore</i> e em água superficial, tratadas por fotocatalise na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> . ....	97
Apêndice I - Cálculo das velocidades de degradação nos ensaios de fotodegradação		
Tabela I. 1	Evolução da concentração de pentaclorofenol numa solução irradiada com luz UV na presença de 5, 10, 20, 50 e 75 mg/L de TiO <sub>2</sub> .....	109
Tabela I. 2	Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de alacloro e de clorfenvinfos com irradiação por luz UV (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L). ....	111
Tabela I. 3	Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de atrazina e de diurão com irradiação por luz UV (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).....	112
Tabela I. 4	Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de isoproturão e de pentaclorofenol com irradiação por luz UV (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L). ....	113

Tabela I. 5	Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de alacloro e de atrazina com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L). .....	114
Tabela I. 6	Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de clorfenvinfos e de diurão com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L). .....	115
Tabela I. 7	Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de isoproturão e de pentaclorofenol com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L). .....	116
Tabela I. 8	Valores experimentais das áreas detectadas na análise por HPLC, do pH e do teor em COT, obtidos durante o ensaio de fotodegradação da água superficial com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (CFVF - Clorfenvinfos; IP - Isoproturão; PCP - Pentaclorofenol). .....	117
Tabela I. 9	Valores experimentais do pH, do teor em COT e da concentração equivalente de cada um dos pesticidas, obtidos durante o ensaio de fotodegradação da mistura de pesticidas dissolvida em água superficial com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (CFVF - Clorfenvinfos; IP - Isoproturão; PCP - Pentaclorofenol). .....	118
Tabela I. 10	Valores experimentais do pH, do teor em COT e da concentração de cada um dos pesticidas, obtidos durante o ensaio de fotodegradação da mistura de pesticidas dissolvida em água <i>Millipore</i> com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO <sub>2</sub> (CFVF - Clorfenvinfos; IP - Isoproturão; PCP - Pentaclorofenol). .....	120

## *LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS*

ACN	Acetonitrilo
CI	Cromatografia Iónica
CPC	Colector parabólico composto
COT	Carbono Orgânico Total
DQA	Directiva Quadro da Água
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
PTFE	politetrafluoretilo (teflon)
NQA	Normas da Qualidade Ambiental
nd	Não detectado
$t_{ret}$	Tempo de retenção
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

# INTRODUÇÃO AO TEMA

Uma das grandes problemáticas que a Humanidade terá que enfrentar e resolver neste século é a disponibilidade e qualidade da água devido à crescente escassez de água potável.

A intensa agricultura dos últimos 30 anos, aumentou acentuadamente o uso de diferentes tipos e quantidades de pesticidas, utilizados para melhorar o rendimento das culturas agrícolas (Benitez *et al.*, 2006). Estes compostos são na sua maioria não-biodegradáveis (Maldonado *et al.*, 2007) e estão entre os principais compostos orgânicos poluentes que se encontram em águas superficiais e subterrâneas. Como tal, é necessário desenvolver métodos no domínio do tratamento das águas para a eliminação de pesticidas (Lapertot *et al.*, 2007).

É neste contexto que se insere o presente trabalho, cujo principal objectivo consistiu em avaliar a eficiência de um processo de fotocatalise heterogénea, usando dióxido de titânio, na destruição de seis diferentes pesticidas (alacolor, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol). Estes compostos são considerados substâncias tóxicas prioritárias pela Directiva Quadro da Água (2000/60/CE), principalmente porque apresentam um risco significativo para o ambiente e para a saúde humana, pela contaminação das águas de superfície e subterrâneas (Comissão Europeia, 2001).

Este trabalho iniciou-se pela avaliação da radiação ultravioleta (UV) no sistema laboratorial de fotodegradação e pela optimização de técnicas analíticas imprescindíveis à sua realização. Um outro passo importante foi a caracterização dos pesticidas em estudo relativamente às suas propriedades de absorção de luz e da água superficial usada nos ensaios.

Realizaram-se então, ensaios de fotólise (UV) e fotocatalise (UV/TiO<sub>2</sub>), para avaliar a eficiência na destruição dos vários pesticidas, quando presentes em soluções aquosas individuais contendo 1 mg/L de composto. Para os ensaios fotocatalíticos fez-se um estudo prévio para determinar a concentração óptima de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (P25 da Evonik Degussa) a usar.

Por último, realizaram-se ainda ensaios fotocatalíticos sobre misturas dos seis pesticidas (1 mg/L de cada) preparadas em água pura de laboratório (*Millipore*) e em água superficial.

Na parte final da dissertação apresentam-se as conclusões gerais e algumas sugestões para trabalho futuro, com o intuito de melhorar alguns aspectos do trabalho realizado.

# *Capítulo 1* REVISÃO DA LITERATURA

## 1.1 Águas de Captação

De todos os problemas ambientais, aqueles que se encontram relacionados com a energia e água são provavelmente os mais difíceis de abordagem científica e aqueles que terão piores consequências a longo prazo.

Os problemas relacionados com a escassez de água potável, bem como a progressiva destruição e contaminação dos recursos de água doce (águas superficiais<sup>1</sup> e subterrâneas<sup>2</sup>) estão a causar preocupação em diversos países (Blanco *et al.*, 2008), o que levou certas entidades, como a União Europeia, a tomarem medidas rigorosas.

Assim, a Comissão Europeia estabeleceu um quadro comunitário para a protecção e gestão da água (Figura 1.1), designado por Directiva Quadro da Água 2000/60/CE (DQA) (Comissão Europeia, 2000), cujos objectivos a estabelecer são:

- Prevenir a deterioração, melhorar e restaurar as águas de superfície, bem como reduzir a poluição proveniente das descargas e emissões de substâncias perigosas;
- Proteger, melhorar e restaurar as águas subterrâneas, de modo a prevenir a sua poluição e deterioração.

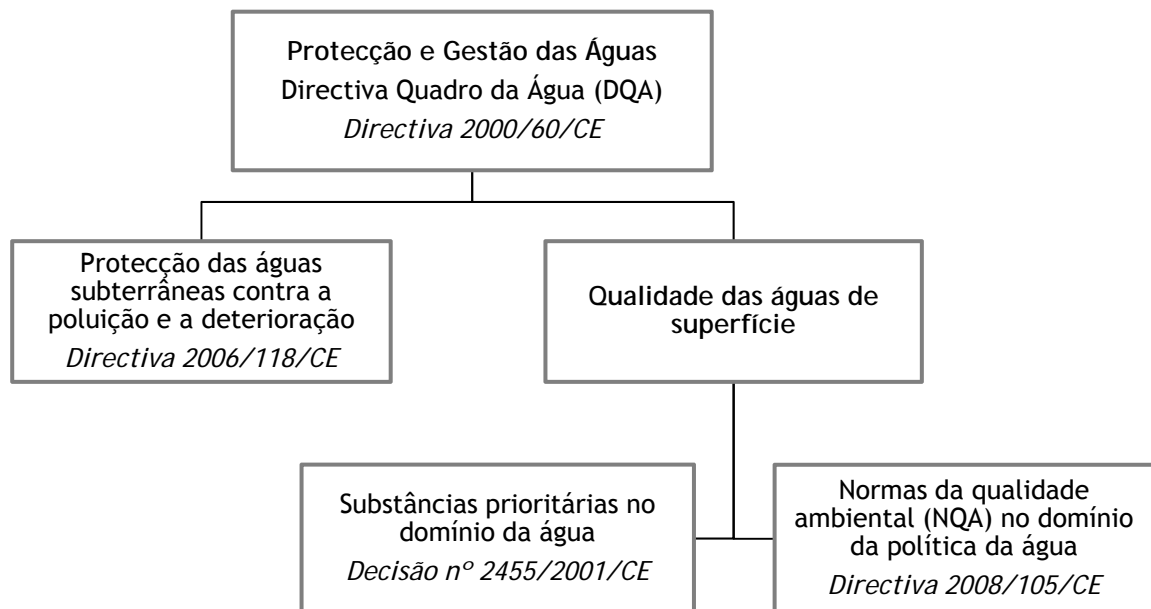


Figura 1.1 Representação esquemática da legislação em vigor na União Europeia, relativamente à protecção e gestão das águas.

<sup>1</sup> Entende-se por “água superficial”, a água que se encontra sobre o solo (rios e lagos).

<sup>2</sup> Entende-se por “água subterrânea”, a água presente no subsolo, que ocupa fendas, falhas ou canais existentes nas diferentes camadas geológicas (poços).

A implementação da DQA está a ser efectuada segundo uma sequência de actividades para as quais são estabelecidos prazos específicos de execução, cumprindo-se através da implementação de um conjunto de medidas, tanto por parte da Comissão Europeia como dos Estados-Membros, incluindo Portugal (Instituto da Água, 2009). Os Estados-Membros devem garantir um plano de gestão da água para cada território. Esta gestão integrada passa pela fixação de valores limite de emissão para as substâncias poluentes e por assegurar qualidade e quantidade para as águas de superfície e subterrâneas. Esta visão integrada das águas constitui um ponto importante desta directiva, uma vez que nunca foi mencionado em legislações comunitárias anteriores (Instituto da Água, 2009). O Instituto da Água (INAG) é a entidade responsável em Portugal, pelo cumprimento dos objectivos propostos pela DQA, com missão de concluir a implementação desta directiva antes do fim de 2015 (Instituto da Água, 2009).

A directiva do Parlamento Europeu relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição (Directiva 2006/118/CE) apresenta medidas de avaliação do estado químico das águas e medidas destinadas a reduzir a presença de poluentes (Comissão Europeia, 2006). Para efeitos da avaliação do estado químico das águas subterrâneas, as normas de qualidade destas águas estabelecem o limite máximo de concentração de 0,1 µg/L para cada pesticida presente, mas 0,5 µg/L para a soma das concentrações de todos os pesticidas detectados e quantificados, incluindo os produtos da sua degradação (Comissão Europeia, 2006).

Quanto à qualidade das águas de superfície foi criada uma lista de substâncias prioritárias, no domínio da política da água (Decisão nº2455/2001/CE), definidas na DQA como as substâncias ou grupo de substâncias tóxicas, persistentes e susceptíveis de bioacumulação (Comissão Europeia, 2001). Desta lista constam 33 substâncias e nela se incluem os pesticidas em estudo neste trabalho (alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol).

A Comissão Europeia estabelece na sua Directiva 2008/105/CE, normas de qualidade ambiental (NQA) limitando a quantidade de certas substâncias químicas que apresentam um risco significativo para o ambiente ou para a saúde humana nas águas de superfície. Estas NQA são estabelecidas para todas as substâncias consideradas prioritárias pela Decisão nº2455/2001/CE (Comissão Europeia, 2008). Para o cumprimento destes objectivos deve-se proceder ao tratamento destas águas para garantir a remoção completa destes compostos, ou pelo menos reduzir a sua concentração abaixo dos limites estabelecidos na legislação em vigor.

## 1.2 Pesticidas

Os pesticidas são um grupo de substâncias sintetizadas artificialmente que são utilizadas para proteger as plantas e/ou produtos vegetais no combate de pragas. A maioria destes compostos é tóxica para os seres vivos e difícil de degradar, tendo efeitos bioacumulativos persistentes no meio ambiente (Comissão Europeia, 2002; Environmental Protection Agency, 2009). Assim, uma das preocupações do uso de pesticidas é o facto de constituírem um risco na qualidade da água, uma vez que, quando chove, estes compostos são arrastados à superfície do solo pelo escoamento da água, podendo também infiltrarem-se através do solo nas águas subterrâneas (Ormad *et al.*, 2008).

No entanto, a utilização destes pesticidas apresenta vantagens económicas consideráveis, e os agricultores utilizam-nos para melhorar ou manter o rendimento de produção, eliminando ou reduzindo o crescimento das ervas daninhas e os ataques das pragas, e limitando também a mão-de-obra necessária. Além disso, os pesticidas são produtos essenciais, na medida em que garantem fornecimentos anuais viáveis de produtos agrícolas. O sector da agricultura é assim o maior utilizador de pesticidas, com cerca de 320 000 t de substâncias activas vendidas anualmente na Europa, sendo os fungicidas o principal tipo de pesticida usado (Figura 1.2) (Comissão Europeia, 2002).

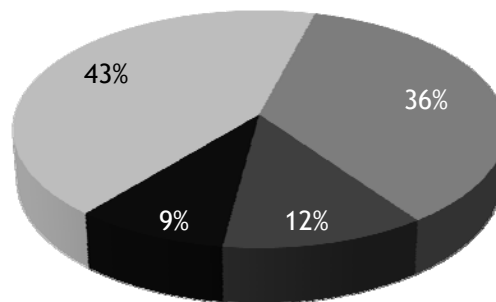


Figura 1.2 Principais tipos de pesticidas usados na Europa (Fungicidas (■), Herbicidas (■), Insecticidas (■), Restantes pesticidas (■)) (Comissão Europeia, 2002).

Consequentemente, a Comissão Europeia precisou de adoptar um conjunto de medidas destinadas a reduzir os riscos de utilização de pesticidas para o ambiente e para a saúde humana, de modo a conseguir uma utilização mais sustentável e uma redução global

significativa dos riscos, sem perda de rendimento por parte dos utilizadores. Estas medidas foram estabelecidas numa comunicação da Comissão Europeia [COM (2002) 349 final] (Comissão Europeia, 2002) cujos principais objectivos são:

- Minimizar os perigos e riscos da utilização dos pesticidas para a saúde e para o ambiente;
- Melhorar o controlo da utilização e distribuição dos pesticidas;
- Reduzir os níveis de substâncias nocivas ao substituir as mais perigosas por alternativas mais seguras;
- Incentivar a adesão a práticas agrícolas que utilizem quantidades limitadas ou nulas de pesticidas.

Assim, de acordo com a Directiva 2008/105/CE foi estipulado um nível de concentração máxima admissível em águas de superfície para todos os compostos que constam na lista de substâncias tóxicas prioritárias. Relativamente aos pesticidas usados neste trabalho, esses níveis encontram-se descritos na Tabela 1.1.

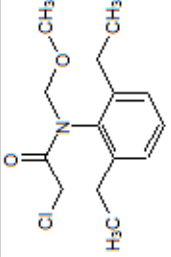
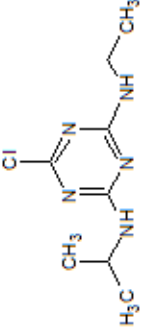
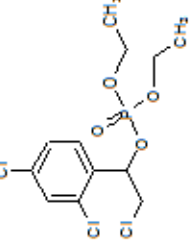
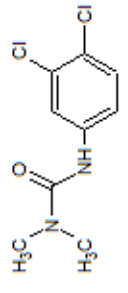
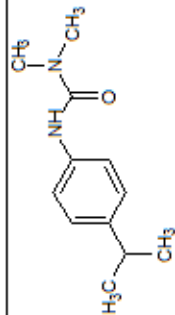
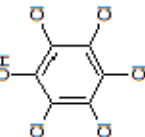
Tabela 1.1 Concentração máxima admissível em águas de superfície (Comissão Europeia, 2008).

Pesticidas	Concentração (µg/L)
Alacloro	0,7
Atrazina	2,0
Clorfenvinfos	0,3
Diurão	1,8
Isoproturão	1,0
Pentaclorofenol	1,0

### 1.2.1 Alacloro

O alacloro é um composto da família das anilinas e, como tal, trata-se de um composto aromático, azotado e clorado (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 Principais características físico-químicas dos pesticidas estudados (Environmental Protection Agency, 2009; Extension Toxicology Network, 2009).

Composto	Fórmula Química	Estrutura	Nº CAS	P <sub>A</sub> (g/mol)	P <sub>F</sub> (°C)	Solubilidade em H <sub>2</sub> O (mg/L)
<b>Alacloro</b>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>		15972-60-8	269,77	40 – 41	240 (25°C)
<b>Atrazina</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>		1912-24-9	215,69	171 – 174	30 (20°C)
<b>Clorfenvinfos</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>4</sub> P		470-90-6	359,57	-23 – -19	124 (20°C)
<b>Diurão</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O		330-54-1	233,10	158 – 159	42 (25°C)
<b>Isoproturão</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O		34123-59-6	206,29	155 – 156	65 (22°C)
<b>Pentaclorofenol</b>	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O		87-86-5	266,34	190 – 191	14 (25°C)

Este composto é um herbicida usado no controlo de ervas daninhas em culturas de feijão, beterraba, milho, algodão, batata, soja, girassol, tabaco, entre outras, sendo selectivo antes e após a emergência prematura da planta (Extension Toxicology Network, 2009).

No solo, o tempo de meia-vida do alacloro é estimado em 15 dias. Por outro lado, o desaparecimento do alacloro nas águas subterrâneas é muito lento com um tempo de meia-vida estimado entre 2 a 4 anos. Na água, a fotólise é importante no desaparecimento do alacloro, principalmente em águas superficiais. A biodegradação deste herbicida é muito lenta devido à sua toxicidade (Environmental Protection Agency, 2009).

O alacloro é portanto um composto que pode causar efeitos adversos no meio aquático a longo prazo, sendo muito tóxico para os seres vivos. Após exposição prolongada a este pesticida, poderão surgir irritações na pele e nos olhos, e a longo prazo poderá provocar lesões no fígado, rins e pálpebras (Environmental Protection Agency, 2009; Extension Toxicology Network, 2009).

### 1.2.2 Atrazina

A atrazina é um composto organoclorado e azotado da família das triazinas, na qual se incluem compostos que apresentam na sua estrutura química um anel aromático simétrico constituído por três átomos de carbono e três átomos de azoto em posições alternadas. Este pesticida é pouco solúvel em água (Tabela 1.2).

A atrazina é um herbicida muito utilizado no controlo de ervas daninhas em culturas de milho, cana-de-açúcar, abacaxi e rosas (Environmental Protection Agency, 2009). Este herbicida contamina as águas subterrâneas, rios e outros cursos de água através da sua utilização na produção agrícola (Chan *et al.*, 2004). Este herbicida é persistente no solo e na água, sendo o tempo de meia vida deste pesticida superior a 41 e 55 dias, respectivamente (Hincapié-Pérez *et al.*, 2006).

A atrazina pode ser perigosa para o ambiente, plantas, seres vivos aquáticos e terrestres, devido à sua elevada toxicidade. Para a saúde humana, a exposição a este pesticida pode provocar efeitos agudos como problemas cardiovasculares, lesões nos pulmões e rins, e pode afectar também o sistema nervoso central (Environmental Protection Agency, 2009; Extension Toxicology Network, 2009).

### 1.2.3 Clorfenvinfos

O clorfenvinfos é um insectida que inclui na sua estrutura átomos de cloro e fósforo, pertencendo à classe dos organofosfatos (Tabela 1.2). É, de entre os compostos estudados, o único que se encontra no estado líquido à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

Trata-se de um insecticida usado para controlar pragas domésticas, como moscas, piolhos, ácaros e ratos, em culturas de batata, arroz e cana-de-açúcar (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2009).

Este pesticida quando é libertado no solo ou na água, tem um tempo de meia-vida estimado entre 10 a 45 dias (Environmental Protection Agency, 2009).

O clorfenvinfos é muito tóxico para os seres vivos do meio aquático e pode causar efeitos nefastos a longo prazo no meio ambiente (Sigma-Aldrich, 2004). Para a saúde humana, este insecticida pode provocar lesões no sistema nervoso central devido à sua acção inibidora da colinesterase (enzima essencial aos vertebrados e invertebrados), perda de consciência, falta de ar, vómitos e convulsões, através de contacto dérmico e/ou por inalação (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2009).

### 1.2.4 Diurão

O diurão é um composto que pertence à família fenilureias, e apresenta na sua constituição átomos de cloro e azoto, sendo pouco solúvel em água (Tabela 1.2).

É um herbicida de pré-emergência utilizado no controlo de ervas daninhas e musgo, em culturas de algodão, abacaxi, cana-de-açúcar, pomares e vinhas, actuando por inibição da fotossíntese (Extension Toxicology Network, 2009).

Este composto é fortemente adsorvido e muito persistente no solo, com um tempo de meia-vida estimado em 330 dias (Environmental Protection Agency, 2009).

O diurão, para além de ser muito tóxico para o ambiente, pode provocar no ser humano irritação nas vias respiratórias, nos olhos e na pele, podendo causar lesões no sistema

gastrointestinal (Environmental Protection Agency, 2009; Extension Toxicology Network, 2009).

### 1.2.5 Isoproturão

Tal como o diurão, o isoproturão pertence também à família das fenilureias, tratando-se de um composto azotado (Tabela 1.2).

O isoproturão é um herbicida selectivo que actua também por inibição da fotossíntese (Haque e Muneer, 2003). É utilizado principalmente no controlo de ervas daninhas em culturas de cereais (Sharma *et al.*, 2008; SAPEC AGRO, 2008).

O tempo de meia-vida deste composto por fotodegradação tem sido avaliado em mais de um ano, mesmo na época do verão (Haque e Muneer, 2003).

O isoproturão é muito tóxico para organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. Este herbicida pode ainda provocar lesões nos humanos como irritações nos olhos, sonolência e vertigens. Ao fim de longos períodos de exposição, este pesticida poderá causar cancro (Sigma-Aldrich, 2004).

### 1.2.6 Pentaclorofenol

O pentaclorofenol é um composto clorado da família dos clorofenóis, dificilmente solúvel em água (Tabela 1.2).

É utilizado como herbicida, fungicida, germicida essencialmente na preservação da madeira (Reigart e Roberts, 1999; Extension Toxicology Network, 2009).

A maioria dos clorofenóis, incluindo o pentaclorofenol, é tóxica e dificilmente biodegradável, sendo por isso difíceis de eliminar do meio ambiente (Pera-Titus *et al.*, 2004; Environmental Protection Agency, 2009). O pentaclorofenol é moderadamente persistente no solo, sendo o seu tempo de meia-vida estimado em 45 dias (Extension

Toxicology Network, 2009). Por outro lado, quando este é libertado para a água sofre fotólise, com tempo de meia-vida estimado em 0,86 h (Environmental Protection Agency, 2009).

O pentaclorofenol prejudica o meio aquático, a flora e a fauna terrestre (Kim *et al.*, 2007). Este composto pode produzir mutações em animais e em células humanas, sendo ainda tóxico para a saúde humana, por inalação, por ingestão e por absorção através da pele. A curto prazo poderá causar lesões no sistema nervoso central e a longo prazo poderá produzir efeitos nefastos no sistema reprodutor, rins, fígado e possivelmente cancro (Environmental Protection Agency, 2009).

## 1.3 Processos de tratamento de águas

O tratamento de águas destinadas ao consumo humano pode ser realizado usando métodos físicos (tratamento térmico, destilação, osmose inversa, adsorção em carvão activado), métodos químicos (coagulação, floculação e desinfecção por cloragem) e métodos químicos oxidativos (ozonização e radiação UV) (Cheremisinoff, 2002). Assim, por exemplo, para remover turvação e cor recorre-se em geral à filtração, para a inactivação de microrganismos utilizam-se desinfectantes e para a remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos são usadas membranas de osmose inversa ou adsorção em carvão activado.

Os processos avançados de oxidação têm vindo a ser cada vez mais utilizados para reduzir a contaminação microbiológica de águas. Contudo, num futuro próximo, os processos avançados de oxidação poderão tornar-se numa das etapas do tratamento de água utilizado para degradar poluentes orgânicos, uma vez que minimizam os sub-produtos da desinfecção da água (Hincapié *et al.*, 2005).

É esta razão pela qual este trabalho se foca nesta tecnologia, com o objectivo de obter uma elevada eficiência na remoção de compostos tóxicos não-biodegradáveis, como o caso dos pesticidas em estudo.

### 1.3.1 Processos avançados de oxidação

Os processos avançados de oxidação têm-se tornado cada vez mais importantes no tratamento de águas poluídas que contêm substâncias tóxicas, perigosas e/ou não-biodegradáveis (Blanco *et al.*, 2008). Os processos avançados de oxidação mais comuns encontram-se descritos na Tabela 1.3.

Estes processos de oxidação química formam radicais livres de elevado poder oxidativo, como o radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), que levam à degradação praticamente completa do contaminante (mineralização). O radical hidroxilo é um agente oxidante capaz de oxidar compostos orgânicos por captação de hidrogénio, formando radicais orgânicos que iniciam cadeias reaccionais que, posteriormente terminam com a formação de dióxido de carbono, água e sais/ácidos inorgânicos (Passarinho, 2002).

Tabela 1.3 Diferentes processos avançados de oxidação (Malato *et al.*, 2003).

Método	Reacção	Comprimento de onda
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/O <sub>3</sub>	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 \cdot OH$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	$O_3 + H_2O_2 + hv \rightarrow O_2 + \cdot OH + \cdot OH_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + \cdot OH_{ad}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + \cdot OH_{ad}$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH \cdot + OH^-$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + \cdot OH_{ad}$ $S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{\cdot -} + SO_4^{2-}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Reacção de Fenton)	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$	—
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe (Reacção de foto-Fenton)	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ $Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + \cdot OH$	$\lambda < 580 \text{ nm}$

À excepção da reacção de Fenton, todos os processos apresentados na Tabela 1.3 necessitam de radiação para ser possível o tratamento das soluções poluentes. A fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub> e o processo de foto-Fenton têm um interesse especial, pois podem utilizar a luz solar para irradiar as soluções contaminadas, uma vez que podem usar um comprimento de onda inferior a 380 nm (banda UVA: 315 - 400 nm) (Tabela 1.3). Por outro lado, os processos avançados de oxidação no sistema de fotólise com ozono (UV/O<sub>3</sub>) e no sistema de fotólise com peróxido de hidrogénio (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) necessitam de radiação de comprimentos de onda mais baixos (banda UVB), em que a luz solar é menos rica, sendo para tal necessário adquirir lâmpadas de comprimento de onda específico, o que torna o processo de destoxificação mais dispendioso (Maldonado *et al.*, 2007).

Alguns trabalhos publicados (Hincapié *et al.*, 2005; Maldonado *et al.*, 2007; Hincapié-Pérez *et al.*, 2006) demonstraram já que a destoxificação solar é bastante eficiente com o uso de colectores solares do tipo parabólico composto (CPC), pois esta tecnologia captura ambas as componentes da radiação solar, a radiação directa e difusa.

Este facto contribui para a excelente performance do colector CPC em aplicações fotocatalíticas (Malato *et al.*, 2002).

### 1.3.1.1 Fotocatálise heterogénea

O princípio da fotocatalise heterogénea está associado à activação de um semiconductor por acção da luz.

Existem vários materiais semicondutores, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o sulfureto de cádmio (CdS), o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que podem actuar como sensibilizadores em processos redox sob acção da luz, devido à sua estrutura electrónica que é caracterizada pela banda de valência estar preenchida e a banda de condução vazia (Bahnmann, 2004). Destes semicondutores os que apresentam maior eficiência de tratamento são o dióxido de titânio e o óxido de zinco, embora este último seja instável na gama UV e possa sofrer corrosão (Passarinho, 2002).

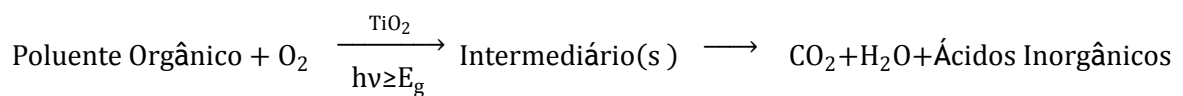
O dióxido de titânio é o semiconductor mais estudado nos processos de fotocatalise heterogénea devido às suas características químicas e físicas, pois apresenta elevada estabilidade química em solução aquosa para toda a gama de valores de pH, fotoestabilidade, não toxicidade e baixo custo (Passarinho, 2002; Kim *et al.*, 2007; Sharma *et al.*, 2008). Este semiconductor absorve radiação com comprimento de onda inferior a 380 nm, promovendo a formação de pares electrão/lacuna. O  $\text{TiO}_2$  tem carga nula a um valor de pH de 6 - ponto isoeléctrico (Chan *et al.*, 2004; Gaya e Abdullah, 2008). Além disso, o dióxido de titânio ocorre em três formas, anátase, rútilo e brookite. A forma rútilo é praticamente inactiva na fotodegradação de compostos orgânicos poluentes, enquanto a forma brookite é a menos comum. A forma que apresenta uma maior eficiência na fotodegradação de compostos é a anátase (Passarinho, 2002).

O dióxido de titânio mais estudado nos processos de fotocatalise heterogénea é o P25 comercializado pela Degussa (actualmente designada por Evonik) (Haque e Muneer, 2003; Chan *et al.*, 2004; Hincapié *et al.*, 2005; Maldonado *et al.*, 2007). Existem também outras marcas que comercializam este catalisador sob a designação de Hombicat UV 100 e de Millenium PC.

Em geral, os processos de fotocatalise heterogénea mais eficientes utilizam o catalisador em suspensão, podendo este ser depois recuperado por filtração e/ou sedimentação, e

posteriormente reintroduzido no processo de fotodegradação (Hincapié *et al.*, 2005; Fernández-Ibáñez *et al.*, 2003). Alternativamente, vários autores têm sugerido a utilização de TiO<sub>2</sub> imobilizado em vários materiais como por exemplo, zeólitos, fibra de vidro, fibra de carbono, materiais cerâmicos e polímeros (Pirkanniemi e Sillanpää, 2002). No entanto, verifica-se, na maior parte dos casos, uma redução significativa da eficiência fotocatalítica relacionada, provavelmente com fenómenos que reduzem a fotoreactividade como a redução do número de locais activos e da acessibilidade, bem como as baixas concentrações de catalisador imobilizado (Parra *et al.*, 2004; Passarinho, 2002).

O processo de fotodegradação catalisado por um semicondutor (TiO<sub>2</sub>) pode traduzir-se pela seguinte equação genérica:



Equação 1.1

A reacção fotocatalítica é iniciada com a fotoexcitação de um electrão que é promovido da banda de valência ( $e_{BV}^-$ ) para a banda de condução ( $e_{BC}^-$ ). A absorção de um fóton com energia ( $h\nu$ ) igual ou superior à separação das bandas (*band gap*) do catalisador cria assim uma lacuna na banda de valência ( $h_{BV}^+$ ). No caso do TiO<sub>2</sub>, o potencial de separação das bandas é de 3,20 eV (Gaya e Abdullah, 2008). O electrão e a lacuna migram para a superfície do semicondutor fotocatalítico onde actuam, respectivamente, como agente redutor e agente oxidante. Na Figura 1.3 encontra-se uma representação esquemática dos fenómenos que ocorrem à superfície da partícula do semicondutor.

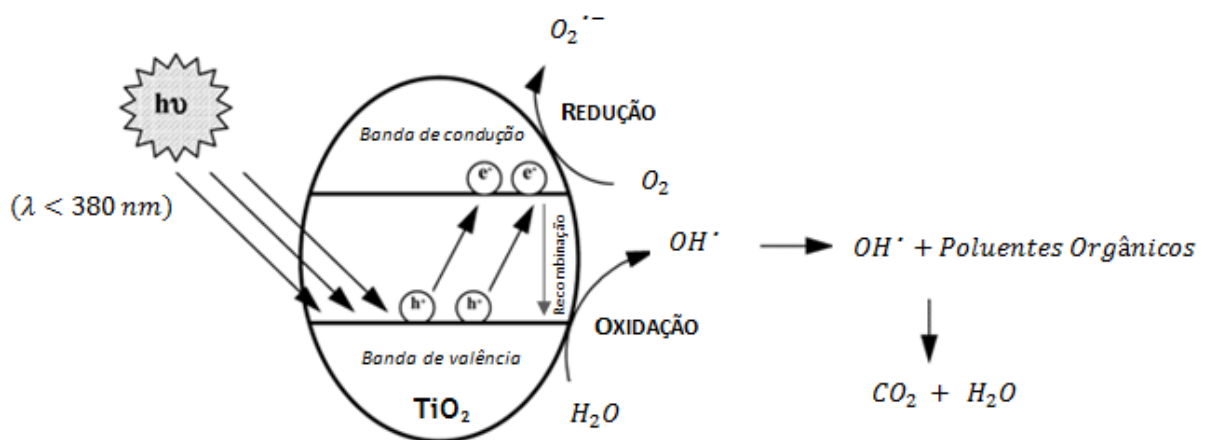
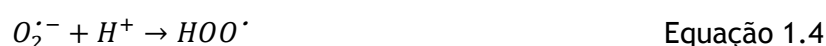


Figura 1.3 Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície do dióxido de titânio (Adaptado de Robert e Malato, 2002).

À superfície do catalisador, as moléculas de água adsorvidas são oxidadas pelas lacunas a radicais hidroxilo (Equação 1.2) e o oxigénio molecular é reduzido a radicais anião superóxido pelos electrões fotoexcitados (Equação 1.3).



A protonação de iões de superóxido (Equação 1.4) pode também levar à formação de radicais hidroperoxilo ( $\cdot OOH$ ).



Os radicais hidroxilo ( $\cdot OH$ ), as lacunas ( $h_{BV}^+$ ), os iões superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ) e os radicais hidroperoxilo ( $\cdot OOH$ ) são intermediários altamente reactivos (Parsons, 2004; Gaya e Abdullah, 2008). Os radicais hidroxilo juntamente com os radicais hidroperoxilo conseguem assim oxidar a maioria dos compostos orgânicos, incluindo os pesticidas, em produtos finais mineralizados, reduzindo deste modo a carga orgânica presente em águas.

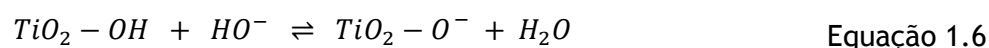
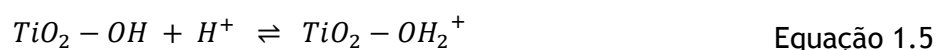
A eficiência da fotocatalise depende assim da competição entre o processo de formação de radicais, em que o electrão fotoexcitado é libertado por redução na superfície do  $TiO_2$ , e o processo de recombinação, em que o electrão excitado liberta a energia adquirida e reocupa a sua posição na lacuna energética inicial (nível de energia mais baixo). Este processo em que ocorre libertação de calor é de evitar.

A eficácia dos processos de oxidação fotocatalíticos depende ainda de outros parâmetros, como o tipo e intensidade da radiação, o tipo e concentração de catalisador usado, a concentração de poluente orgânico e o pH, assim como o teor de iões inorgânicos presentes em solução.

Para a escolha da fonte de radiação tem que se ter em conta as características do semiconductor. No caso do  $TiO_2$ , sabe-se que este processo é limitado, uma vez que este semiconductor só absorve comprimentos de onda inferiores a 380 nm. Assim, por exemplo, quando se usa radiação solar apenas se aproveita para o processo fotocatalítico cerca de 6% do espectro solar (Parsons, 2004). No entanto, este procedimento permite uma redução significativa no custo do processo, quando comparado com a utilização de lâmpadas de comprimento de onda específico.

A velocidade da reacção fotocatalítica é também fortemente influenciada pela concentração do catalisador. Por esta razão, é necessário determinar em cada caso a concentração óptima de catalisador, de modo a evitar excessos e a garantir eficiência total na absorção de fotões. A presença de elevadas concentrações de catalisador pode ter um efeito determinante criando barreiras à radiação e promovendo, conseqüentemente, a recombinação electrão/lacuna. De igual modo, elevadas concentrações de contaminantes saturam o catalisador, reduzindo a acessibilidade das moléculas de água ou oxigénio, que promovem a formação de radicais hidroxilo (Passarinho, 2002; Gaya e Abdullah, 2008).

Outro parâmetro importante nas reacções de fotocatalise heterogénea é o valor de pH da solução a tratar, pois este factor influencia as propriedades à superfície do catalisador e já foram vários os autores a publicarem trabalhos sobre este efeito (Haque e Muneer, 2003; Parra *et al.*, 2004; Chan *et al.*, 2004). Se o valor de pH da solução de poluentes orgânicos estiver abaixo do ponto isoeléctrico, então a superfície do TiO<sub>2</sub> torna-se carregada positivamente (Equação 1.5), por outro lado, se o valor de pH for superior ao ponto isoeléctrico então a superfície do TiO<sub>2</sub> torna-se carregada negativamente (Equação 1.6) (Pekakis *et al.*, 2006).



Este factor pode portanto influenciar a adsorção de contaminantes à superfície do catalisador.

Na fotocatalise heterogénea, a formação de radicais hidroxilo que promovem a oxidação dos compostos poluentes orgânicos depende da presença de um agente oxidante, que usualmente, é o oxigénio. Contudo, é também possível utilizar outro tipo de oxidantes como o peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou o persulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) que têm capacidade para captar electrões da banda de condução do semiconductor, reduzindo a probabilidade de recombinação do par electrão/lacuna (Passarinho, 2002).

Existem estudos publicados sobre a comparação de ensaios na presença de TiO<sub>2</sub> com adição de oxidante e sem adição de oxidante. Hincapié-Pérez *et al.* analisaram, por exemplo, a evolução da degradação de pesticidas na presença de TiO<sub>2</sub> e na presença do sistema TiO<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> onde concluem que a introdução do oxidante foi bastante benéfica, pois acelerou fortemente a mineralização da solução, levando a uma diminuição no tempo de tratamento (Hincapié-Pérez *et al.*, 2006).

Também a presença de íões inorgânicos em solução, é um factor a ter em conta para o processo fotocatalítico, para evitar que ocorra adsorção à superfície do catalisador. A presença de cloreto e fosfato, por exemplo, inibe a fotomineralização não só por competição para os locais activos do catalisador como porque estas substâncias são também receptoras de radicais (Robert e Malato, 2002). Por outro lado, o nitrato parece não influenciar o processo de fotocatalise, enquanto sobre a acção do sulfato se relatam efeitos contraditórios (Passarinho, 2002).

## *Capítulo 2* MATERIAIS E MÉTODOS

## 2.1 Materiais

### 2.1.1 Pesticidas

Os pesticidas utilizados nos ensaios de fotodegradação encontram-se descritos na Tabela 2.1.

Usaram-se ainda para calibrar o sistema de Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC), soluções dos mesmos pesticidas feitas a partir de padrões Pestanal<sup>®</sup> da marca Riedel-de-Haën. Estes padrões encontravam-se na forma sólida, à excepção do pentaclorofenol que se encontrava em solução metanólica de 100 ng/μL.

No decorrer do trabalho, todas as soluções aquosas foram preparadas com água purificada por um sistema *Millipore Elix S* (condutividade da água: < 0,065 μS).

Tabela 2.1 Características dos pesticidas utilizados nos ensaios de fotodegradação.

Nome	Fórmula Química	P <sub>M</sub> (g/mol)	Pureza	Marca
Alacloro	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	269,77	94,8%	Aragonesas Agro SA.
Atrazina	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215,69	95%	Aragonesas Agro SA.
Clorfenvinfos	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	359,57	93,2%	Aragonesas Agro SA.
Diurão	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	233,10	>97%	Aragonesas Agro SA.
Isoproturão	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206,29	>97%	Aragonesas Agro SA.
Pentaclorofenol	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O	266,34	98%	Sigma Aldrich

### 2.1.2 Catalisador

Tendo em consideração a importância do dióxido de titânio nos ensaios de fotocatalise apresentam-se as principais características do produto usado (P25 da marca Degussa) na Tabela 2.2. Este produto foi, gentilmente, cedido pela Degussa Ibérica, actualmente designada por Evonik Degussa.

Tabela 2.2 Características do dióxido de titânio P25 da marca Evonik Degussa (Malato, 1997).

Peso Molecular (g/mol)	79,90
Área superficial	35-65 m <sup>2</sup> /g
Diâmetro médio de partícula	20 nm
Proporção (anatase:rútilo)	70:30
Densidade aparente	100 g/L
Pureza	> 99,5 %
Toxicidade	Biologicamente inerte

### 2.1.3 Água superficial

Em alguns ensaios de fotocatalise utilizou-se água superficial.

Esta água era uma água não tratada e, como tal, foi previamente filtrada por membranas GH Polypro (membranas de polipropileno hidrofílico, Ø = 47 mm, porosidade = 0,45 µm, PALL).

O lote de água, colhido no mesmo dia, encontrava-se dividido em 4 garrafas de 2,5 L que foram processadas por duas vezes (2 garrafas de cada vez).

### 2.1.4 Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados no decorrer do trabalho e, principalmente, na calibração dos equipamentos de análise do teor em Carbono Orgânico Total (COT), HPLC e Cromatografia Iônica (CI) encontram-se descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Características dos reagentes químicos usados neste trabalho.

Nome	Fórmula Química	P <sub>M</sub> (g/mol)	Pureza	Marca
Acetonitrilo	CH <sub>3</sub> CN	41,05	99,9%	LabScan
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	95-97%	Sigma Aldrich
Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,99	99,5%	Fluka
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	99,5%	Fluka
Fosfato de potássio anidro	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136,09	99%	Sigma Aldrich
Hidrogenocarbonato de sódio	NaHCO <sub>3</sub>	84,01	99,5%	Fluka
Hidrogenoftalato de potássio	KC <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	204,22	99,5	Riedel-de-Haën
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	98%	AKZONOBEL
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32,04	99,9%	Sigma Aldrich
Nitrito de sódio	NaNO <sub>2</sub>	69,00	99%	Fluka
Nitrato de sódio	NaNO <sub>3</sub>	85,01	99,99%	Fluka
Sulfato de sódio anidro	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,02	99%	Sigma Aldrich

## 2.2 Equipamento

### 2.2.1 Reactor utilizado para os ensaios realizados

A montagem utilizada nos ensaios de degradação fotolítica e fotocatalítica das soluções de pesticidas foi projectada e construída no Departamento de Energias Renováveis do INETI, segundo o princípio base da óptica não formadora de imagem.

Este princípio, também designado por princípio do raio extremo, assenta no pressuposto de que para assegurar que toda a radiação vinda de uma fonte (F) é concentrada num receptor (R), é suficiente garantir que a radiação vinda das extremidades da fonte seja desviada para as extremidades do receptor (Figura 2.1) (Passarinho, 2002).

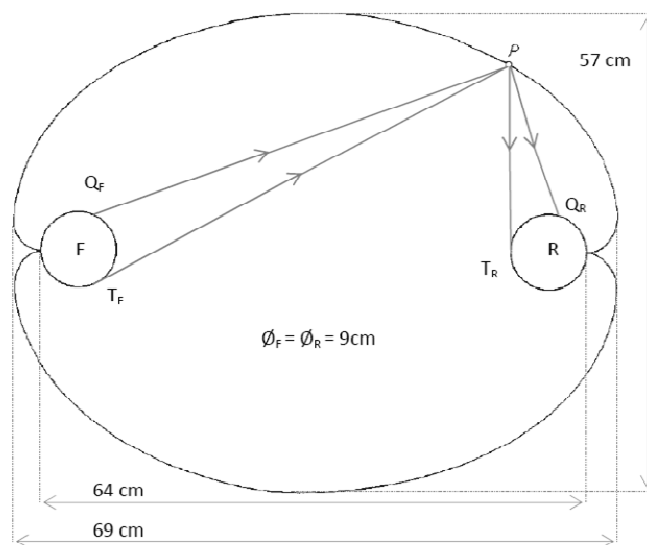


Figura 2.1 Esquema do dispositivo óptico usado (F - Fonte de energia; R - Reactor; P - Ponto genérico do espelho; T<sub>F</sub> e Q<sub>F</sub> - Pontos de origem de luz; T<sub>R</sub> e Q<sub>R</sub> - Pontos receptores de luz) (Passarinho, 2002).

Esta montagem consiste numa caixa de madeira, cujo interior é formado por duas secções simétricas de um espelho. No foco de uma das secções encontra-se a fonte de radiação constituída por 4 lâmpadas, modelo Eversun L40/79K da Osram, dispostas em círculo, e no foco da outra secção encontra-se o vaso de reacção, ou seja, o receptor da radiação (Figura 2.2).



Figura 2.2 Fotografias da montagem utilizada para os ensaios de fotólise e fotocatalise (A - Motor de agitação; B - Secção do espelho; C - Conjunto de lâmpadas; D - Vaso de reacção; E - Ponto de recolha das amostras).

A potência de cada lâmpada, indicada pelo fornecedor, é de 40 W, emitindo 8 W na banda UVA (315-400 nm) e 0,04 W na banda UVB (280-315 nm), sendo as suas dimensões de 58 cm de comprimento e 3,8 cm de diâmetro.

De acordo com o princípio da óptica acima descrito, o vaso de reacção foi construído com um diâmetro interno semelhante ao do envolvente das quatro lâmpadas (9 cm), possuindo, do mesmo modo, forma tubular. O material de que é feito é vidro Duran<sup>®</sup> para que a absorção da radiação por parte do material seja minimizada.

O reactor tubular tem 68 cm de altura, possuindo rebordo esmerilado, ao qual se adaptou, com auxílio de uma pinça metálica, uma cobertura modelo MAF 3/52 da Quickfit constituída por 5 tubuladoras standard (1 central 24/29, 1 paralela 19/26, 1 com 5% de inclinação 19/26, 1 com 10% de inclinação 19/26 e 1 com 15% de inclinação 34/35), com 10 cm de altura e, 15 cm e 10 cm de diâmetro externo e interno, respectivamente (Figura 2.3).



Figura 2.3 Fotografia do vaso de reacção utilizado no decorrer do trabalho experimental.

Para homogeneizar a solução no interior do vaso de reacção utilizou-se uma vareta de vidro com 68 cm de comprimento, possuindo na sua extremidade uma pá de PTFE em forma de meio círculo ( $\varnothing = 7,5$  cm), inserida num motor modelo RW 20 da IKA LABORTECHNIK. A velocidade de agitação utilizada nos ensaios de fotodegradação foi de 750 rpm, confirmada por medida realizada com auxílio de um tacómetro digital.

### 2.2.2 Outro Equipamento

Os equipamentos usados no decorrer do trabalho foram:

- Aparelho de medição de COT modelo 5050 A da Shimadzu;
- Balança de bancada modelo PM4600 da Mettler;
- Balança analítica modelo AB204-S da Mettler Toledo;

- Banho de ultrasons modelo Ultrasons H da P-Selecta;
- Cromatógrafo Iônico modelo ICS-1000 da DIONEX equipado para análise de aniões;
- Cromatógrafo Líquido de Alta Performance modelo Series 1100 da Hewlett Packard;
- Espectrofotômetro de varrimento modelo U2000 da Hitachi;
- Estufa modelo U10 da Memmert;
- Sistema de aquisição de dados da Delta-T Devices;
- Medidor de pH modelo inoLab1 da WTW;
- Motor de agitação modelo RW 20 da IKA LABORTECHNIK;
- Placa de agitação magnética modelo VMS-C7 da WTW;
- Placa de agitação magnética modelo 10517 da Fisher Bioblock Scientific;
- Radiômetro modelo CUV3 da Kipp & Zonen;
- Sistema de purificação de água modelo Elix S da *Millipore*;
- Sistemas de filtração em vácuo da *Millipore*;
- Tacômetro digital de feixe modelo 470 da Testo;
- Vortex modelo VF2 da IKA LABORTECHNIK.

## 2.3 Métodos

### 2.3.1 Avaliação da radiação no sistema de fotodegradação

Embora a Osram indicasse a potência das lâmpadas adquiridas (8 W em UV) realizou-se uma avaliação, em condições reais, da potência da radiação na gama do UV que incide no vaso de reacção, efectuando medições com o auxílio de um radiómetro.

Para tal construiu-se uma placa de madeira com 49 buracos ( $\varnothing = 7$  cm) distribuídos, uniformemente, pela sua dimensão (56 x 58 cm) que corresponde à área do colector solar simulado na montagem usada para os estudos de fotodegradação (Figura 2.4).

O radiómetro foi inserido, individualmente, em cada um dos buracos referidos e realizadas medições com as lâmpadas acesas, em intervalos de 30 s, durante 15 min para cada buraco. Os valores obtidos foram registados por um sistema de aquisição de dados.

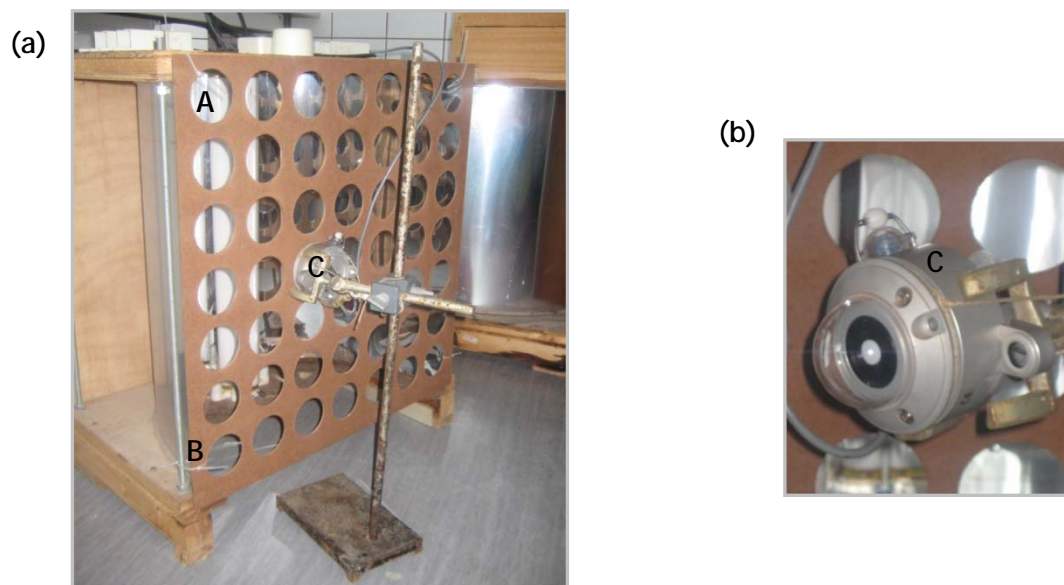


Figura 2.4 Fotografias da montagem utilizada para a avaliação da potência da radiação UV no sistema de fotodegradação: vista geral (a) e radiómetro (b) (A - lâmpadas, B - placa de madeira; C - radiómetro).

### 2.3.2 Espectros de absorção dos pesticidas

Soluções contendo os pesticidas foram caracterizadas em termos do seu espectro de absorção na gama de comprimento de onda entre 200 e 800 nm (ultravioleta: 200-400 nm e visível: 400-700 nm).

Para os seis pesticidas (alacoloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol) analisaram-se concentrações de 1, 2, 5 e 10 mg/L em composto obtidas por diluição (1:2, 1:5, 1:10) de uma solução *stock* de 10 mg/L em pesticida. As soluções *stock* estavam preparadas em água, à excepção do pentaclorofenol que estava preparada em metanol.

### 2.3.3 Caracterização da água superficial

Para se proceder à caracterização química desta água, mediu-se o valor de pH e avaliou-se o teor em COT, assim como a quantidade de sais inorgânicos presentes (cloreto, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato). A água de superfície foi ainda caracterizada em termos do seu espectro de absorção na gama do UV (200-400 nm) e na gama do visível (400-700 nm).

A caracterização foi realizada numa toma de água constituída pelo conteúdo de dois dos garrafões recebidos.

### 2.3.4 Preparação das soluções de pesticida

Foram efectuados ensaios de fotólise e fotocátalise com soluções de cada um dos pesticidas em estudo, em concentração de 1 mg/L. Para o estudo do alacoloro, da atrazina, do clorfenvinfos, do diurão e do isoproturão, procedeu-se à dissolução do pesticida (5 mg) em 5 L de água *Millipore*, à temperatura de 40°C, sob agitação magnética durante uma noite. Devido à baixa solubilidade do pentaclorofenol em água, as suas soluções foram preparadas dissolvendo o composto (5 mg) em 25 mL de água *Millipore*, com adição de

300  $\mu\text{L}$  de NaOH (1 M), sob agitação magnética. Após esta dissolução, fez-se o volume de 5 L com água *Millipore* e ajustou-se o pH para valores na ordem de 6,5 com adição de cerca de 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 N), sob agitação.

Realizaram-se também ensaios de fotocátalise para uma mistura dos seis pesticidas (1 mg/L de cada) dissolvidos quer em água *Millipore* quer em água superficial. Neste caso, o alacloro, a atrazina, o clorfenvinfos, o diurão e o isoproturão foram dissolvidos, conjuntamente em 4 L de água, sob agitação magnética a 40°C. O pentaclorofenol foi dissolvido à parte, de modo semelhante ao descrito anteriormente, tendo sido adicionado, posteriormente à mistura contendo os outros cinco compostos. Fez-se o volume total de 5 L, obtendo uma mistura com 1 mg/L de cada pesticida, cujo pH se ajustou a 6,5 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 N), sob agitação.

No ensaio da mistura de pesticidas em água superficial, o procedimento foi semelhante, diferindo apenas na quantidade de NaOH adicionada ao pentaclorofenol (200  $\mu\text{L}$ ), dado o carácter básico (pH > 9) das águas.

### 2.3.5 Tratamento fotolítico de soluções contendo pesticidas

Os ensaios de fotólise directa foram realizados na montagem apresentada na Figura 2.2. Após a preparação da solução aquosa contendo o pesticida em estudo, transferiram-se 3,6 L para o vaso de reacção, iniciando a agitação. Após 15 min retirou-se uma amostra e para dar início à reacção acenderam-se as lâmpadas.

Ao longo do processo retiraram-se amostras, periodicamente, com um volume de 15 mL, que seguidamente foram filtradas por membranas de acetato de celulose ( $\varnothing = 25$  mm, porosidade = 0,45  $\mu\text{m}$ , Sartorius Stedim).

A evolução da degradação foi avaliada, nas amostras filtradas, em termos de COT, concentração de aniões (cloreto, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato) e procedendo à leitura do valor de pH. Além disso, para avaliar o desaparecimento do pesticida recorreu-se à técnica de HPLC.

### 2.3.6 Tratamento fotocatalítico de soluções contendo pesticidas

O sistema fotocatalítico escolhido foi o UV/TiO<sub>2</sub>, em que ocorre irradiação por luz UV na presença de um catalisador, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

A concentração de dióxido de titânio a utilizar nos ensaios de fotocatalise foi determinada através do estudo do efeito da concentração do catalisador, onde se realizaram vários ensaios fotocatalíticos, experimentando diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> (5 a 75 mg/L) para a degradação do mesmo pesticida, o pentaclorofenol.

Estes ensaios foram realizados de modo semelhante aos ensaios de fotólise directa. Neste caso, antes de se acenderem as lâmpadas, procedeu-se à introdução do TiO<sub>2</sub> no reactor e após homogeneização durante 15 min, retirou-se uma nova amostra. Em seguida, acenderam-se as lâmpadas para dar início ao processo fotocatalítico, durante o qual se retiraram, periodicamente, amostras de 15 mL. Todas as amostras recolhidas foram tratadas e analisadas como descrito no ponto 2.3.5.

Além disso, realizaram-se ensaios de fotodegradação de soluções de vários pesticidas por si só (1 mg/L), dissolvidos em água *Millipore*, e em mistura contendo 1 mg/L de cada pesticida, dissolvida em água *Millipore* e em água superficial. Realizou-se ainda um ensaio de tratamento fotocatalítico da água superficial. Os procedimentos foram semelhantes ao descrito no parágrafo anterior, usando-se 20 mg/L de dióxido de titânio.

### 2.3.7 Métodos analíticos

#### 2.3.7.1 Determinação do teor de COT

O teor de carbono orgânico total (COT) na água resulta da presença de compostos orgânicos em diferentes estados de oxidação. Para avaliar a quantidade de carbono orgânico, é necessário quebrar as moléculas orgânicas existentes na amostra,

convertendo-as a uma forma simples, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que pode ser avaliada quantitativamente (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).

Neste trabalho, analisaram-se tomas de amostra de 10 mL, em que a concentração de COT dissolvido foi obtida pela diferença entre a concentração de carbono total e a concentração de carbono inorgânico. O teor de carbono total foi determinado por oxidação catalítica a alta temperatura ( $680^\circ\text{C}$ ), enquanto o teor em carbono inorgânico foi determinado através da acidificação da amostra por ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Em ambos os casos, o  $\text{CO}_2$  formado foi encaminhado por uma corrente gasosa (ar; 150 mL/min) para um analisador de gases por infravermelho não dispersivo.

Para se obter os valores de concentração de COT foi necessário recorrer a curvas de calibração que foram previamente construídas nas gamas de concentração que se encontram descritas na Tabela 2.4. As soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções *stock* padrão de hidrogenoftalato de potássio e de mistura de hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio, para a determinação do carbono total e do carbono inorgânico, respectivamente.

Tabela 2.4 Gamas de concentrações usadas para construir as curvas de calibração para a determinação de carbono orgânico total (COT).

Carbono Total (mg/L)	Carbono Inorgânico (mg/L)
0,5 - 2	0,25 - 1
2 - 10	1 - 5
10 - 100	5 - 20

### 2.3.7.2 Determinação do teor em sais

A concentração de aniões, como cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), foi avaliada por cromatografia iónica.

Neste método analítico, uma toma da amostra aquosa é injectada na corrente de eluente carbonato/bicarbonato e passa através de uma coluna de permuta iónica. Os aniões em estudo são separados com base em afinidades relativas à coluna e direccionados através de

membranas de troca iónica para um compartimento do sistema de supressão. No supressor, os aniões separados são convertidos nas suas formas ácidas (alta condutividade) e o eluente carbonato/biocarbonato é convertido em ácido carbónico (baixa condutividade). A avaliação quantitativa dos aniões é determinada pela área do pico que é proporcional à condutividade da solução. Por último, os aniões são identificados com base no tempo de retenção quando comparados com soluções padrão (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).

O sistema ICS-1000 da DIONEX compreende uma coluna analítica AS14A (4 x 250 mm, 7 µm de diâmetro de partícula), uma pré-coluna AG14A (4 x 50 mm), um *loop* de 25 µL e um supressor aniónico ASRS-ULTRA II. O fluxo de operação foi de 1 mL/min e a pressão de operação foi de 2300 psi.

O eluente utilizado era uma mistura de 8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 1 mM NaHCO<sub>3</sub> que foi, previamente, filtrada por membranas GH Polypro (membranas de polipropileno hidrofílico, Ø = 47 mm, porosidade = 0,45 µm, PALL) e colocada num banho de ultrasons de modo a ser desgaseificada.

A quantificação dos aniões em cada amostra foi realizada por comparação com curvas de calibração construídas a partir de misturas padrão de concentrações na gama de 0,1-25 mg/L contendo cloreto de sódio, nitrito de sódio, nitrato de sódio, fosfato de potássio monobásico e sulfato de sódio.

### 2.3.7.3 Determinação do teor em pesticida

Para avaliar a concentração de alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol nas amostras recorreu-se à técnica de HPLC.

A técnica de cromatografia líquida consiste na partição dos componentes da toma de uma amostra entre a fase móvel e a fase estacionária, sendo a fase estacionária constituída por micro partículas de sílica empacotadas numa coluna, que é atravessada pela fase móvel líquida. A separação consiste então num balanço entre forças intermoleculares estabelecidas entre a amostra e as fases estacionária e móvel. À saída da coluna encontra-se um detector UV que proporciona a identificação e quantificação dos componentes da amostra.

O sistema de HPLC utilizado no decorrer deste trabalho era constituído por um aparelho modelo Série 1100 da Hewlett Packard equipado com uma coluna de sílica, Luna C<sub>18</sub> de fase reversa, (5 µm, 4,6 x 150 mm da Phenomenex), um *loop* de injeção de 20 µL, desgaseificador, uma bomba quaternária e um detector UV.

Os eluentes utilizados para a análise dos pesticidas foram previamente filtrados por membranas GH Polypro (membranas de polipropileno hidrofílico, Ø = 47 mm, porosidade = 0,45 µm, PALL) e desgaseificados em banho de ultrasons.

A análise dos pesticidas (alacoloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão e isoproturão) foi otimizada testando diferentes fluxos (0,5 e 0,7 mL/min) e diferentes composições do eluente (misturas de acetonitrilo e água (ACN:H<sub>2</sub>O) com o ACN a variar entre 50 e 65%).

As condições finais de análise escolhidas apresentam-se na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Condições analíticas para detecção dos compostos estudados individualmente em HPLC (Velocidade de fluxo = 0,5 mL/min).

Composto	Comprimento de onda, λ (nm)	Fase móvel (proporção)	Intervalo de Calibração (mg/L)	Tempo de retenção (min)
Alacoloro	225	Acetonitrilo:Água (60%: 40%)	10 - 0,02	15,7
Atrazina	240	Acetonitrilo:Água (60%: 40%)	10 - 0,01	7,1
Clorfenvinfos	240	Acetonitrilo:Água (60%: 40%)	10 - 0,01	Isómero A: 16,4 Isómero B: 19,1
Diurão	254	Acetonitrilo:Água (60%: 40%)	10 - 0,01	6,7
Isoproturão	236	Acetonitrilo:Água (60%: 40%)	10 - 0,01	6,5
Pentaclorofenol	220	Metanol:Água pH=3* (90%: 10%)	10 - 0,02	10,9

\* pH ajustado com adição de 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 1 L de água.

No caso da análise de soluções contendo clorfenvinfos foram detectadas e contabilizadas duas formas isoméricas do composto que se designaram por A e B, sendo a forma A, o isómero mais abundante (90%).

Para determinar a concentração dos pesticidas em estudo construíram-se curvas de calibração a partir de uma solução mãe metanólica de 0,5 g/L em composto.

Nos ensaios de fotodegradação de misturas, a análise do teor em cada um dos seis pesticidas foi realizada em dois passos:

- Avaliação do teor em pentaclorofenol nas condições referidas na Tabela 2.5;
- Separação dos restantes cinco pesticidas numa única análise, a um comprimento de onda de 210 nm com uma velocidade de fluxo de 0,5 mL/min e um gradiente misto de ACN e H<sub>2</sub>O (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 Condições analíticas para separação da mistura dos cinco pesticidas em HPLC (velocidade de fluxo = 0,5 mL/min).

Composto	Comprimento de onda, $\lambda$ (nm)	Fase móvel ACN:H <sub>2</sub> O (proporção)	Intervalo de calibração (mg/L)	Tempo de retenção (min)
Alacloro	210	0-15 min 35%:65% 15-25 min 35%:65% para 60%:40% 25-45 min 60%:40% Equilíbrio final: 5 min a 35%:65%	8 - 0,3	36,9
Atrazina			8 - 0,1	22,7
Clorfenvinfos			8 - 0,1	Isómero A: 39,0 Isómero B: 42,1
Diurão			8 - 0,1	23,6
Isoproturão			8 - 0,1	24,4

## *Capítulo 3* RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Características de absorção de radiação dos pesticidas

Um processo de fotodegradação implica a absorção de radiação pelo composto a estudar ou por um catalisador.

Por isso, realizou-se um breve estudo sobre o tipo de espectro de absorção dos pesticidas nas gamas da radiação ultravioleta e visível (UV-Vis) que são gamas principais em que emite a radiação solar.

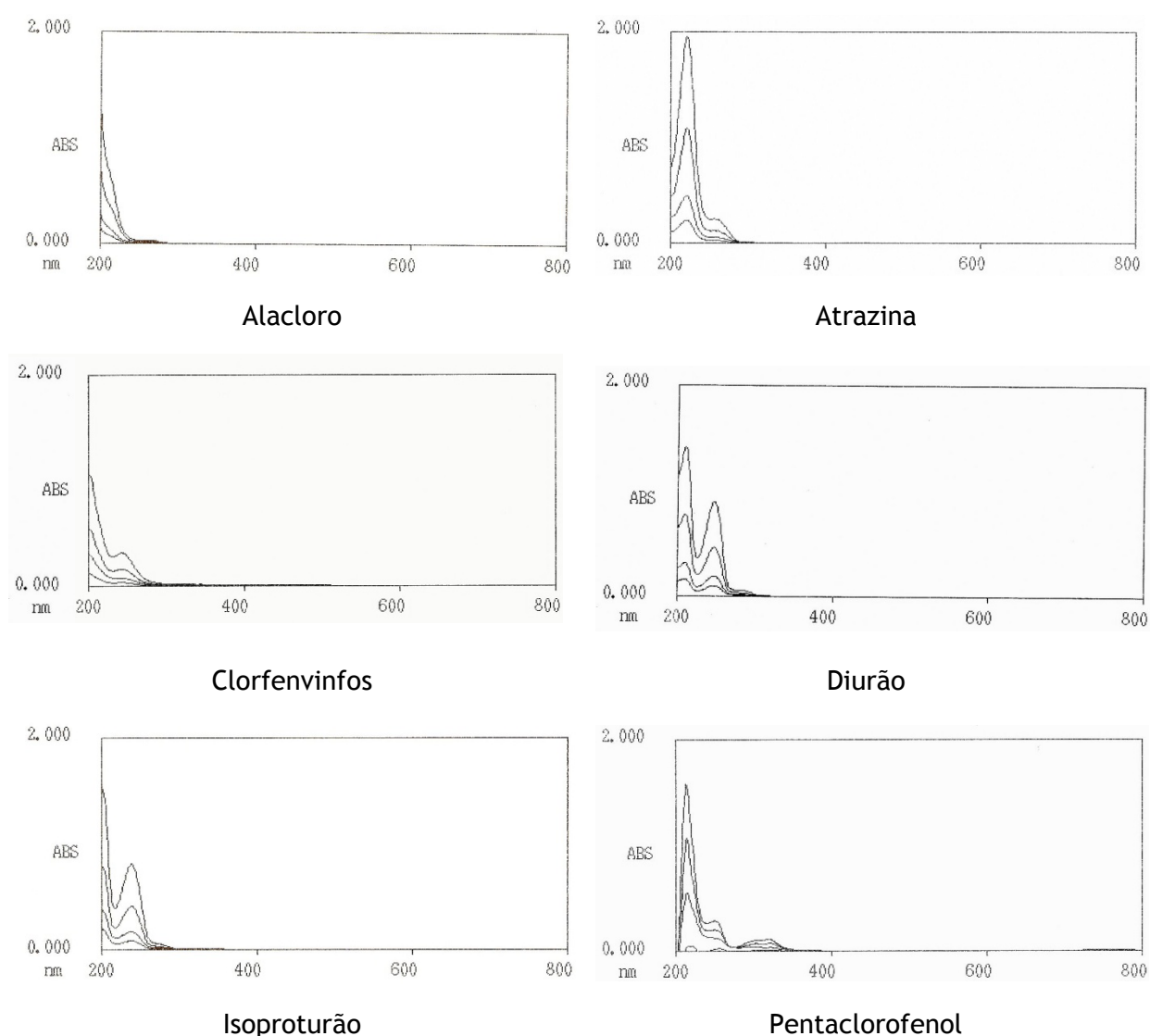


Figura 3.1 Espectros de absorção dos pesticidas em estudo (a ordem do traçado é de 1, 2, 5 e 10 mg/L de composto).

Pelo traçado dos espectros de absorção UV-Vis obtidos pode-se afirmar que todos os pesticidas em estudo absorvem, essencialmente na gama do UV (200 a 400 nm), o que seria de esperar devido à sua estrutura molecular constituída por anéis aromáticos e carga deslocalizada.

Pode-se ainda constatar que, à excepção do alacloro, os pesticidas apresentam, pelo menos, um pico bem definido nesta gama (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 Valores de comprimento de onda para os picos máximos de absorção, na gama UV-Vis, para os pesticidas estudados.

Pesticida	Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máximo}}$ (nm)
Atrazina	221
Clorfenvinfos	243
Diurão	210 e 247
Isoproturão	238
Pentaclorofenol	215

## 3.2 Caracterização da água superficial

O principal objectivo deste trabalho consistia no tratamento de águas superficiais. Deste modo, procedeu-se à caracterização química da água de superfície utilizada nos ensaios de fotocatalise de acordo com os parâmetros em questão (Tabela 3.2).

O volume total de água superficial recebido (10 L) foi filtrado em duas ocasiões distintas (5 L de cada vez). A caracterização apresentada corresponde ao primeiro lote da toma.

Tabela 3.2 Caracterização química da água de superfície (nd - não detectado).

Parâmetro	Valores obtidos
pH	9,49
Carbono Inorgânico (mg/L)	16,38
Carbono Orgânico Total - COT (mg/L)	1,48
Cloreto (mg/L)	49,35
Nitrito (mg/L)	nd
Nitrato (mg/L)	5,61
Fosfato (mg/L)	nd
Sulfato (mg/L)	53,99

Para além da caracterização química da água de superfície, traçou-se também o seu espectro de absorção nas gamas da radiação de UV-Vis, tendo em vista a degradação fotocatalítica (Figura 3.2).

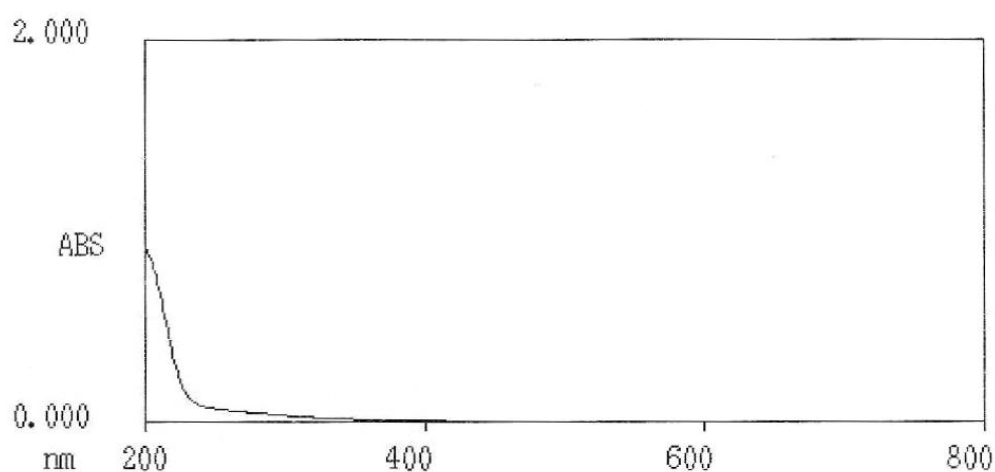


Figura 3.2 Espectro de absorção da água de superfície.

Pelo traçado do espectro de absorção UV-Vis obtido pode-se afirmar que a água de superfície possui componentes que absorvem na gama do UV (200 a 400 nm).

### 3.3 Teste e/ou otimização de técnicas analíticas

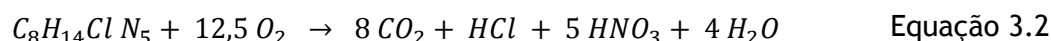
As principais variáveis num processo de fotodegradação são o teor em COT que vai sendo reduzido com a mineralização da amostra, o teor em composto que permite avaliar o nível de destruição, e o teor em sais que identifica a libertação de substituintes inorgânicos das moléculas.

A mineralização completa de cada pesticida estudado está descrita nas Equações 3.1 a 3.6 (Maldonado *et al.*, 2007). Durante este processo todo o carbono é convertido a CO<sub>2</sub>, enquanto os restantes elementos presentes nas moléculas são libertados ficando em solução na forma de ácidos minerais, clorídrico (HCl), nítrico (HNO<sub>3</sub>) e/ou fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Deste modo, pode-se calcular a concentração de carbono e a concentração de aniões gerados por destruição de 1 mg/L de pesticida (Tabela 3.3).

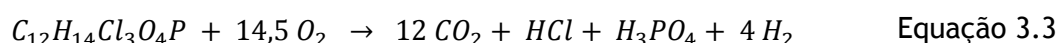
Alacloro



Atrazina



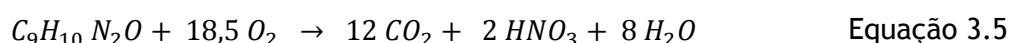
Clorfenvinfos



Diurão



Isoproturão



Pentaclorofenol

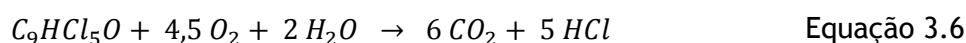


Tabela 3.3 Concentração de carbono, cloro, azoto e/ou fosfato presente em 1 mg/L de pesticida.

Pesticida	Fórmula Molecular	P <sub>M</sub> (g/mol)	Concentração (mg/L)			
			C	Cl	N	P
Alacloro	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	269,77	0,62	0,13	0,05	-
Atrazina	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215,69	0,45	0,16	0,32	-
Clorfenvinfos	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	359,57	0,40	0,30	-	0,09
Diurão	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	233,10	0,46	0,30	0,12	-
Isoproturão	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206,29	0,70	-	0,14	-
Pentaclorofenol	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O	266,34	0,27	0,67	-	-

No início deste trabalho realizaram-se então alguns ensaios de aplicação das várias técnicas analíticas a utilizar: oxidação catalítica a alta temperatura, cromatografia iónica e HPLC.

### 3.3.1 Avaliação do teor em COT

O primeiro passo para a aplicação desta técnica consistiu na calibração do equipamento, para posterior avaliação do teor de COT nas tomas de amostra dos ensaios de fotodegradação efectuados.

De seguida, realizou-se um primeiro ensaio fotolítico com uma solução de 1 mg/L de alacloro. Nesse ensaio, utilizaram-se frascos de plástico para guardar as amostras, mas ao avaliar a concentração em COT, encontraram-se, em geral, valores muito acima do esperado e sem uma variação lógica de redução como seria de esperar (Tabela 3.4).

Pensou-se então que as oscilações nos valores obtidos poderiam estar relacionadas com o uso de frascos de plástico e pelo facto do ácido usado para neutralizar o detergente da máquina de lavar material, ser um ácido orgânico.

Tabela 3.4 Teor em COT no ensaio de fotólise de uma solução contendo 1 mg/L de alacloro.

Tempo (min)	Teor em COT (mg/L)
0	8,58
4	7,45
6	1,02
8	6,76
10	5,76
15	4,94
20	2,82
25	4,25
30	6,18
60	8,19
120	8,51

Assim, passaram a usar-se tubos de ensaio de vidro tipo pirex, para guardar as amostras. Este material de vidro foi previamente passado por mistura cromo-sulfúrica, constituída por ácido sulfúrico e dicromato de potássio, e por água *Millipore*, na tentativa de reduzir a contaminação orgânica.

Contudo, continuou a não ser possível obter resultados fiáveis (Figura 3.3) já que, para além do material de vidro passado por mistura cromo-sulfúrica (tubos e seringas), usava-se outro tipo de material não tratado (filtros) que poderia aportar carbono às amostras.

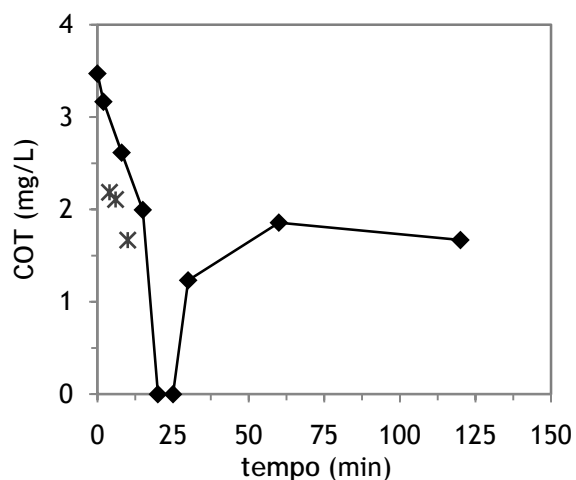


Figura 3.3 Evolução do teor em COT num ensaio de fotocatalise de uma solução aquosa de pentaclorofenol, por irradiação de luz UV na presença de 50 mg/L de dióxido de titânio (valores desprezados com o símbolo \*).

O problema principal é que, devido às baixas concentrações de carbono existentes em solução nas amostras (< 0,7 mg/L, Tabela 3.4), qualquer possível contaminação provoca erros significativos na avaliação do teor de COT. Por esta razão, decidiu-se abandonar a avaliação do teor em COT nos ensaios de fotodegradação realizados com as soluções individuais de pesticidas em concentração de 1 mg/L. No entanto, retomou-se a utilização desta técnica nos ensaios de fotocatalise efectuados com mistura de pesticidas, uma vez que o teor em COT era superior ( $\approx$  3 mg/L).

### 3.3.2 Avaliação do teor em sais por cromatografia iónica

A concentração em aniões foi avaliada recorrendo à técnica de cromatografia iónica já que a destruição dos pesticidas estudados poderia gerar a formação de cloreto (alacoloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão e pentaclorofenol), fosfato (clorfenvinfos) e/ou nitrito e nitrato (alacoloro, atrazina, diurão e isoproturão).

No entanto, tal como observado para a avaliação do teor em COT, também neste caso se verificou uma grande oscilação, sem sequência lógica, nos valores experimentais obtidos, principalmente em relação à concentração de cloretos (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 Variação do teor de cloreto obtido num ensaio de fotodegradação de uma solução contendo pentaclorofenol em presença de 5 mg/L de  $\text{TiO}_2$  e com recolha de amostras em tubos de vidro passados por solução cromo-sulfúrica.

Tempo (min)	Teor em Cloreto (mg/L)
0	6,81
4	19,02
8	6,12
15	11,60
20	11,57
25	13,23
30	11,06
60	16,68
120	28,08

Quando as amostras do ensaio de fotocatalise foram recolhidas em tubos de ensaio de vidro passados por mistura cromo-sulfúrica, observou-se também nos cromatogramas o aparecimento de um novo pico correspondente ao teor em sulfato, pois a elevada concentração usada no processo de lavagem tornava difícil a remoção final completa. Contudo, a concentração de sulfato mantinha-se constante ao longo dos ensaios efectuados e, como nenhum dos pesticidas em estudo têm átomos de enxofre, este pico não alterava os resultados.

Relativamente à avaliação do teor em cloreto pensou-se ainda, inicialmente, que os elevados valores resultariam de um mau funcionamento do equipamento de purificação de água. No entanto, uma contaminação desta natureza apenas influenciaria introduzindo um sinal de base que seria detectado ao longo de todo o ensaio sem grandes oscilações.

A mineralização dos compostos estudados conduziria à libertação de concentrações em sais entre 0,13 - 0,67 mg/L para cloreto, 0,05 - 0,32 mg/L para nitrato e nitrito, e/ou 0,09 mg/L para fosfato (Tabela 3.3). Assim, com valores de base elevados, o erro associado ao método de detecção também não permitiu a obtenção de valores fiáveis.

Tal como no ponto anterior, também no caso da cromatografia iónica se decidiu abandonar a avaliação da concentração de aniões ao longo dos ensaios de fotodegradação realizados.

### 3.3.3 Técnica de HPLC

Para a optimização das condições analíticas na determinação dos pesticidas por HPLC, começou por se injectar soluções padrão de 10 mg/L de todos os pesticidas. As condições usadas foram as referidas por outros autores para uma coluna idêntica, Luna C<sub>18</sub> de fase reversa (5 µm, 3 x 150 mm da Phenomenex) (Hincapié-Pérez *et al.*, 2006; Maldonado *et al.*, 2007):

- a) Velocidade de fluxo: 0,5 mL/min;
- b) Razão de eluentes (ACN:H<sub>2</sub>O): 60%:40%.

Apesar de todos os compostos terem máximos de absorção diferentes (Figura 3.1 e Tabela 3.1) para os testes de optimização usou-se o comprimento de onda de 225 nm. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 3.6. Apenas o pentaclorofenol não foi detectado nestas condições e o clorfenvinfos foi o único dos cinco pesticidas detectados

nestas condições que apresentou picos relativos a duas formas isoméricas com abundância relativa de 90% e 10%. Estes dois picos apresentam-se seguidos, embora com boa separação.

Na tentativa de otimizar a análise variaram-se algumas das condições de operação, nomeadamente, a razão de eluentes e a velocidade de fluxo (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 Efeito da composição do eluente e da velocidade de fluxo no tempo de retenção e na área do pico obtidos, na análise por HPLC de soluções contendo pesticidas ( $\lambda = 225$  nm).

Pesticida	Razão de eluentes (%) (ACN:H <sub>2</sub> O)	Velocidade de fluxo (mL/min)	Tempo de retenção (min)	Área de pico
Alacloro	60:40	0,5	15,3	506
Atrazina			7,0	3405
Clorfenvinfos *			16,5	578
Diurão			6,8	689
Isoproturão			6,5	669
Alacloro	50:50	0,5	29,0	475
Atrazina			9,9	3542
Clorfenvinfos *			34,4	541
Diurão			9,6	680
Isoproturão			9,3	654
Alacloro	65:35	0,5	12,0	448
Atrazina			6,2	3721
Clorfenvinfos *			12,5	588
Diurão			5,9	670
Isoproturão			5,7	672
Alacloro	60:40	0,7	11,0	295
Atrazina			5,0	2594
Clorfenvinfos *			12,0	396
Diurão			4,8	511
Isoproturão			4,6	528

\* Dados referentes ao isómero mais abundante.

Verificou-se que o aumento da velocidade de fluxo reduziu a área detectada para cada pico, enquanto o aumento da quantidade de ACN na mistura de eluente (Tabela 3.6), reduzindo a polaridade, não provocou grandes alterações no valor da área, mas apenas em alguns casos um ligeiro aumento (< 10%).

O efeito da composição de eluente foi no entanto bastante notório no tempo de retenção, observando-se um aumento do tempo de retenção com o aumento da quantidade de H<sub>2</sub>O no eluente.

Em face dos resultados obtidos, escolheram-se então as condições de ACN:H<sub>2</sub>O (60%:40%) e 0,5 mL/min para a análise dos cinco pesticidas. Relativamente ao comprimento de onda (Tabela 3.7) foi decidido usar em cada caso um valor próximo do máximo de absorção para cada pesticida (Tabela 3.1), que se encontrava já testado por outros autores (Maldonado *et al.*, 2007).

Tabela 3.7 Comprimento de onda utilizado na análise por HPLC de alguns dos pesticidas estudados.

Pesticida	Comprimento de onda, $\lambda$ (nm)
Alacloro	225
Atrazina	240
Clorfenvinfos	240
Diurão	254
Isoproturão	236

Para a análise do pentaclorofenol testaram-se condições diferentes também já descritas por outros autores (Maldonado *et al.*, 2007):

- Comprimento de onda: 220 nm
- Velocidade de fluxo: 0,5 mL/min;
- Razão de eluentes (Metanol:H<sub>2</sub>O pH=3) 90%:10%.

Este composto possui uma estrutura sensível a variações de pH, devido aos cinco átomos de cloro que se encontram ligados ao anel aromático. Neste caso, também se estudou o efeito da variação da razão de eluentes (Metanol:H<sub>2</sub>O pH=3) (Tabela 3.8).

Tabela 3.8 Efeito da composição do eluente no tempo de retenção e na área do pico obtidos, na análise por HPLC de soluções contendo pentaclorofenol.

Razão de eluentes (%) (Metanol:H <sub>2</sub> O pH=3)	Tempo de retenção (min)	Área de pico
90:10	10,6	2789
80:20	24,5	2979

Com o aumento do teor em água na composição do eluente, ocorreu apenas um pequeno aumento na área de pico (6%), mas o tempo de retenção aumentou para o dobro. Assim, escolheram-se as condições de Metanol:H<sub>2</sub>O pH=3 (90%:10%).

Para o caso da mistura dos seis pesticidas, a análise efectuou-se em dois passos:

- Análise do teor em pentaclorofenol;
- Análise do teor dos outros cinco pesticidas.

Neste último caso e dadas as substanciais afinidades estruturais dos vários pesticidas, foi necessário proceder também a uma optimização de condições relativamente à composição do eluente.

Dado o baixo efeito da velocidade de fluxo manteve-se a escolha original de 0,5 mL/min e em relação ao comprimento de onda escolheu-se 210 nm, por ser um comprimento de onda onde os cinco pesticidas absorvem (Figura 3.1) e também por já ter sido usado por outros autores (Hincapié *et al.*, 2005; Hincapié-Pérez *et al.*, 2006).

Neste caso, a optimização baseou-se, essencialmente, na criação de um gradiente de eluente que permitisse obter uma boa separação de picos, nomeadamente, da atrazina, do diurão e do isoproturão numa primeira zona e do alacloro e do clorfenvinfos noutra zona posterior do cromatograma (Figura 3.4).

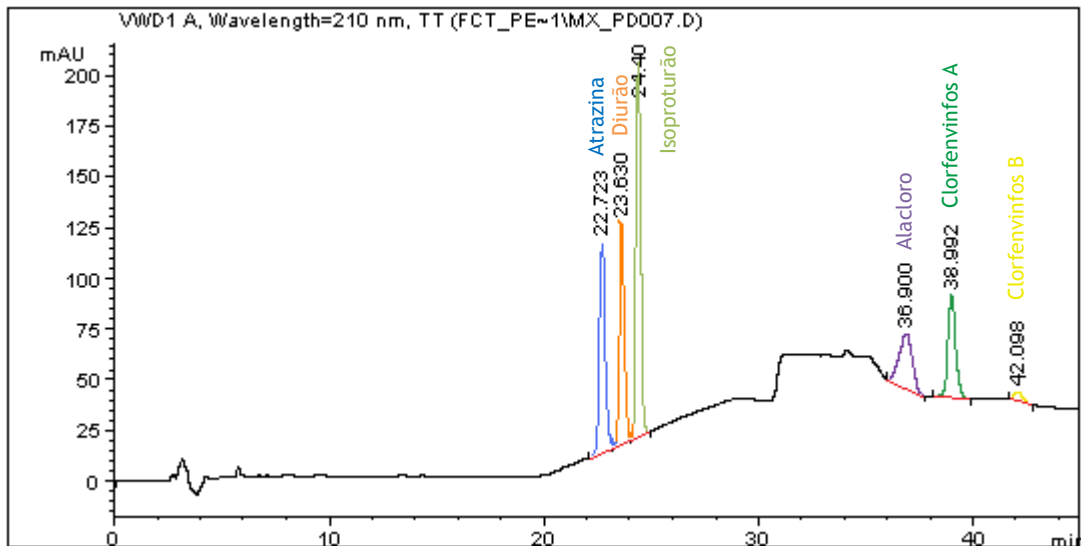


Figura 3.4 Cromatograma da mistura dos cinco pesticidas (alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão e isoproturão) obtido por HPLC ( $\lambda = 210 \text{ nm}$ ; velocidade de fluxo =  $0,5 \text{ mL/min}$ ).

As condições finais escolhidas foram as seguintes:

- Comprimento de onda:  $210 \text{ nm}$ ;
- Velocidade de fluxo:  $0,5 \text{ mL/min}$ ;
- Gradiente de eluição (ACN:H<sub>2</sub>O):
  - Durante os primeiros  $15 \text{ min}$ , razão de eluentes de  $35\%:65\%$ ;
  - Entre  $15$  e  $25 \text{ min}$ , gradiente para passar de  $35\%:65\%$  para  $60\%:40\%$ ;
  - Até aos  $45 \text{ min}$ , razão de eluentes de  $60\%:40\%$ ;
  - No final,  $5 \text{ min}$  para equilibrar a coluna nas condições iniciais.

### 3.4 Estudo da radiação UV no sistema de fotodegradação

Para confirmar a potência da radiação emitida pelas lâmpadas fez-se um estudo com auxílio de um radiómetro para medir a radiação UV que chega ao vaso de reacção.

Para tal efectuaram-se medições para cada um dos 49 buracos de uma grelha com dimensão igual à do colectador simulado na montagem laboratorial. Posteriormente, calculou-se a média das medições de radiação obtidas em cada buraco individualmente, após cerca de 2 s de estabilização.

Os dados obtidos podem ser visualizados graficamente na Figura 3.5, sendo o valor médio de radiação para os 49 buracos de  $26,76 \text{ W/m}^2$ .

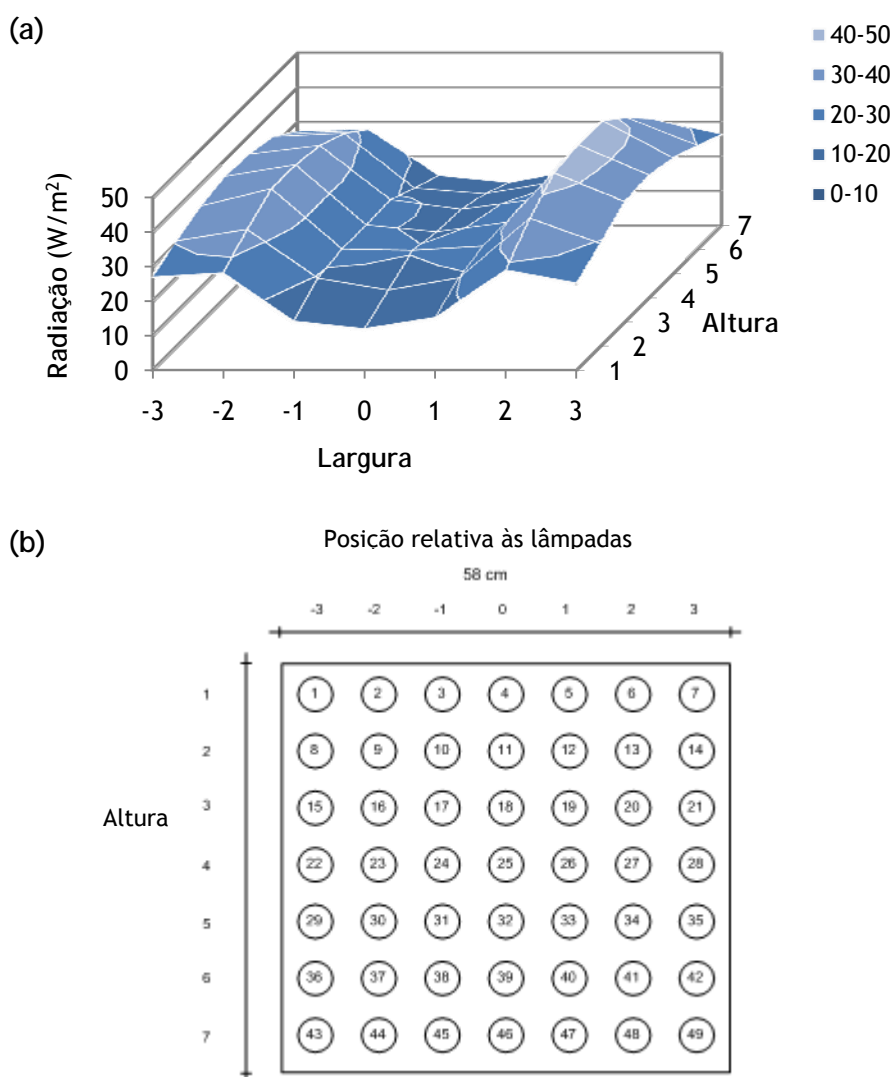


Figura 3.5 Radiação UV medida ao longo da grelha de madeira (a) segundo a distribuição axial dos buracos (b).

De acordo com a Figura 3.5, pode-se verificar que ocorreu simetria horizontalmente em relação à posição das lâmpadas. O menor valor de radiação UV medido registou-se nos buracos que se encontravam à frente das lâmpadas (posição relativa: 0) e os maiores nas posições -2 e +2, reflectindo a ocorrência de fenómenos de reflexão e dispersão da radiação. A aproximação à parede espelhada provoca uma nova redução no valor medido de radiação. Em relação à altura da placa de madeira, os buracos situados a uma altura média (entre 3 e 5) foram os que registaram maior índice de radiação UV.

Sendo a área da placa de madeira de  $0,325 \text{ m}^2$ , para calcular a potência multiplicou-se a radiação média medida pela área, obtendo-se o valor de  $8,69 \text{ W}$ .

O princípio base da óptica não formadora de imagem refere que toda a radiação que é emitida e, conseqüentemente que chega à placa de madeira é redireccionada através da secção de espelho para o vaso de reacção.

Deste modo, poder-se-á afirmar que a radiação que chega ao reactor é de  $53,01 \text{ W/m}^2$  de reactor, considerando toda a área lateral do cilindro formado pela zona tubular do vaso de reacção, similar à das lâmpadas (58 cm de altura).

$$A_{Lateral} = 2\pi r h = 1639,9 \text{ cm}^2 \cong 0,164 \text{ m}^2$$

### 3.5 Fotodegradação de soluções contendo pesticidas

As soluções orgânicas sujeitas à radiação da luz solar sofrem alterações ao nível dos seus componentes químicos, o que leva a uma eventual degradação a longo prazo. Assim, para reduzir a morosidade do processo e aumentar a sua eficácia, de modo a que possa ser utilizado como método de tratamento de águas de captação, é necessário associar a este processo a presença de um catalisador, facilitando a formação de radicais de elevado poder oxidante que intervêm na degradação dos compostos.

Neste trabalho, realizou-se um estudo de fotodegradação de soluções contendo pesticidas (alacolor, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol). Dado que as águas de superfície têm apenas vestígios de pesticidas prepararam-se soluções aquosas com concentração de 1 mg/L de pesticida.

Os ensaios de fotodegradação dos pesticidas foram realizados no sistema fotocatalítico descrito na secção 2.2.1, onde se utilizou um volume de 3,6 L e uma velocidade de agitação de 750 rpm. O sistema estava equipado com 4 lâmpadas dispostas em círculo e que emitiam uma radiação UV de 53,01 W/m<sup>2</sup> de reactor (8,69 W no sistema).

As soluções individuais de pesticida foram preparadas por dissolução em água *Millipore* sob agitação a 40°C. No entanto, para o caso do pentaclorofenol foi necessário recorrer a outra estratégia, pois os primeiros ensaios de fotocatalise realizados com pentaclorofenol não foram bem sucedidos devido à incompleta dissolução deste composto em água.

Observou-se que os valores da concentração de pentaclorofenol da primeira amostra (antes da adição de catalisador), apresentavam uma enorme discrepância da toma não filtrada para a filtrada (Tabela 3.9).

Tabela 3.9 Valores de concentração inicial de pentaclorofenol para vários ensaios de fotocatalise com diferentes concentrações de catalisador (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L).

Ensaio de Fotocatalise	Pentaclorofenol (mg/L)	
	Amostra 0' Não filtrada	Amostra 0' Filtrada
[TiO <sub>2</sub> ] = 5 mg/L	0,72	0,29
[TiO <sub>2</sub> ] = 10 mg/L	0,39	0,06
[TiO <sub>2</sub> ] = 20 mg/L	1,14	0,49

Este composto é de entre os seis estudados o que apresenta menor solubilidade em água, 14 mg/L a 25°C (Tabela 1.2). No entanto, em pH fortemente básico, este composto assume uma forma extremamente solúvel em água. Por isso, a dissolução do pentaclorofenol passou a ser realizada a pH básico (com adição de NaOH), repondo-se o pH a valores perto da neutralidade (com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), imediatamente antes de se iniciar qualquer ensaio de fotodegradação.

Além disso, nos ensaios seguintes, retiraram-se sempre amostras de controlo antes da adição do catalisador, sendo uma toma não filtrada e a outra filtrada para comprovar se a dissolução do composto tinha sido bem sucedida.

### 3.5.1 Estudo do efeito da concentração de catalisador

O catalisador utilizado neste trabalho foi o dióxido de titânio P25 da Degussa, porque é um composto químico estável, de baixo custo e estável à fotocorrosão, e por estas razões é o mais usado neste tipo de tratamentos (Konstantinou e Albanis, 2003; Gaya e Abdullah, 2008). Alguns autores verificaram que a fotodegradação era mais eficiente com o catalisador TiO<sub>2</sub> P25 da Degussa em comparação com outros tipos de dióxido de titânio, como o Hombicat UV 100 da Sachtleben Chemie GmbH e PC 500 da Millennium Inorganics (Gaya e Abdullah., 2008; Haque e Muneer, 2003).

Num processo de fotocatalise, a quantidade de catalisador é um parâmetro importante porque afecta a velocidade de degradação dos compostos orgânicos, e a concentração óptima de catalisador depende da natureza dos compostos e da geometria do reactor (Parra *et al.*, 2004). Assim, para determinar a concentração óptima de TiO<sub>2</sub> a usar neste trabalho, efectuaram-se vários ensaios fotocatalíticos utilizando entre 5 e 75 mg/L de catalisador.

O pentaclorofenol foi o composto escolhido para estes ensaios de fotocatalise e os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.6.

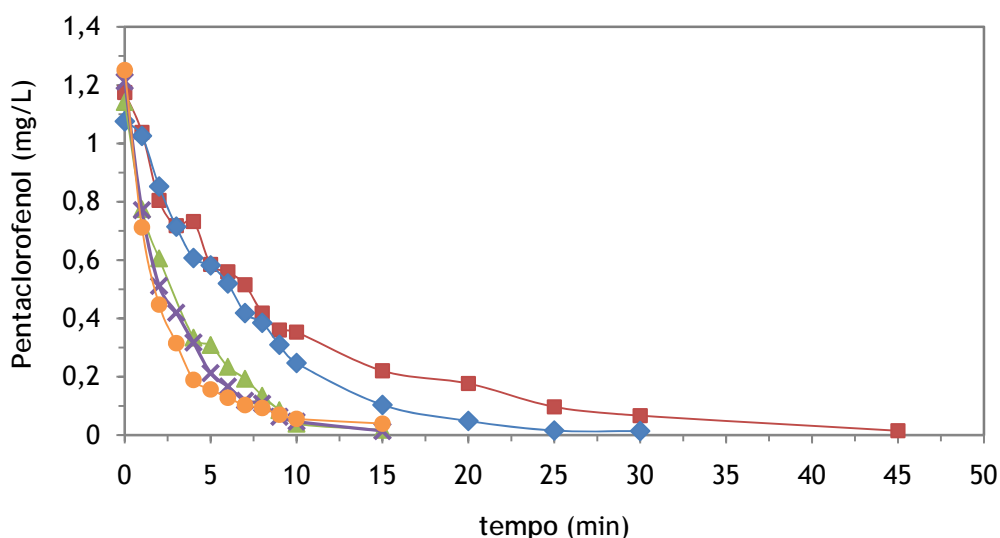


Figura 3.6 Evolução da degradação de 1 mg/L de pentaclorofenol ao longo do tempo, na presença de diferentes concentrações de dióxido de titânio (5 mg/L (■); 10 mg/L (◆); 20 mg/L (▲); 50 mg/L (×); 75 mg/L (●)).

O pentaclorofenol foi degradado ao fim de 45 min (99% do composto original degradado) na presença de 5 mg/L de TiO<sub>2</sub>, enquanto na presença de 10 mg/L de catalisador, o composto foi degradado após 30 min do início do processo fotocatalítico (99% de pentaclorofenol degradado). Pela observação da Figura 3.6, pode-se ainda constatar que para as concentrações de 20, 50 e 75 mg/L de TiO<sub>2</sub>, a degradação do pentaclorofenol foi bastante semelhante, ocorrendo o desaparecimento do composto ao fim de, aproximadamente, 15 min (98% de degradação).

A degradação fotocatalítica de compostos segue, em geral, uma cinética de primeira ordem, onde a velocidade da reacção química é proporcional à concentração do pesticida.

A lei da velocidade de primeira ordem é dada pela Equação 3.7.

$$-\frac{\partial[P]}{\partial t} = k [P] \quad \text{Equação 3.7}$$

Após integração obtém-se a seguinte equação:

$$\ln[P] = -k t + \ln [P]_0 \quad \text{Equação 3.8}$$

A Equação 3.8 é uma relação linear  $y = mx + b$ , sendo  $m$  o declive da recta obtida quando se representa graficamente  $y$  em função de  $x$ . Assim sendo, a representação gráfica de  $\ln [P]$  em função do tempo,  $t$ , é uma linha recta de declive  $-k$ . Esta relação linear permite calcular a constante de velocidade,  $k$  (Chang, 1994).

A representação logaritmica da variação da concentração de pentaclorofenol em função do tempo é linear, como seria de esperar e na Figura 3.7 apresenta-se um exemplo da representação obtida para o ensaio realizado com 5 mg/L de dióxido de titânio.

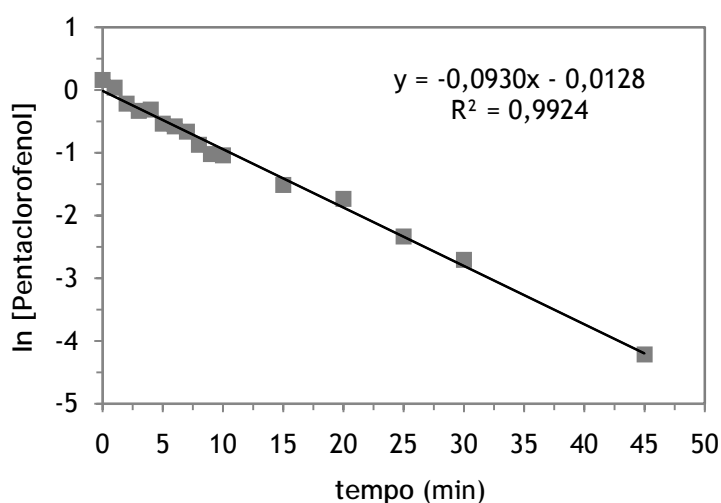


Figura 3.7 Representação logaritmica da variação da concentração de pentaclorofenol em função do tempo, na presença de 5 mg/L de  $\text{TiO}_2$ .

Este facto tornou possível o cálculo da velocidade de degradação ( $k$ ) do pentaclorofenol para cada concentração de catalisador utilizada neste estudo (Tabela 3.10) (Apêndice I.1).

Tabela 3.10 Taxas de degradação de 1 mg/L de pentaclorofenol com diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$ .

$\text{TiO}_2$ (mg/L)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
5	0,093
10	0,161
20	0,270
50	0,297
75	0,275

A representação gráfica dos dados da Tabela 3.10 encontra-se na Figura 3.8.

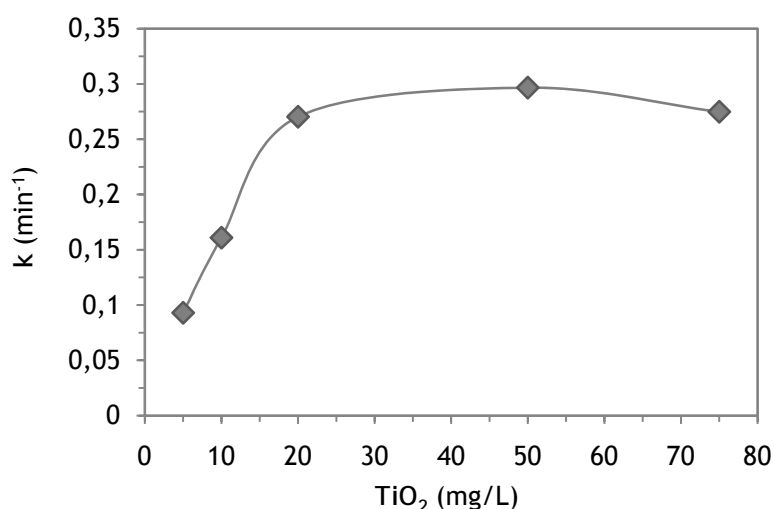


Figura 3.8 Efeito da concentração de TiO<sub>2</sub> na eficiência da fotodegradação de soluções contendo 1 mg/L de pentaclorofenol.

Na Figura 3.8 pode-se observar que a velocidade de degradação aumentou, proporcionalmente, com o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> no processo fotocatalítico, até se atingir um patamar. Este aumento é resultante de um maior número de locais activos no vaso de reacção, mas quando se atinge o patamar significa que o número de locais activos é já suficiente. No entanto, a partir de 50 mg/L de TiO<sub>2</sub>, a velocidade de degradação sofreu um pequeno decréscimo, provavelmente porque o efeito do aumento do número de locais activos passou a concorrer com o efeito de eventual obstrução à luz, provocado pelo aumento do número de partículas de catalisador no reactor. Este efeito da concentração de catalisador na eficiência do processo fotocatalítico foi também já observado por outros autores, que sugerem a ocorrência de barreiras para a absorção dos fótons, provavelmente devido à agregação de partículas de TiO<sub>2</sub>, levando à diminuição de locais activos à superfície do catalisador e consequentemente a um aumento da recombinação electrão/lacuna (Chan *et al.*, 2004; Parra *et al.*, 2004).

A concentração óptima de TiO<sub>2</sub> escolhida para os ensaios de fotocatalise realizados neste trabalho foi então de 20 mg/L, pois a partir deste valor de concentração a velocidade não aumentou significativamente, mesmo com o aumento de 2,5 vezes da concentração de catalisador (Tabela 3.10).

### 3.5.2 Tratamento de foto-oxidação de soluções contendo um pesticida

Estudaram-se dois tipos de fotodegradação, fotólise e fotocatalise e, no caso do tratamento fotocatalítico, o catalisador escolhido foi o  $\text{TiO}_2$  com uma concentração de 20 mg/L.

Nesta parte do trabalho, o objectivo principal residiu na comparação de dois tratamentos, fotolítico e fotocatalítico, em relação ao desaparecimento do composto original, sendo esta avaliação efectuada pela técnica de HPLC. Os resultados da fotodegradação das soluções aquosas contendo pesticidas ao longo do tempo de reacção são apresentados em seguida para cada composto em estudo.

Como referido nas secções 3.3.1 e 3.3.2, não foi possível avaliar o teor em COT nem quantificar a variação da concentração de aniões presentes em solução ao longo do tempo de reacção.

#### 3.5.2.1 Alacloro

O tratamento do alacloro através da fotólise directa foi muito mais lento do que o da fotocatalise, obtendo-se uma degradação máxima de 27% em 2 h (Figura 3.9). No início da reacção de fotólise, a degradação do composto foi mais rápida até se atingir um patamar aos 25 min.

A destruição fotocatalítica do alacloro na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  com irradiação por luz UV foi rápida, demorando cerca de 8 min (Figura 3.9) e permitindo comprovar o efeito benéfico da associação de um catalisador à acção da luz UV.

Pela Figura 3.9 é também possível observar a evolução do pH ao longo do tempo de reacção. Apesar das oscilações detectadas parece existir um decréscimo inicial mais pronunciado no ensaio fotocatalítico. Outros autores registaram também uma redução inicial no valor do pH devido à destruição do alacloro e conseqüente libertação de iões cloro e/ou formação de ácidos carboxílicos intermediários (Maldonado *et al.*, 2007). A redução verificada neste trabalho foi de 5,5 para 3,5 em 25 min. Em seguida, registou-se

um aumento do pH que poderá resultar da eventual destruição de alguns destes compostos intermediários ácidos ou ainda da libertação do azoto na forma de amónia, que é posteriormente oxidada a nitrato (Maldonado *et al.*, 2007).

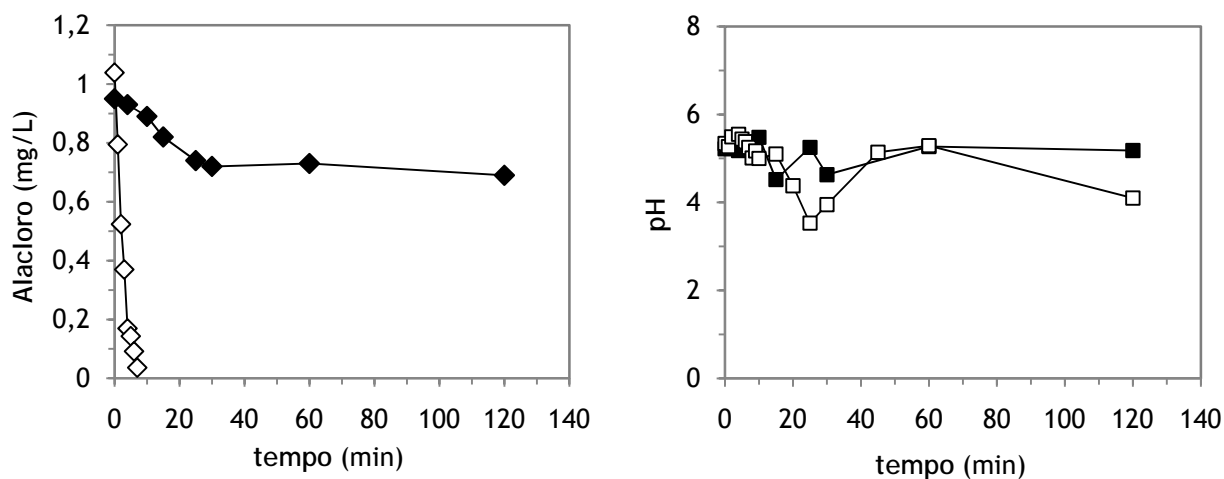


Figura 3.9 Evolução da concentração de alacloro e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (◇,□).

### 3.5.2.2 Atrazina

Pela Figura 3.10 pode-se visualizar a fotodegradação da atrazina.

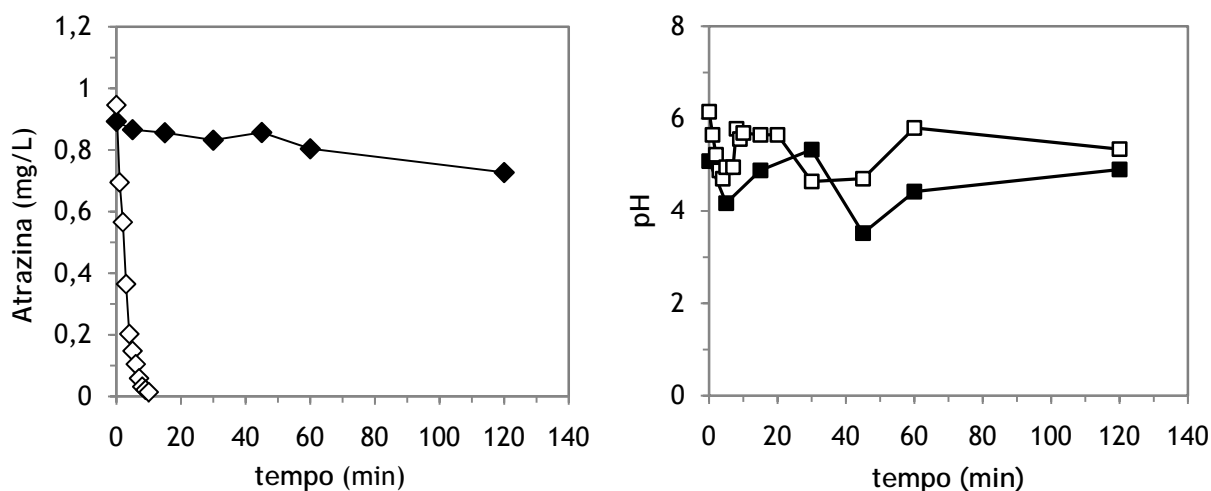


Figura 3.10 Evolução da concentração de atrazina e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (◇,□).

No caso da fotólise directa, após 2 h de reacção, o máximo de degradação obtido foi de 23%.

Como seria de esperar, a fotodegradação por irradiação com luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  foi muito mais rápida, em comparação com a fotólise directa, ocorrendo destruição total das moléculas de atrazina em 15 min.

Durante a avaliação da concentração de pesticida pela técnica HPLC, detectou-se, para além do pico referente à atrazina, um outro pico que poderá corresponder a um sub-produto proveniente da fotodegradação com irradiação de luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$ . Os resultados da formação e degradação deste sub-produto em função do tempo de reacção estão apresentados na Figura 3.11.

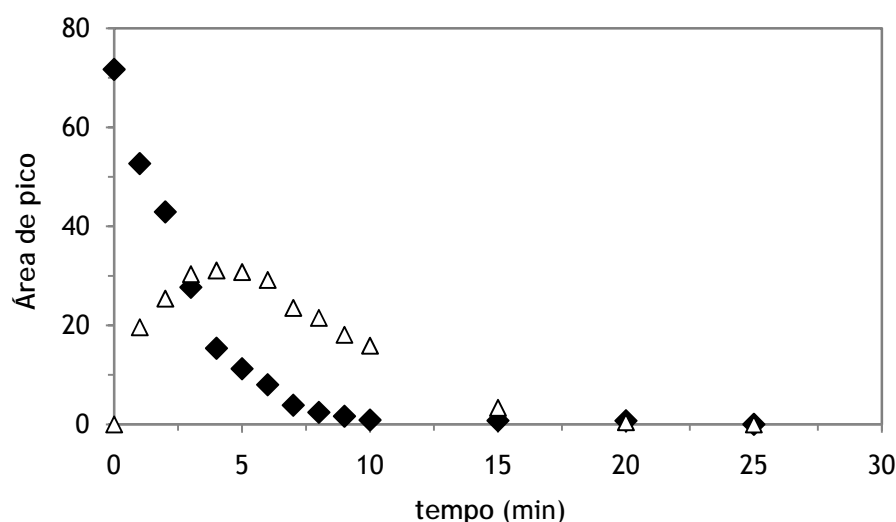


Figura 3.11 Evolução da degradação da atrazina (◆) e da formação de sub-produto (△) sob irradiação com luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$

Este sub-produto foi detectado nas mesmas condições de análise da atrazina pelo método analítico HPLC e como tal, deverá ter uma estrutura molecular muito similar à deste pesticida. Assim, de acordo com os mecanismos de fotodegradação da atrazina propostos por alguns autores (Chan *et al.*, 2004; Bianchi *et al.*, 2006), os primeiros intermediários a serem formados são o DIAT (di-isopropil-atrazina) e o DEAT (di-etil-atrazina) e, em seguida forma-se o DEDIAT (di-etil-di-isopropil-atrazina) (Figura 3.12).

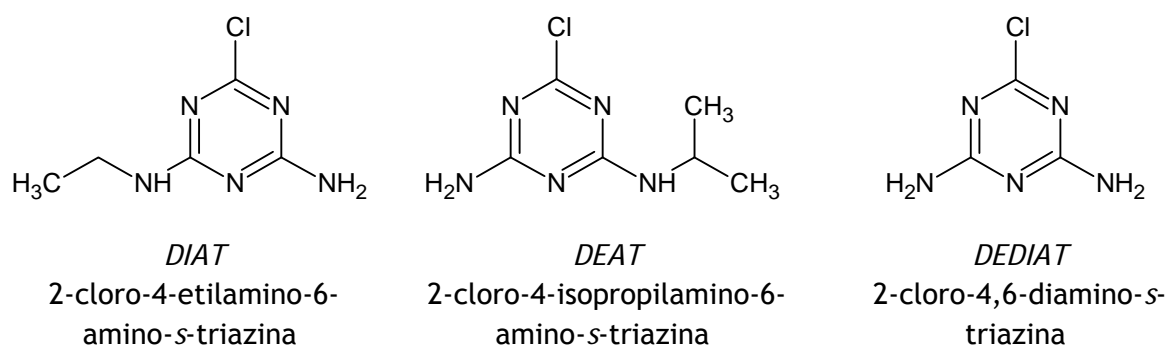


Figura 3.12 Produtos intermediários formados durante a fotodegradação da atrazina (Bianchi *et al.*, 2006).

Existem ainda outros produtos intermediários como a amelina e a amelida, mas segundo alguns autores (Chan *et al.*, 2004; Bianchi *et al.*, 2006) estes compostos só se formam após a completa degradação da atrazina, o que não acontece no presente trabalho (Figura 3.11). Posto isto, pensa-se que o sub-produto detectado poderá ser o DIAT ou o DEAT.

Além disso, vários autores (Hincapié *et al.*, 2005; Maldonado *et al.*, 2007) afirmam que a atrazina não é completamente mineralizada devido à estabilidade do anel de *s*-triazina, formando-se o ácido cianúrico (Figura 3.13) que é um produto estável (Parra *et al.*, 2004).

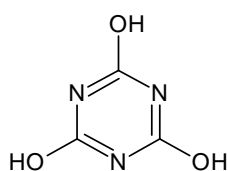


Figura 3.13 Estrutura do ácido cianúrico

Quanto à evolução do pH (Figura 3.10), observou-se durante o ensaio fotocatalítico um decréscimo no início da reacção, e ao fim de 4 min, o valor de pH era de 4,7. Este facto poderá indicar que existiu formação de compostos intermediários ácidos, que foram em seguida degradados, o que poderá ter provocado um aumento do valor de pH ao fim de 45 min de reacção.

## 3.5.2.3 Clorfenvinfos

Pela Figura 3.14 constata-se que o tratamento fotocatalítico do clorfenvinfos com 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  foi bem sucedido, atingindo-se a destruição total ao fim de 10 min.

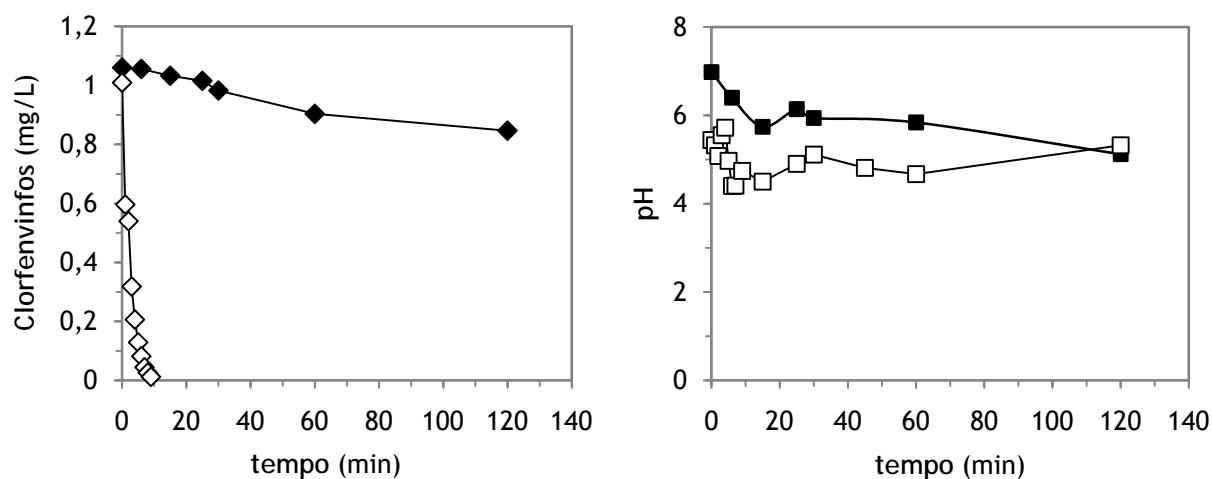


Figura 3.14 Evolução da concentração de clorfenvinfos e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (◇,□).

No caso da fotólise directa do clorfenvinfos, não há uma redução significativa na concentração do composto em estudo, pois ao fim de 30 min de reacção, decresceu apenas 8% e o máximo de degradação obtido foi de 20% em 2 h.

O valor de pH reduziu gradualmente, facto que provavelmente estará relacionado com a libertação dos iões de cloro e/ou fósforo da molécula de clorfenvinfos, que é destruída em 10 min.

Este composto é o único dos pesticidas estudados que contém na sua constituição um átomo de fósforo e, de acordo com Maldonado *et al.*, é possível atingir mineralização deste composto, por fotocatalise heterogénea com  $\text{TiO}_2$  (Maldonado *et al.*, 2007).

## 3.5.2.4 Diurão

Pela Figura 3.15 pode-se visualizar a evolução da fotodegradação do diurão.

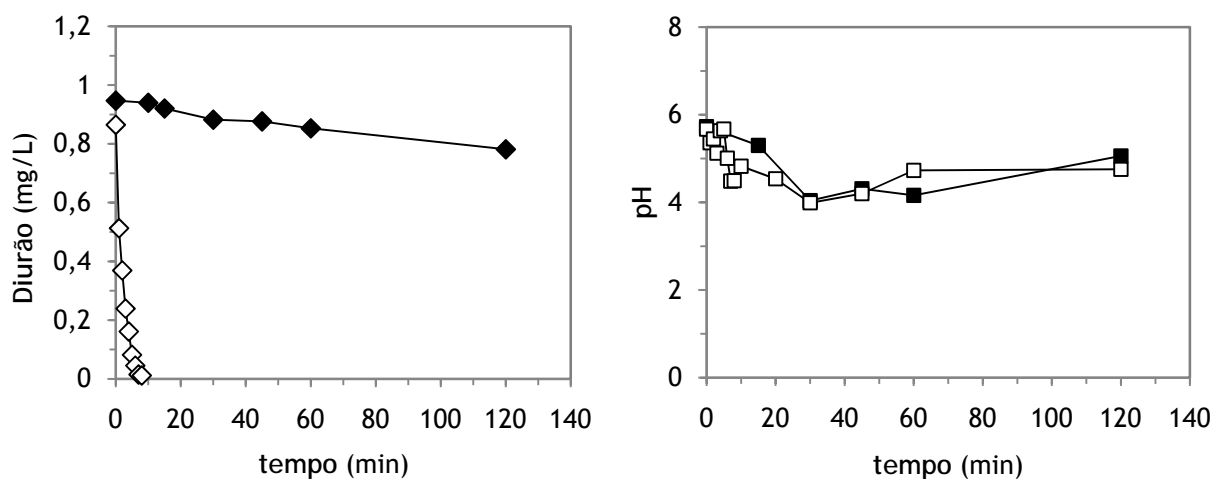


Figura 3.15 Evolução da concentração de diurão e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (◇,□).

O desaparecimento do diurão no caso da fotólise directa por luz UV foi pouco significativo, pois ao fim de 10 min tinha ocorrido uma redução de 10% da concentração de composto inicial, tendo-se obtido um máximo de 17% em 2 h.

Por outro lado, a fotocatalise com dióxido de titânio revelou-se bastante eficaz, pois o desaparecimento completo do diurão deu-se ao fim de 9 min.

O pH da solução aquosa do diurão decresceu de 5,7 para 4,5 em 8 min, provavelmente, devido à formação de intermediários ácidos, coincidente com o desaparecimento do pesticida. Em seguida, ocorreu um aumento do valor de pH que resultará, provavelmente, da formação de amónia, por libertação do azoto presente na estrutura do diurão, embora não muito significativo devido à formação paralela de ácidos carboxílicos de cadeia curta.

No entanto, Maldonado *et al.* afirmaram que não é possível obter mineralização completa do diurão através da fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub>, devido à formação de produtos intermediários azotados resistentes à fotocatalise, como a ureia (Figura 3.16) já que este pesticida é da família das fenilureias (Maldonado *et al.*, 2007).

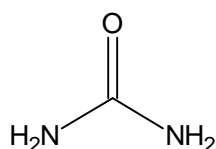


Figura 3.16 Estrutura da ureia.

### 3.5.2.5 Isoproturão

O desaparecimento do isoproturão em função do tempo de reacção é apresentado na Figura 3.17.

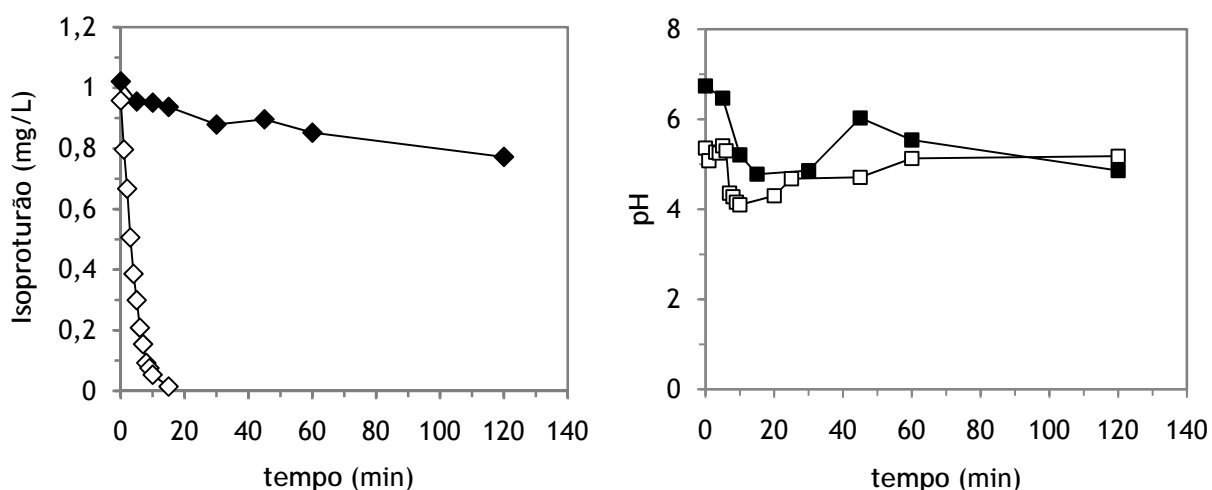


Figura 3.17 Evolução da concentração de isoproturão e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (♦,■) e na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (◇,□).

A degradação do isoproturão por irradiação com luz UV ocorreu lentamente em comparação com o ensaio de fotocatalise, obtendo-se ao fim de 2 h uma degradação máxima de 24% do composto inicial.

No caso da fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub>, a velocidade inicial de desaparecimento do isoproturão foi elevada, começando a abrandar aos 8 min até ao desaparecimento completo do composto em estudo em 20 min. O sucesso da fotodegradação do isoproturão na presença de dióxido titânio em suspensão foi também já referido por outros autores que

publicaram trabalhos de fotodegradação de 0,5 mM de isoproturão na presença de 100 mg/L de TiO<sub>2</sub> P25 da Degussa, num volume de 250 mL (Haque e Muneer, 2003).

Ao fim de 10 min, verificou-se ainda uma redução 5,4 para 4,1 no valor de pH do processo fotocatalítico, provavelmente devido à formação de ácidos carboxílicos, que foi posteriormente compensada pela eventual formação de amónia (Maldonado *et al.*, 2007).

Dos pesticidas em estudo, este é o único que não tem átomos de cloro na sua constituição. Tal como para o caso do diurão, Maldonado *et al.* verificaram que é difícil atingir a mineralização completa deste composto, por fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub> em suspensão, provavelmente devido à formação de intermediários azotados muito estáveis, como a ureia (Figura 3.16), pois o isoproturão também pertence à família das fenilureias. (Maldonado *et al.*, 2007).

### 3.5.2.6 Pentaclorofenol

Na Figura 3.18 estão representados os tratamentos fotolítico e fotocatalítico do pentaclorofenol.

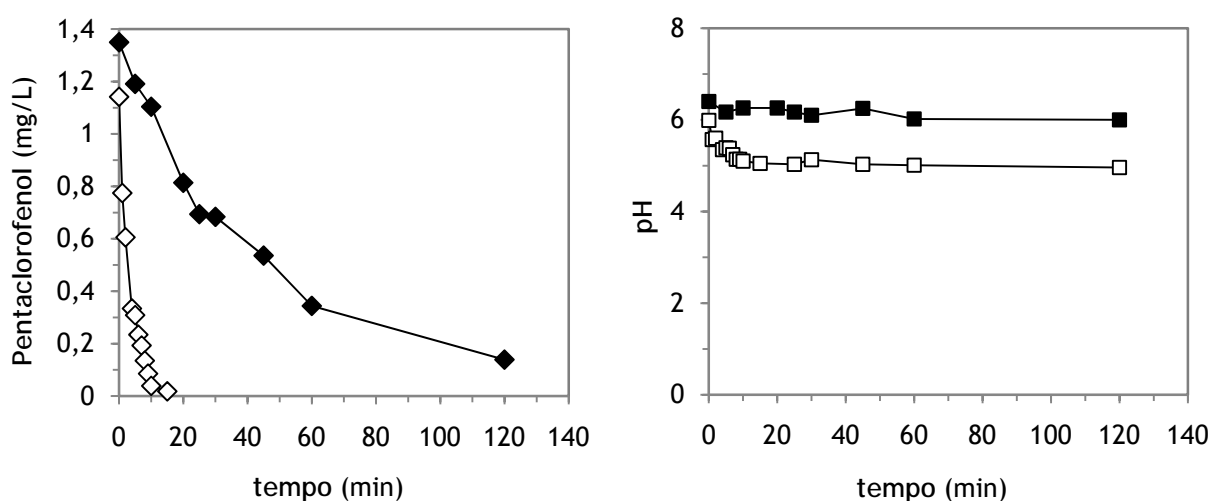


Figura 3.18 Evolução da concentração de pentaclorofenol e do pH numa solução de pesticida irradiada com luz UV, na ausência (◆,■) e na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (◇,□).

No caso da fotólise directa do pentaclorofenol, e ao contrário do que aconteceu com todos os outros pesticidas, ocorreu uma redução significativa no desaparecimento do composto em estudo, pois ao fim de 45 min de reacção já só existia 40% do composto inicial, conseguindo-se uma degradação máxima de 90% em 2 h. Este efeito poderá estar relacionado com o facto de este ser o único composto, de entre os seis estudados, que absorve radiação da banda UVA (315 - 400 nm) em que as lâmpadas do sistema fotocatalítico emitem maior quantidade (Figura 3.1).

No entanto, também neste caso, o ensaio da fotocatalise com 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  permitiu remover o pentaclorofenol em 20 min de reacção. A fotocatalise com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , comparada com a fotólise directa da luz UV, foi substancialmente mais rápida. Estas observações podem ser comprovadas pela Figura 3.18 e foram também já referidas por outros autores que verificaram ainda que os intermediários tóxicos são formados e removidos mais rapidamente nas reacções de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  do que nos tratamentos de fotólise (Kim *et al.*, 2007).

Relativamente ao valor de pH, durante os primeiros 10 min, ocorreu uma pequena redução no valor de pH de 6,0 para 5,1, tendo-se mantido constante até ao fim do ensaio (Figura 3.18). Esta redução poderá estar relacionada com a libertação dos átomos de cloro, formando-se ácido clorídrico na solução. A evolução do valor de pH ocorreu de modo bastante semelhante no ensaio de fotólise, já que também neste caso se observou uma remoção significativa de pentaclorofenol.

Os resultados apresentados anteriormente revelam que, para os seis pesticidas em estudo, a fotodegradação com catalisador é mais eficiente em comparação com a fotólise directa, pois em todos os ensaios de fotocatalise foi possível degradar completamente o composto inicial (Figura 3.19).

Dado que a fotodegradação dos pesticidas em estudo segue uma cinética de primeira ordem, como observado por outros autores (Maldonado *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2003), foi possível determinar, por regressão linear aplicada à representação logarítmica do desaparecimento do composto em função do tempo, as velocidades de degradação dos seis pesticidas, resultantes do tratamento fotolítico efectuado por irradiação com luz UV e do tratamento fotocatalítico na presença de  $\text{TiO}_2$  (Tabela 3.11) (Apêndices I.2 e I.3).

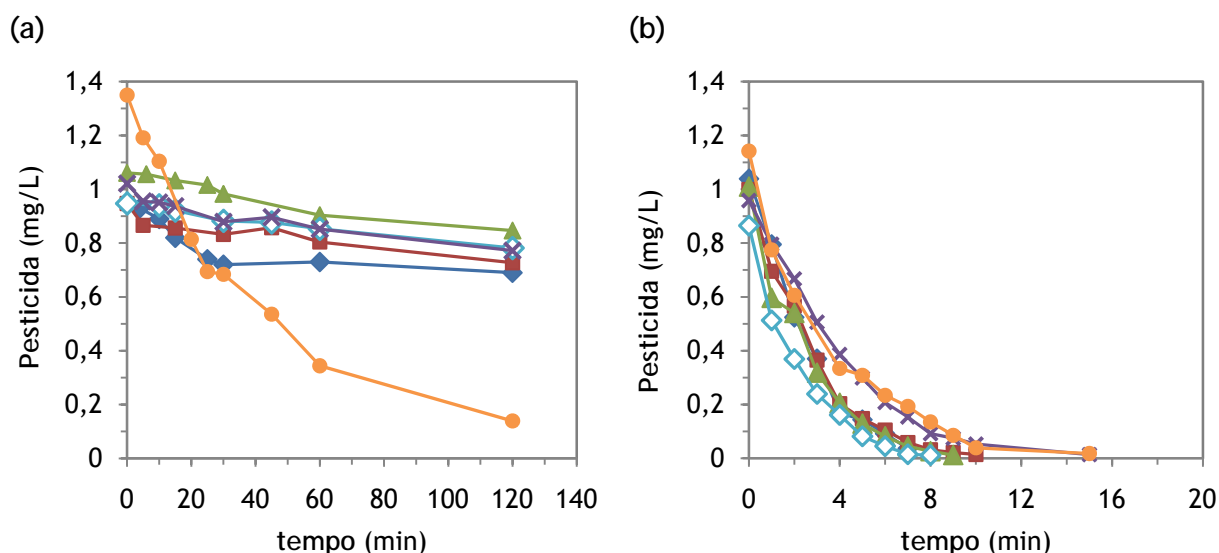


Figura 3.19 Variação da concentração de pesticida durante a degradação por irradiação de luz UV em função do tempo de reacção, na ausência (a) e na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (b) (Alacloro ( $\blacklozenge$ ), Atrazina ( $\blacksquare$ ), Clorfenvinfos ( $\blacktriangle$ ), Diurão ( $\diamond$ ), Isoproturão ( $\times$ ), Pentaclorofenol ( $\bullet$ ); Concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

Tabela 3.11 Velocidades de degradação de soluções dos pesticidas em estudo tratadas por fotólise directa e por fotocatalise na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$ .

Pesticida	Taxa de degradação, k ( $\text{min}^{-1}$ )	
	Fotólise	Fotocatalise
Alacloro	0,0104	0,4414
Atrazina	0,0015	0,4488
Clorfenvinfos	0,0029	0,4963
Diurão	0,0016	0,4766
Isoproturão	0,0018	0,2955
Pentaclorofenol	0,0221	0,2703

No caso do tratamento por fotólise directa, verificou-se que o pentaclorofenol foi o composto mais facilmente degradado, apresentando maior percentagem de degradação (Tabela 3.12) e maior velocidade de desaparecimento do composto (Tabela 3.11).

Tabela 3.12 Degradação máxima obtida após 2 h de irradiação por luz UV de soluções aquosas contendo 1 mg/L de pesticida.

Pesticida	Degradação máxima
Alacloro	27%
Atrazina	23%
Clorfenvinfos	20%
Diurão	17%
Isoproturão	24%
Pentaclorofenol	90%

Os outros pesticidas apresentaram evoluções de degradação muito idênticas, em que apenas cerca de 17-27% do composto original desapareceu ao fim de 2 h (Tabela 3.12) e, como se pode observar pela Tabela 3.11, as velocidades de decomposição também foram semelhantes no caso da atrazina, do diurão e do isoproturão, tendo o clorfenvinfos uma taxa de degradação ligeiramente superior. No caso do alacloro obteve-se um valor de velocidade inicial de degradação intermédio.

Assim, foi possível relacionar os pesticidas em estudo por ordem de fotoreactividade sob irradiação por luz UV:

$$\text{Pentaclorofenol} > \text{Alacloro} > \text{Clorfenvinfos} > \text{Isoproturão} \approx \text{Diurão} \approx \text{Atrazina}$$

A adição do catalisador,  $\text{TiO}_2$ , ao sistema melhorou significativamente a eficiência do tratamento, tornando possível a destruição completa da molécula original em menos de 20 min (Tabela 3.13).

O aumento da eficiência do tratamento reflectiu-se também nos valores das taxas de fotodegradação em presença de dióxido de titânio, que quando comparadas com os obtidos nos ensaios fotolíticos, apresentam valores de cerca de duas ordens de grandeza superiores (Tabelas 3.11).

Os pesticidas mais facilmente degradados por fotocatalise foram o clorfenvinfos e o diurão, tendo o isoproturão e o pentaclorofenol sido os mais resistentes à foto-oxidação.

Tabela 3.13 Tempo de reacção necessário para atingir níveis de 50% e degradação completa do pesticida original, por fotocatalise na presença de 20 mg/L TiO<sub>2</sub>.

Pesticida	Tempo de reacção (min)	
	50% degradado	Degradação completa*
Alacloro	2	8
Atrazina	<3	15
Clorfenvinfos	<3	10
Diurão	<2	9
Isoproturão	<4	20
Pentaclorofenol	<3	20

\* Presença não detectada por HPLC.

Assim, foi possível estabelecer uma relação de fotoreactividade sob irradiação por luz UV na presença de TiO<sub>2</sub> para os pesticidas em estudo:

*Clorfenvinfos*  $\approx$  *Diurão* > *Atrazina*  $\approx$  *Alacloro* > *Isoproturão*  $\approx$  *Pentaclorofenol*

A ordem observada neste caso é diferente e quase inversa à do tratamento apenas com luz UV. Isto deve-se às diferentes capacidades de absorção da luz dos vários pesticidas, que é o factor mais importante para a fotólise, relativamente à reactividade em presença de radicais  $\cdot OH$ , predominante no processo fotocatalítico. Assim, neste último caso, a velocidade estará directamente relacionada com a capacidade dos vários substituintes nos anéis aromáticos serem aceitadores ou dadores de electrões.

O pentaclorofenol, por exemplo, é um composto cuja estrutura é constituída por um anel aromático com substituintes de cloro estabilizadores, face ao ataque electrofílico do radical hidroxilo.

Para além da representação em função do tempo de reacção, os resultados dos ensaios fotolíticos e fotocatalíticos podem ainda ser caracterizados em termos da quantidade de radiação necessária para promover o tratamento de um determinado volume de solução, o que permite comparar dados obtidos com diferentes sistemas.

Para tal, define-se a grandeza radiação acumulada -  $Q_{UV}$  (kJ/L), que consiste na quantidade de radiação que incide no reactor por unidade de volume tratado (Equação 3.9).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \times \overline{UV} \times \frac{A}{V} \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad \text{Equação 3.9}$$

onde,

$\Delta t_n$  Intervalo de tempo considerado (s)

$\overline{UV}$  Radiação média que incide no reactor durante  $\Delta t_n$  ( $\overline{UV} = 53,01 \text{ W/m}^2$ )

A Área do reactor ( $A = 0,164 \text{ m}^2$ )

V Volume de solução a tratar ( $V = 3,6 \text{ L}$ )

Globalmente, pode-se representar a evolução da degradação dos seis pesticidas em função da energia acumulada (Figuras 3.20), observando que as soluções de pesticidas mais difíceis de degradar (Tabela 3.11) necessitam de uma maior dose de energia.

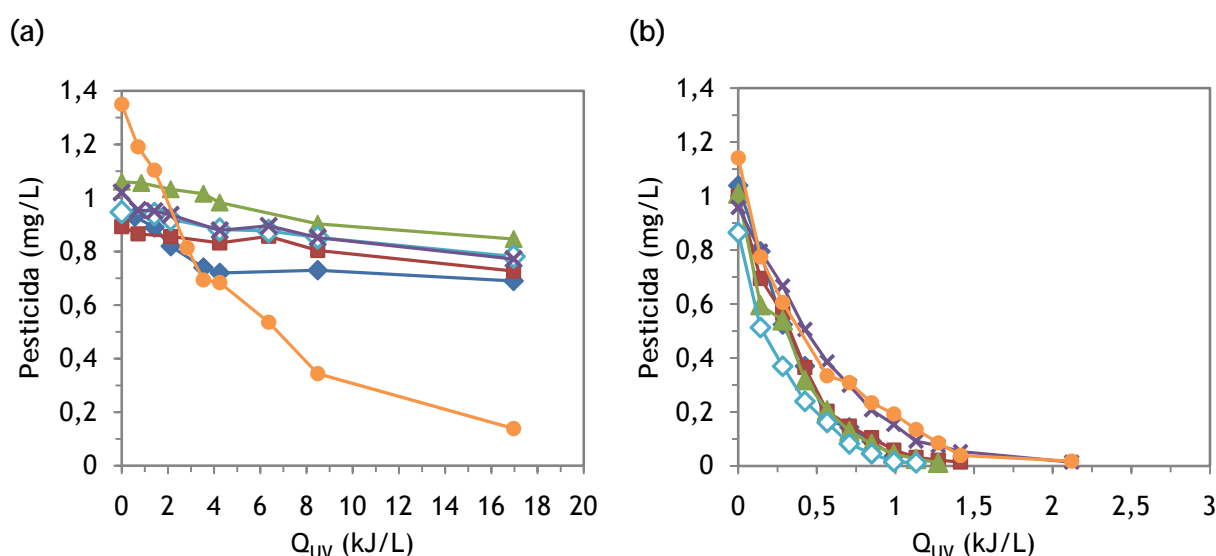


Figura 3.20 Variação da concentração de pesticida durante a degradação por irradiação de luz UV em função da quantidade de radiação acumulada, na ausência (a) e na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (b) (Alacloro ( $\blacklozenge$ ), Atrazina ( $\blacksquare$ ), Clorfenvinfos ( $\blacktriangle$ ), Diurão ( $\blacklozenge$ ), Isoproturão ( $\blacktimes$ ), Pentaclorofenol ( $\bullet$ ); Concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

No sistema utilizado, um tempo de iluminação de 1 min corresponde a uma dose de irradiação de 141 J/L.

Os pesticidas que se degradaram mais dificilmente necessitaram, conseqüentemente de maior dose de energia (Tabela 3.14), como é o caso do isoproturão e do pentaclorofenol.

Tabela 3.14 Energia necessária para promover o desaparecimento a níveis não detectados por HPLC do pesticida original por fotocatalise na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub>.

Pesticida	Q <sub>UV</sub> (kJ/L)
Alacloro	1,13
Atrazina	2,12
Clorfenvinfos	1,41
Diurão	1,27
Isoproturão	2,83
Pentaclorofenol	2,83

### 3.5.3 Degradação fotocatalítica de misturas de pesticidas

Após os ensaios de fotodegradação das soluções aquosas contendo um único pesticida, foi decidido realizar ensaios de fotocatalise com uma mistura dos seis pesticidas para se assemelhar a uma água natural.

Para tal, realizaram-se ensaios de degradação fotocatalítica na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> com:

- Água superficial;
- Mistura dos seis pesticidas em estudo dissolvidos em água superficial;
- Mistura dos seis pesticidas em estudo dissolvidos em água *Millipore*.

Nestes ensaios de fotodegradação com dióxido de titânio avaliou-se, ao longo de 3 h de reacção, as variações do teor em COT, do valor de pH e, sempre que necessário, avaliou-se também a concentração de cada pesticida.

A realização da determinação de COT, neste caso, residiu no facto de as misturas possuírem concentrações totais de pesticidas mais elevadas, cuja destruição conduziria a maiores variações deste parâmetro, possíveis de detectar com alguma fiabilidade (6 mg/L de pesticidas contêm 3 mg/L de COT).

A comparação entre os ensaios de fotocatalise da mistura de compostos dissolvida em água *Millipore* e em água superficial permitiu avaliar a influência da presença de sais ou outras substâncias na eficiência de destruição dos pesticidas em estudo (alacoloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol).

Realizou-se ainda um ensaio apenas com água superficial, do lote de dois garrafões que tinha sido previamente caracterizado e que continha na sua composição pesticidas e outros compostos orgânicos (COT = 1,48 mg/L).

No ensaio fotocatalítico da água de superfície ocorreu mineralização, embora não completa (Figura 3.21), pois ao fim de 3 h permaneciam ainda em solução 1,08 mg/L de COT, o que corresponde a uma mineralização de 27% resultante da acção de uma dose de radiação de 25,44 kJ/L. O teor em carbono inorgânico na água de superfície é bastante elevado (16,38 mg/L) indicando a presença de carbonato que poderá influenciar o processo fotocatalítico, tal como já observado por alguns autores (Robert e Malato, 2002).

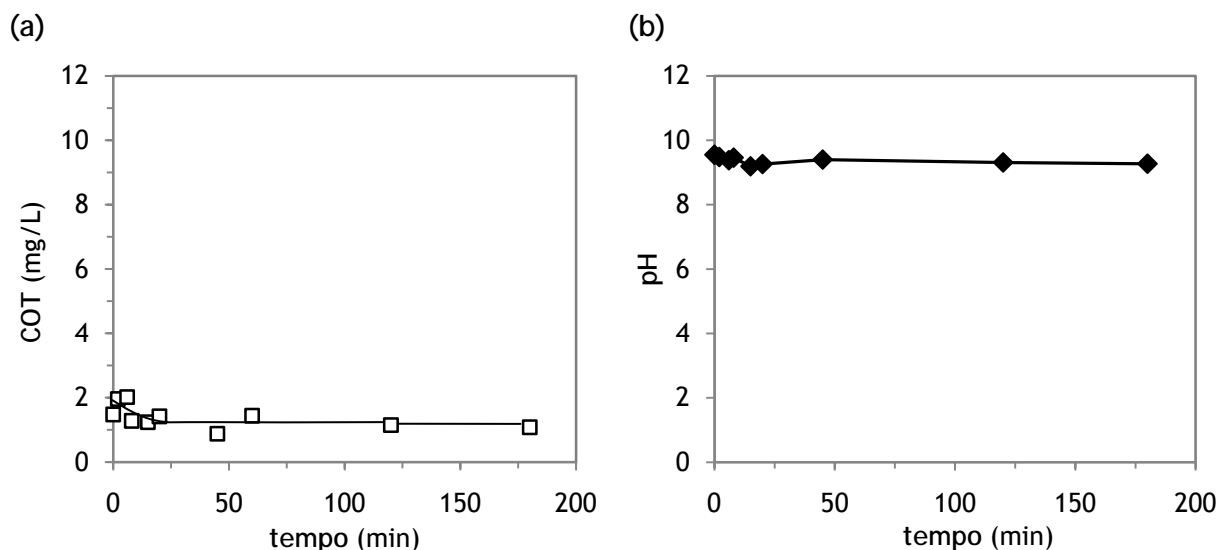


Figura 3.21 Evolução da degradação de pesticidas e da mineralização (a), e do pH (b) ao longo do ensaio de fotocatalise de água superficial na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (COT ( $\square$ )).

A fotodegradação da água superficial não provocou alterações significativas no valor de pH da solução, devido às baixas concentrações de compostos orgânicos presentes (TOC  $\approx$  1,5 mg/L) ( $\text{pH}_{\text{inicial}} = 9,5$  e  $\text{pH}_{\text{final}} = 9,3$ ).

Realizaram-se ainda análises por HPLC, nas condições estabelecidas para a mistura dos seis pesticidas, de algumas amostras retiradas no decorrer do processo fotocatalítico. Observou-se que a análise da água de superfície apresentava pequenos picos com áreas da ordem de 20 a 40 unidades de absorvância nas zonas em que também absorvem os pesticidas estudados (Tabelas 3.15 e 3.16). No entanto, não foi possível confirmar que correspondiam aos pesticidas porque não foi realizada qualquer análise por espectrometria de massa.

Tabela 3.15 Áreas de pico obtidas pela técnica de HPLC para a água de superfície no início do ensaio de fotodegradação.

Tempo de retenção (min)	Área de pico
10,7	26,2
22,8	29,0
23,6	28,1
24,4	44,9
38,5	85,0

Tabela 3.16 Características da análise da mistura dos seis pesticidas em estudo por HPLC.

Pesticida	Tempo de retenção (min)	Limite mínimo da curva de calibração	
		Área de pico	Concentração (mg/L)
Alacloro	36,9	10,9	0,3
Atrazina	22,7	28,9	0,1
Clorfenvinfos A	39,0	10,8	0,1
Diurão	23,6	37,6	0,1
Isoproturão	24,4	22,3	0,1
Pentaclorofenol	10,9	5,5	0,02

Na análise da amostra correspondente aos 4 min de reacção, já não se verificaram quaisquer oscilações na linha de base do cromatograma obtido nas condições de análise dos cinco em mistura, o que indicava destruição dos compostos responsáveis pela absorção detectada inicialmente (Tabela 3.15). Também na análise cromatográfica realizada nas condições estabelecidas para o pentaclorofenol se observou uma redução progressiva da área durante a primeira hora de ensaio.

Embora o ensaio de fotodegradação da água de superfície corresponda à situação real, a ausência de pesticidas em concentrações adequadas não permitia obter dados cinéticos (Apêndice I.4). Por isso, realizou-se um ensaio com água superficial à qual se adicionou 1 mg/L de cada um dos seis pesticidas estudados (alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol). Neste caso usou-se a água das duas restantes garrafas.

É de realçar que o pH da solução foi ajustado no início do ensaio para aproximadamente 6,5, tal como realizado nos ensaios com água *Millipore*, a que se adicionou pentaclorofenol dissolvido em condições fortemente básicas (pH > 10).

Com a adição da mistura de pesticidas à água de superfície, o teor em COT da solução aumentou em 6,53 mg/L (Figura 3.22) e o teor em carbono inorgânico reduziu-se para 15,3 mg/L, devido ao ajuste do valor de pH. A mistura de 1 mg/L de cada um dos seis pesticidas em estudo deveria conter apenas 3 mg/L de COT (Tabela 3.17).

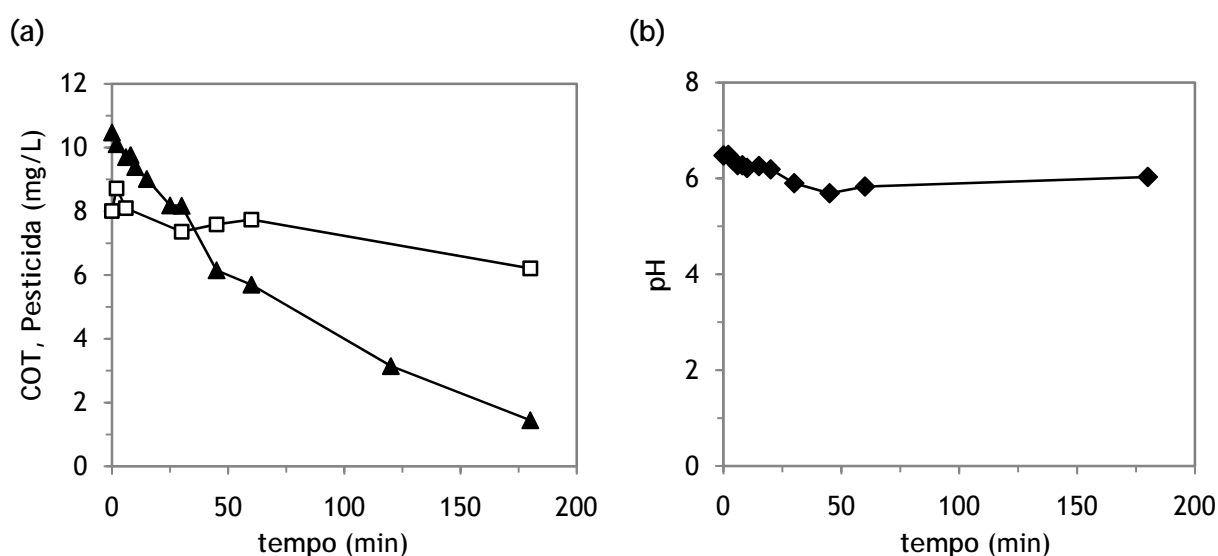


Figura 3.22 Evolução da degradação de pesticidas e da mineralização (a), e do pH (b) ao longo do ensaio de fotocatalise da mistura de seis pesticidas dissolvida em água superficial, na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (COT (□), Concentração total de pesticidas (▲)).

Contudo, ao analisar o teor em pesticida na mistura observou-se que a concentração total detectada no início do ensaio de fotocatalise da mistura em água superficial correspondia a um valor de 10,4 mg/L (Figura 3.22) e não a cerca de 6 mg/L como esperado a partir da adição dos pesticidas e também porque no ensaio realizado só com água superficial apenas haviam sido detectados, em HPLC, vestígios de compostos com características similares às dos pesticidas em estudo (pequenos valores de área detectados ao tempo de retenção dos vários pesticidas (Tabela 3.15)).

Tabela 3.17 Concentrações de carbono orgânico total (COT), cloro, azoto e/ou fósforo presentes numa mistura de pesticidas contendo 1 mg/L de cada composto estudado.

	Concentração (mg/L)
COT	3,00
Cl	1,61
N	0,65
P	0,09

Este valor elevado deveu-se, na realidade, ao facto de ter sido detectado um pico bem definido no tempo de retenção correspondente ao isómero A do clorfeninfos (isómero mais abundante) com uma área de pico de 696 que correspondia a uma eventual concentração de 4,77 mg/L, em vez do 1 mg/L adicionado (Figura 3.23). Este facto não era esperado, pois na primeira análise da água, a área detectada ao tempo de retenção do clorfeninfos A foi apenas de 85, equivalente a 0,6 mg/L de composto. Esta diferença assim como a diferença observada no teor em COT levaram a concluir, que os dois lotes de água superficial usados, embora recolhidos no mesmo dia e, em princípio no mesmo local, não eram iguais.

Na reacção de fotodegradação da mistura de pesticidas dissolvida em água de superfície verificou-se que a mineralização não foi completa pois, ao fim de 3 h, apenas 23% de matéria orgânica tinha sido mineralizada, permanecendo ainda 6,2 mg/L de COT em solução.

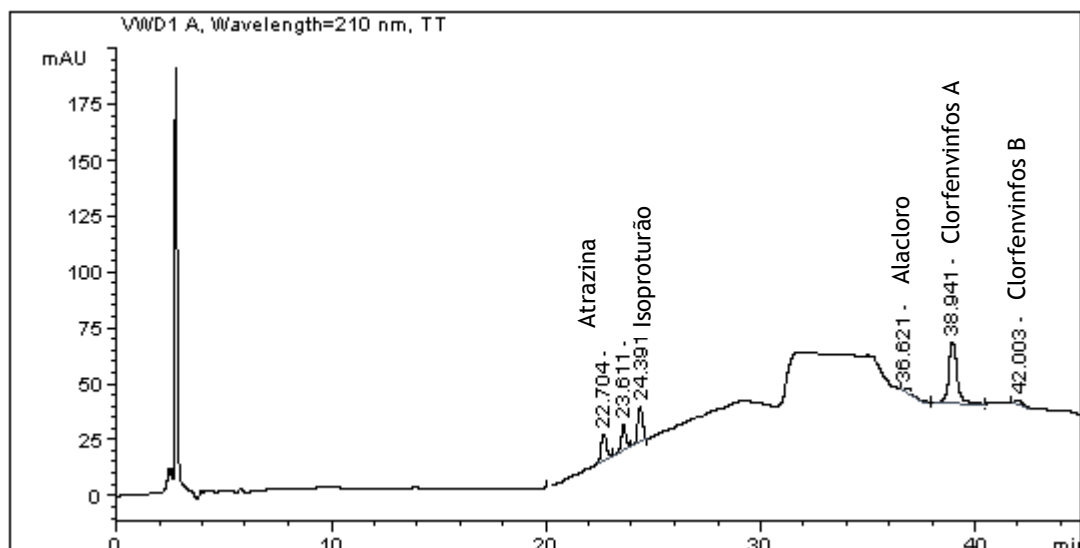


Figura 3.23 Cromatograma referente à mistura dos seis pesticidas dissolvida em água de superfície.

Com o decorrer do ensaio, a degradação dos compostos detectados por HPLC, e em que se incluem os pesticidas adicionados à água (Figura 3.22) ocorreu mais lentamente do que o esperado devido ao aumento de concentração. Após 15 min, permanecia ainda em solução o equivalente a 9 mg/L de pesticidas (87% do total equivalente de pesticida) e mesmo ao fim de 3 h (25,44 kJ/L), ainda se encontravam em solução uma quantidade equivalente a 1,5 mg/L de pesticida (14% do total inicial), indicando que para se observar a destruição completa dos vários compostos presentes na água que apresentavam resposta semelhante aos pesticidas estudados em HPLC, o processo fotocatalítico necessitaria de mais tempo e de uma dose suplementar de radiação.

A evolução do valor do pH no ensaio de fotodegradação da mistura em água superficial (Figura 3.22) apresentou uma ligeira diminuição no valor de pH de 6,5 para 5,7 em 45 min de reacção. Até ao fim do ensaio verificou-se, posteriormente um pequeno aumento para o valor de pH de 6. Estas variações poderão ser consequência da formação e destruição de intermediários ácidos e da libertação de cloro e azoto.

Para comparação realizou-se também um ensaio de fotodegradação da mistura de pesticidas dissolvida em água *Millipore*. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.24, onde se pode observar que em 30 min de reacção, ocorreu uma diminuição significativa na concentração total de pesticida presente em solução (94% de pesticida inicial degradado). No entanto, também neste caso e ao fim de 3 h, não se atingiu a degradação completa dos pesticidas por fotocatalise com  $TiO_2$ , permanecendo ainda em solução vestígios de, pelo menos, pentaclorofenol (0,05 mg/L - 8% do composto original).

Na realidade, o limite mínimo de detecção para este pesticida no método de análise HPLC é menor, do que para os restantes pesticidas da mistura.

De modo idêntico ao observado para a mistura dissolvida em água superficial, verificou-se que nos primeiros 45 min de reacção, ocorreu uma diminuição no valor de pH de 6,3 para 5,5. A partir deste ponto, o valor de pH sofreu um ligeiro aumento, situando-se no valor de 6,3 ao fim de 3 h.

Quanto ao teor de COT pode-se observar pela Figura 3.24 que ocorreu mineralização dos compostos orgânicos, embora não completa, restando ainda em solução após 3 h 1,6 mg/L de COT. Assim, o nível de mineralização da mistura de pesticidas em água *Millipore* foi de 40% em 3 h (25,44 kJ/L).

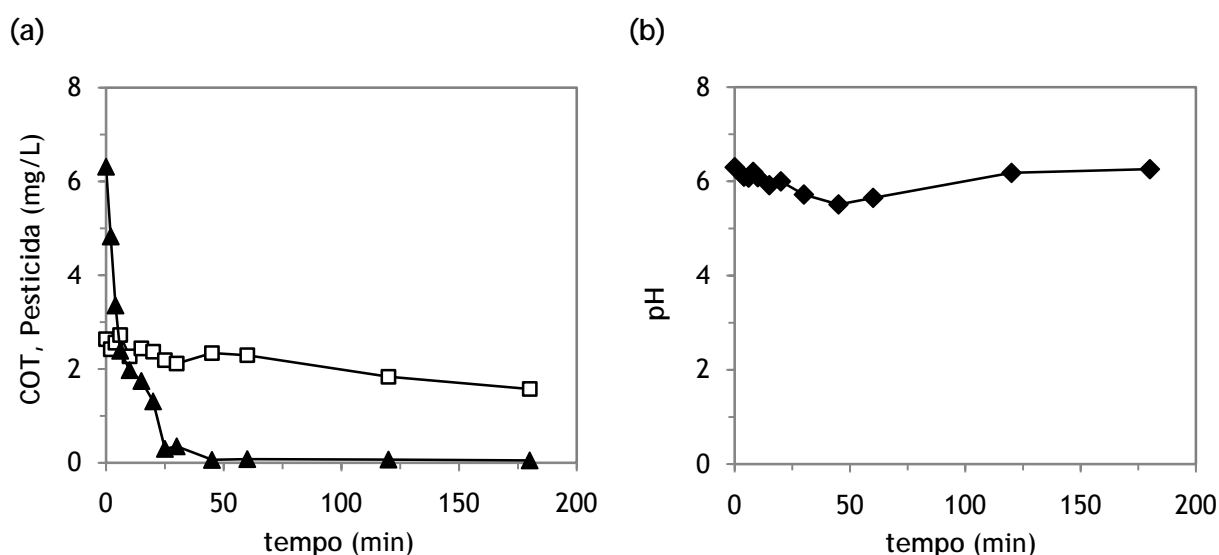


Figura 3.24 Evolução da degradação de pesticidas e da mineralização (a), e do pH (b) ao longo do ensaio de fotocatalise da mistura de seis pesticidas dissolvida em água *Millipore*, na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (COT ( $\square$ ), Concentração total de pesticida ( $\blacktriangle$ )).

A eficiência de tratamento fotocatalítico de uma solução avalia-se também pela taxa de desaparecimento dos compostos que nela se encontram. Neste estudo, avaliou-se a evolução da degradação fotocatalítica de cada pesticida (alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diurão, isoproturão e pentaclorofenol) (Figura 3.25), como também a velocidade de destruição de cada um dos pesticidas contidos em cada mistura (Tabela 3.18).

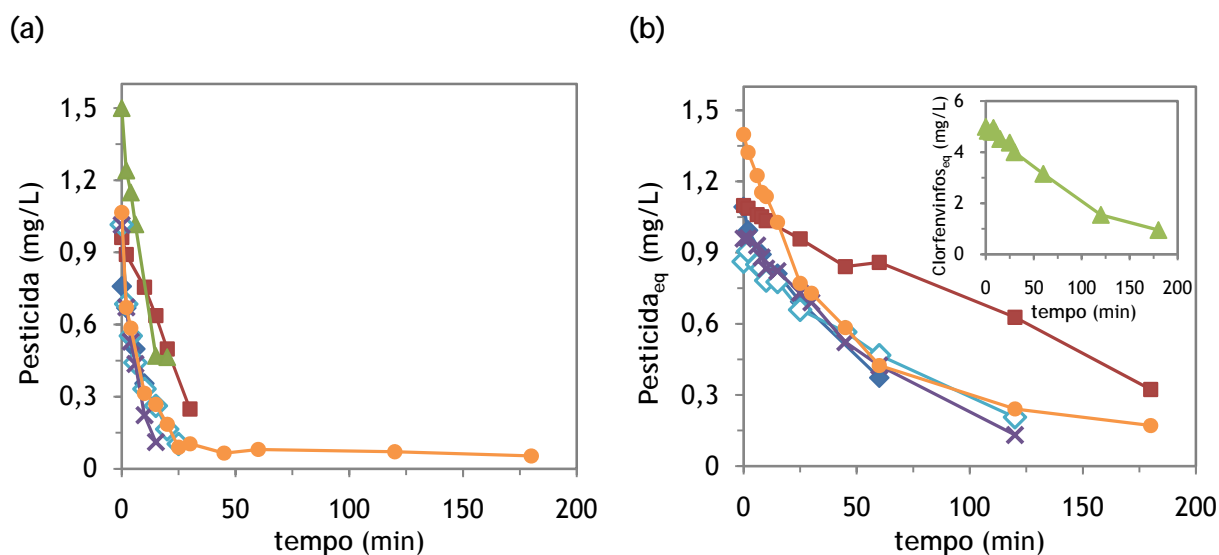


Figura 3.25 Evolução da degradação fotocatalítica (20 mg/L  $\text{TiO}_2$ ) de cada pesticida ou equivalente de pesticida contido nas misturas dissolvidas em água *Millipore* (a) e em água superficial (b) (Alacloro (◆), Atrazina (■), Clorfeninfos (▲), Diurão (◇), Isoproturão (×), Pentaclorofenol (●); Concentração inicial de cada pesticida = 1 mg/L).

Verificou-se que a degradação da mistura de pesticidas foi mais célere no ensaio fotocatalítico da mistura dissolvida em água *Millipore*, pois neste último caso, ao fim de 45 min de reacção já só foi detectada em solução um nível de aproximadamente 0,07 mg/L de pentaclorofenol, tendo ocorrido 99% de destruição de pesticidas em 3 h. Em ambos os casos, a atrazina foi o pesticida que mais resistiu à fotodegradação.

Além disso, no ensaio de fotocatalise da mistura dissolvida em água superficial (Figura 3.25), passados 45 min ainda coexistiam em solução todos os pesticidas numa concentração total equivalente de pesticida de 6 mg/L, correspondendo a um nível de destruição de 41%. No final deste ensaio (25,44 kJ/L), para além de ainda se detectar a presença de compostos com absorção semelhante ao clorfeninfos, restavam também pequenas quantidades de atrazina (0,32 mg/L) e de pentaclorofenol (0,17 mg/L). Por outro lado, o alacloro desapareceu completamente aos 120 min, após receber uma dose de radiação de 16,96 kJ/L, enquanto o diurão e o isoproturão desapareceram após 2 h.

No caso das velocidades de degradação dos seis pesticidas em estudo contidos numa mistura foram determinadas recorrendo ao mesmo método utilizado nas soluções individuais de pesticidas, ou seja, por regressão linear aplicada à representação logarítmica do desaparecimento do composto, em função do tempo de reacção (Tabela 3.18) (Apêndice I.5).

Relativamente ao ensaio da mistura dissolvida em água superficial, assumiu-se para o cálculo das taxas de degradação que o efeito principal era o desaparecimento de cada um dos pesticidas adicionados, excepto no caso do clorfenvinfos, já que na água original se detectou áreas bastante reduzidas (Tabela 3.15).

Tabela 3.18 Velocidades de degradação dos seis pesticidas em misturas dissolvidas em água *Millipore* e em água superficial, tratadas por fotocatalise na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub>.

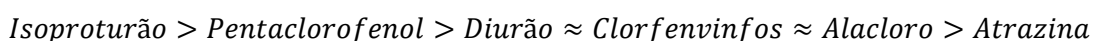
Compostos	Taxa de degradação, k (min <sup>-1</sup> )	
	Mistura em água <i>Millipore</i>	Mistura em água superficial
Alacloro	0,0759	0,0170
Atrazina	0,0308	0,0046
Clorfenvinfos	0,0767	0,0094*
Diurão	0,0779	0,0121
Isoproturão	0,1460	0,0140
Pentaclorofenol	0,0872	0,0197
Total equivalente	0,0992	0,0099

\* Cálculo realizado em concentração equivalente de clorfenvinfos.

No ensaio de tratamento fotocatalítico da mistura dissolvida em água *Millipore*, verificou-se que as taxas de degradação foram superiores em pelo menos 4 vezes em todos os casos, quando comparadas com as do ensaio realizado com a mistura dissolvida em água superficial. A diferença mais significativa entre as velocidades de fotodegradação dos dois ensaios observou-se para o isoproturão, em que ocorreu uma diminuição de uma ordem de grandeza.

A razão desta observação poderá residir na existência de outros compostos, nomeadamente sais inorgânicos, presentes na água superficial que oferecem resistência à degradação dos pesticidas, competindo com eles pelos locais activos do catalisador e/ou provocando a destruição dos radicais hidroxilo.

O isoproturão foi o pesticida mais facilmente degradado na mistura dissolvida em água *Millipore*, para cujo tratamento se observou a seguinte relação de fotoreactividade:



Por outro lado, o pentaclorofenol e o alacloro foram os pesticidas mais facilmente destruídos no ensaio de fotocatalise da mistura de pesticidas em água de superfície, sendo a sequência de fotoreactividade da mistura dos pesticidas na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> a seguinte:

*Pentaclorofenol > Alacloro > Isoproturão > Diurão > Atrazina*

Comparando os resultados obtidos com as misturas e com os compostos individuais verificou-se neste último caso que a fotodegradação do isoproturão e do pentaclorofenol foram as mais lentas, revelando-se o inverso quando estes se encontravam numa mistura de seis pesticidas.

Do mesmo modo, também se observou, para os ensaios individuais de pesticidas, valores da taxa de desaparecimento bastante superiores aos observados para as misturas em que a concentração total de pesticida era mais elevada (Tabelas 3.11 e 3.18). Outros autores chegaram também à mesma conclusão (Maldonado *et al.*, 2007).

*Capítulo 4* CONCLUSÕES GERAIS E  
SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

## 4.1 Conclusões Gerais

Com a problemática do abastecimento de água potável, a Comissão Europeia estipulou níveis de concentração máxima admissíveis para os pesticidas estudados em águas superficiais, uma vez que estes compostos são poluentes e persistentes por longos períodos no meio ambiente devido à sua toxicidade e não biodegradabilidade.

Este trabalho teve como principal objectivo avaliar a eficiência do processo de fotocatalise heterogénea com  $\text{TiO}_2$  na destruição de pesticidas não-biodegradáveis e tóxicos, como o alacloro, a atrazina, o clorfenvinfos, o diurão, o isoproturão e o pentaclorofenol.

A fotocatalise foi o processo avançado de oxidação estudado neste trabalho que envolveu radiação UV e um catalisador ( $\text{TiO}_2$ ). Este processo mostrou ser bastante eficaz quanto aos objectivos propostos, revelando elevada eficiência comparativamente com os ensaios de fotólise directa por luz UV.

O trabalho iniciou-se com a avaliação da quantidade de radiação UV que incidia no reactor e, com o auxílio de um radiómetro, obteve-se o valor de radiação de  $53,01 \text{ W/m}^2$  de reactor.

Para a realização dos ensaios de fotocatalise, foi necessário estudar o efeito da concentração de  $\text{TiO}_2$ , P25 da Degussa, e determinar a concentração óptima de catalisador a usar. Para tal, testaram-se diferentes concentrações de dióxido de titânio de 5 a 75 mg/L, realizando ensaios de fotocatalise de soluções aquosas contendo 1 mg/L de pentaclorofenol. A concentração óptima de  $\text{TiO}_2$  escolhida e que posteriormente foi utilizada nos ensaios fotocatalíticos, foi de 20 mg/L, e permitia obter uma taxa de degradação de composto de  $0,270 \text{ min}^{-1}$ .

Realizaram-se então ensaios de fotólise e de fotocatalise na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$ , com soluções individuais de pesticidas, em concentração semelhante à utilizada nos ensaios para estudar o efeito da concentração de catalisador. Os resultados obtidos mostraram que a introdução do dióxido de titânio no sistema aumenta bastante a eficiência do tratamento.

Nos ensaios de fotodegradação em presença de luz UV, observou-se um comportamento muito semelhante para todos os pesticidas em estudo, à excepção do pentaclorofenol, não se atingindo níveis de degradação superiores a 27% em 2 h. O pentaclorofenol foi o composto mais facilmente destruído, devido às suas propriedades de absorção da luz na banda UVA, reduzindo-se, aproximadamente 90% ao fim de 2 h sob uma dose de radiação

de 16,96 kJ/L. A velocidade de desaparecimento do pentaclorofenol neste caso foi 0,022 min<sup>-1</sup>.

Relativamente aos ensaios de fotocatalise verificou-se o desaparecimento completo de todos os pesticidas em menos de 20 min de reacção. Os pesticidas mais fáceis de destruir foram o clorfenvinfos e o diurão, enquanto o pentaclorofenol e o isoproturão foram os mais resistentes à fotocatalise. Este facto poderá estar relacionado com a estrutura dos compostos e, com os resultados obtidos, foi possível estabelecer uma relação entre os pesticidas em estudo por ordem de fotoreactividade em presença de dióxido de titânio:

*Clorfenvinfos ≈ Diurão > Atrazina ≈ Alacloro > Isoproturão ≈ Pentaclorofenol*

É assim, possível concluir que os pesticidas escolhidos para a realização deste trabalho, não sendo substâncias biodegradáveis, são susceptíveis de ser eliminados por fotocatalise heterogénea usando TiO<sub>2</sub> como catalisador.

Por último, testou-se o processo de fotocatalise heterogénea para uma mistura dos seis pesticidas em concentração de 1 mg/L cada, dissolvida quer em água *Millipore* quer em água superficial. Devido ao aumento da concentração total de pesticida em solução, o processo revelou-se moroso em comparação com os ensaios de fotocatalise individuais, não tendo sido possível atingir o nível de destruição completa em 3 h.

Com estes ensaios de tratamento fotocatalítico da mistura de pesticidas foi também possível concluir que as taxas de destruição foram bastante superiores para todos os pesticidas dissolvidos em água *Millipore* quando comparadas com as do ensaio da mistura dissolvida em água superficial. Este facto poderá estar relacionado com a existência de outros compostos, tais como sais inorgânicos, presentes na água superficial que poderão, provavelmente competir com os pesticidas pelos locais activos do catalisador ou provocar a destruição de radicais hidroxilo.

Ao avaliar-se a velocidade de desaparecimento dos pesticidas contidos numa mistura dissolvida em água *Millipore* foi possível estabelecer uma relação entre eles, por ordem de fotoreactividade:

*Isoproturão > Pentaclorofenol > Diurão ≈ Clorfenvinfos ≈ Alacloro > Atrazina*

## 4.2 Sugestões para trabalho futuro

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem o interesse de realizar outros estudos com o objectivo de melhorar e otimizar a eficiência do tratamento de águas superficiais, relativamente à destruição de substâncias consideradas perigosas na DQA (Directiva 2000/60/CE).

Este processo poderá ser aplicado a situações reais, integrado numa estação de tratamento de água de captação, podendo ser uma alternativa que minimiza a produção de trihalometanos resultante de operações com cloro.

Assim, poderão ainda realizar-se estudos sobre:

- ✓ Misturas de pesticidas em águas superficiais

Estudar o efeito do pH e o tempo de reacção para a destruição de misturas de pesticidas, pois estes parâmetros são importantes num processo de fotocatalise.

- ✓ Avaliação da eficiência do processo fotocatalítico em condições reais

Uma vez que o protótipo utilizado neste trabalho tem como fonte de radiação, lâmpadas de espectro solar, propõe-se a realização de ensaios fotocatalíticos em sistemas de colectores solares utilizando o sol como fonte de radiação, para confirmar, em condições reais, os resultados obtidos em laboratório. Neste sistema poder-se-á ainda avaliar a eficiência de reutilização do dióxido de titânio após separação por sedimentação.

- ✓ Fotocatálise heterogénea com  $\text{TiO}_2$  para outras substâncias consideradas prioritárias pela DQA (Directiva 2000/60/CE)

Da lista de 33 substâncias prioritárias estão também incluídos os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (Comissão Europeia, 2001). Como tal, propõe-se a realização de ensaios de fotodegradação heterogénea com  $\text{TiO}_2$  nas condições experimentais testadas neste trabalho, com o intuito de degradar estes compostos.

## *Capítulo 5* BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 2009. ToxProfiles. <<http://www.astdr.cdc.gov/toxfaq.html>>;

Bahnemann, D.; 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77, 445-459;

Benitez, F; Real, F.; Acero, J.; Garcia, C.; 2006. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 278-287;

Bianchi, C.; Pirola, C.; Ragaini, V.; Selli, E.; 2006. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 131-138;

Blanco, J.; Malato, S.; Fernández-Ibañez, P.; Alarcón, D.; Gernjak, W.; Maldonado, M.; 2008. Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 595, 1-9;

Chan, C.; Tao, S.; Dawson, R.; Wong, P.; 2004. Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes. *Environmental Pollution*, 131, 45-54;

Chang, R.; 1994. *Química*. Lisboa; McGraw-Hill, 581-582;

Cheremisinoff, N.; 2002. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Woburn: Pollution Engineering, pp 636;

Comissão Europeia; 2000. *Directiva 2000/60/CE* do Parlamento Europeu e Conselho, de 23 de Outubro de 2000, que estabelece o quadro comunitário no domínio da política da água (Directiva Quadro da Água);

Comissão Europeia; 2001. *Decisão nº 2455/2001/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de Novembro de 2001, que estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água e altera a Directiva 2000/60/CE;

Comissão Europeia; 2002. Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu e ao Comité Económico e Social - Para uma Estratégia Temática da Utilização Sustentável dos Pesticidas, de 1 de Julho de 2002 [COM(2002) 349 final];

Comissão Europeia. 2006. *Directiva 2006/118/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro de 2006, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração;

Comissão Europeia. 2008. *Directiva 2008/105/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água e que altera a Directiva 2000/60/CE;

Environmental Protection Agency. 2009. Ground Water & Drinking Water - Drinking Water Contaminants. <<http://www.epa.gov>>;

Extension Toxicology Network. 2009. Pesticide Information Profiles (PIPs). <<http://eutoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html>>;

Fernández-Ibáñez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; de las Nieves, F.; 2003. Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, 37, 3180-3188;

Gaya, U.; Abdullah, A.; 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12;

Haque, M.; Muneer, M.; 2003. Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 69, 169-176;

Hincapié, M.; Maldonado, M.; Oller, I.; Gernjak, W.; Sánchez-Pérez, J.; Ballesteros, M.; Malato, S.; 2005. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today*, 101, 203-210;

Hincapié-Pérez, M.; Peñuela, G.; Maldonado, M.; Malato, O.; Fernández-Ibáñez, P.; Oller, I.; Gernjank, W.; Malato, S.; 2006. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 272-281;

Instituto da Água; 2009. <<http://www.inag.pt>>;

Kim, J.; Choi, K.; Cho, I.; Son, H.; Zoh, K.; 2007. Application of a microbial toxicity assay for monitoring treatment effectiveness of pentachlorophenol in water using UV photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 281-286;

Konstantinou, I.; Albanis, T.; 2003. Review - Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 319-335;

Lapertot, M.; Ebrahimi, S.; Dazio, S.; Rubinelli, A.; Pulgarin, C.; 2007. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 34-40;

Malato, S.; 1997. *Decomposición de pentaclorofenol en agua mediante fotocatalisis solar*. Tese de Doutoramento em Engenharia Química; Universidade de Almeria, Almeria; pp 220;

Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter C.; 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15;

Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcón, D.; Maldonado, M; Cáceres, J.; Gernjak, W.; 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*, 75, 329-336;

Maldonado, M.; Passarinho, P.; Oller, I.; Gernjak, W.; Fernández, P.; Blanco, J.; Malato, S.; 2007. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO<sub>2</sub> and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185, 354-363.

Ormad, M.; Miguel, N.; Claver, A; Matesanz, J.; Ovelleiro, J.; 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71, 97-106;

Parra, S.; Stanca, S.; Guasaquillo, I.; Thampi, K.; 2004. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 107-116;

Parsons, S.; 2004. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, 356;

Passarinho, P.; 2002. *Destoxificação de águas ruças*. Tese de Doutoramento em Biotecnologia; Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico, Lisboa; pp 298;

Pekakis, P.; Xekoukoulotakis, N.; Mantzavinos, D.; 2006. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, 40, 1276-1286;

Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M.; Giménez, J.; Esplugas, S.; 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256;

Pirkanniemi, K.; Sillanpää, M.; 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48, 1047-1060;

Reigart, J.; Roberts, J.; 1999. *Recognition and management of pesticide poisonings*. Washington: Environmental Protection Agency, 238;

Robert, D.; Malato, S.; 2002. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*, 291, 85-97;

SAPEC AGRO. 2008. Produtos. <<http://www.sapecagro.pt>>

Sharma, M.; Kumari, V.; Subrahmanyam, M.; 2008. Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO<sub>2</sub>/Al-MCM-41 composite systems using solar light. *Chemosphere*, 72, 644-651;

Sigma-Aldrich. 2004. Fichas de segurança. <<http://www.sigma-aldrich.com>>;

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 1998. eds Rand, M.; Greenberg, A.; Eaton, A.; *American Public Health Association, American Water Works Association e Water Environment Federation*, Maryland, USA;

# APÊNDICES

## Apêndice I Cálculo das velocidades de degradação nos ensaios de fotodegradação

### I. 1 Efeito da concentração de catalisador

Tabela I. 1 Evolução da concentração de pentaclorofenol numa solução irradiada com luz UV na presença de 5, 10, 20, 50 e 75 mg/L de TiO<sub>2</sub>.

Tempo (min)	Concentração de TiO <sub>2</sub>				
	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	50 mg/L	75 mg/L
0	1,175	1,076	1,142	1,213	1,252
1	1,038	1,026	0,775	0,771	0,712
2	0,805	0,852	0,606	0,511	0,447
3	0,718	0,714	-	0,420	0,315
4	0,732	0,607	0,334	0,317	0,189
5	0,585	0,582	0,309	0,213	0,157
6	0,560	0,520	0,234	0,167	0,128
7	0,515	0,418	0,193	0,118	0,103
8	0,419	0,385	0,135	0,107	0,093
9	0,360	0,310	0,086	0,063	0,070
10	0,353	0,247	0,039	0,046	0,055
15	0,221	0,103	0,018	0,014	0,039
20	0,177	0,048	nd	nd	nd
25	0,097	0,015	nd	nd	nd
30	0,067	0,014	nd	nd	nd
45	0,015	nd	nd	nd	nd
60	nd	nd	nd	nd	nd
120	nd	nd	nd	nd	nd

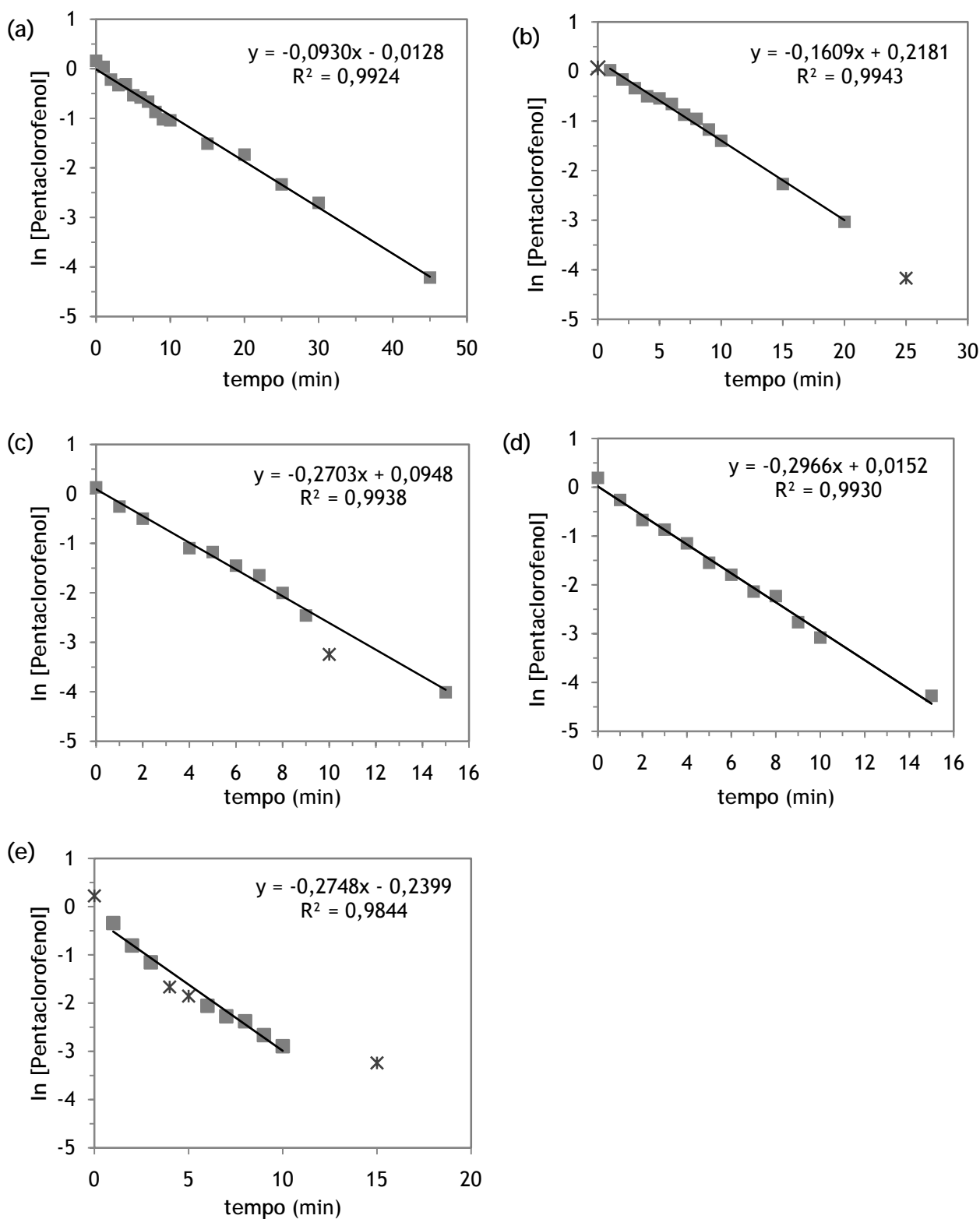


Figura I. 1 Representação logaritmica da variaçao da concentraçao de pentaclorofenol, em funçao do tempo, na presençaa de 5 mg/L (a), 10 mg/L (b), 20 mg/L (c), 50 mg/L (d) e 75 mg/L (e) de TiO<sub>2</sub> (com o símbolo \* estao marcados os pontos nao considerados para o calculo da velocidade de reacçao).

## I. 2 Ensaios de fotólise de soluções contendo um pesticida

Tabela I. 2 Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de alacloro e de clorfenvinfos com irradiação por luz UV (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

Tempo (min)	Alacloro		Clorfenvinfos	
	pH	Concentração (mg/L)	pH	Concentração (mg/L)
0	5,22	0,95	6,98	1,06
4	5,18	0,93	-	-
6	-	-	6,40	1,06
10	5,48	0,89	-	-
15	4,52	0,82	5,74	1,03
25	5,25	0,74	6,14	1,02
30	4,63	0,72	5,94	0,98
60	5,27	0,73	5,84	0,90
120	5,18	0,69	5,12	0,85

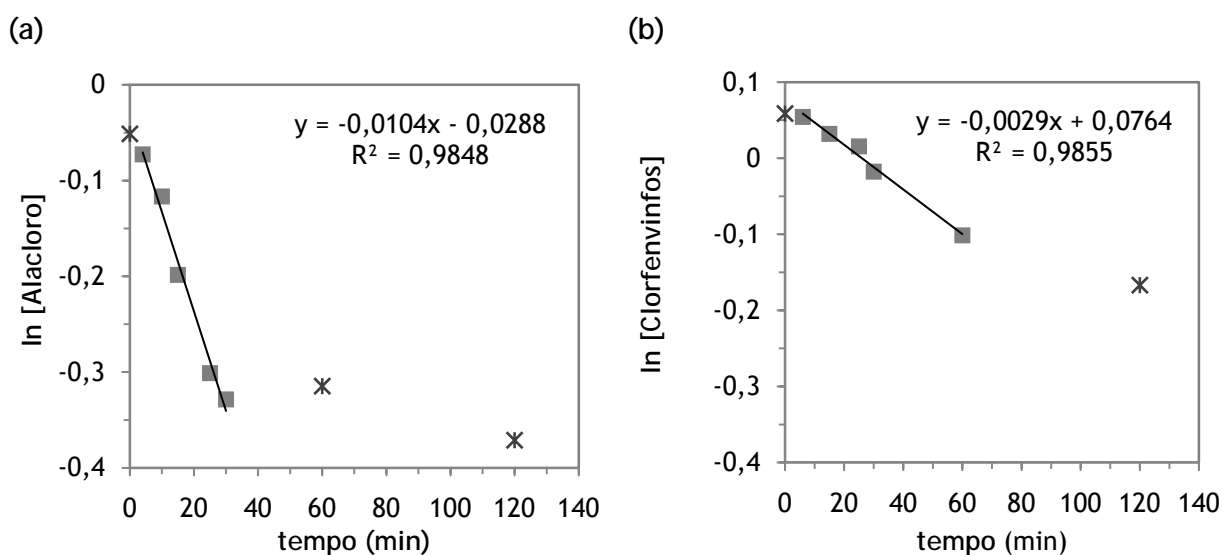


Figura I. 2 Representação logarítmica da variação da concentração de alacloro (a) e de clorfenvinfos (b) durante os ensaios de degradação fotolítica (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção).

Tabela I. 3 Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de atrazina e de diurão com irradiação por luz UV (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

Tempo (min)	Atrazina		Diurão	
	pH	Concentração (mg/L)	pH	Concentração (mg/L)
0	5,08	0,95	5,73	0,95
5	4,17	0,87	-	-
10	-	-	3,31	0,94
15	4,88	0,86	5,30	0,92
30	5,33	0,83	4,04	0,88
45	3,52	0,86	4,31	0,88
60	4,42	0,80	4,16	0,85
120	4,90	0,73	5,06	0,78

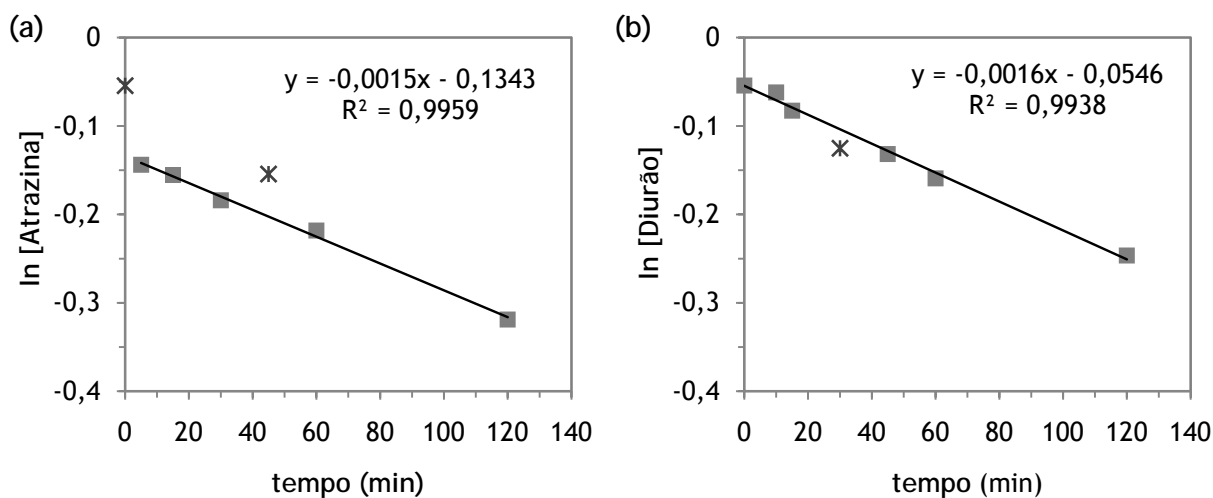


Figura I. 3 Representação logarítmica da variação da concentração de atrazina (a) e de diurão (b) durante os ensaios de degradação fotolítica (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção).

Tabela I. 4 Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de isoproturão e de pentaclorofenol com irradiação por luz UV (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

Tempo (min)	Isoproturão		Pentaclorofenol	
	pH	Concentração (mg/L)	pH	Concentração (mg/L)
0	6,74	1,02	6,40	1,35
5	6,47	0,96	6,17	1,19
10	5,21	0,95	6,26	1,10
15	4,78	0,94	-	-
20	-	-	6,26	0,81
25	-	-	6,17	0,69
30	4,86	0,88	6,10	0,68
45	6,03	0,90	6,25	0,54
60	5,54	0,85	6,02	0,34
120	4,86	0,77	6,00	0,14

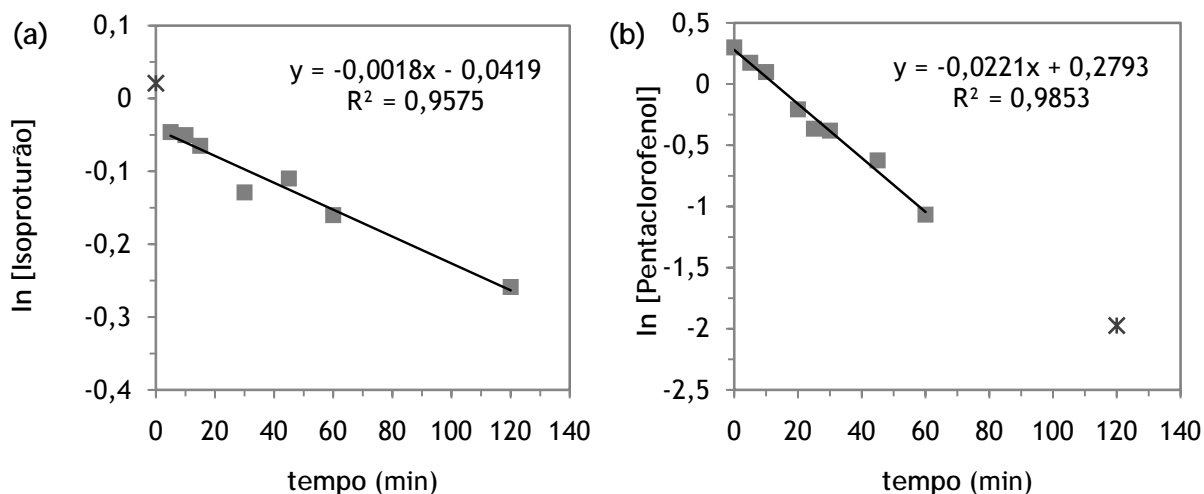


Figura I. 4 Representação logarítmica da variação da concentração de isoproturão (a) e de pentaclorofenol (b) durante os ensaios de degradação fotolítica (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção).

### I. 3 Ensaios de fotocatalise de soluções contendo um pesticida

Tabela I. 5 Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de alacloro e de atrazina com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

Tempo (min)	Alacloro		Atrazina	
	pH	Concentração (mg/L)	pH	Concentração (mg/L)
0	5,34	1,04	6,10	1,00
1	5,27	0,80	5,65	0,70
2	5,49	0,52	5,22	0,57
3	4,66	0,37	4,88	0,37
4	5,55	0,17	4,70	0,20
5	5,44	0,14	4,95	0,15
6	5,38	0,09	6,02	0,11
7	5,25	0,04	4,95	0,06
8	5,01	nd	5,78	0,03
9	5,17	nd	5,56	0,02
10	5,00	nd	5,69	0,01
15	5,10	nd	5,65	nd
20	4,38	nd	5,65	nd
25	3,53	nd	6,15	nd
30	3,95	nd	4,64	nd
45	5,14	nd	4,70	nd
60	5,29	nd	5,80	nd
120	4,10	nd	5,34	nd

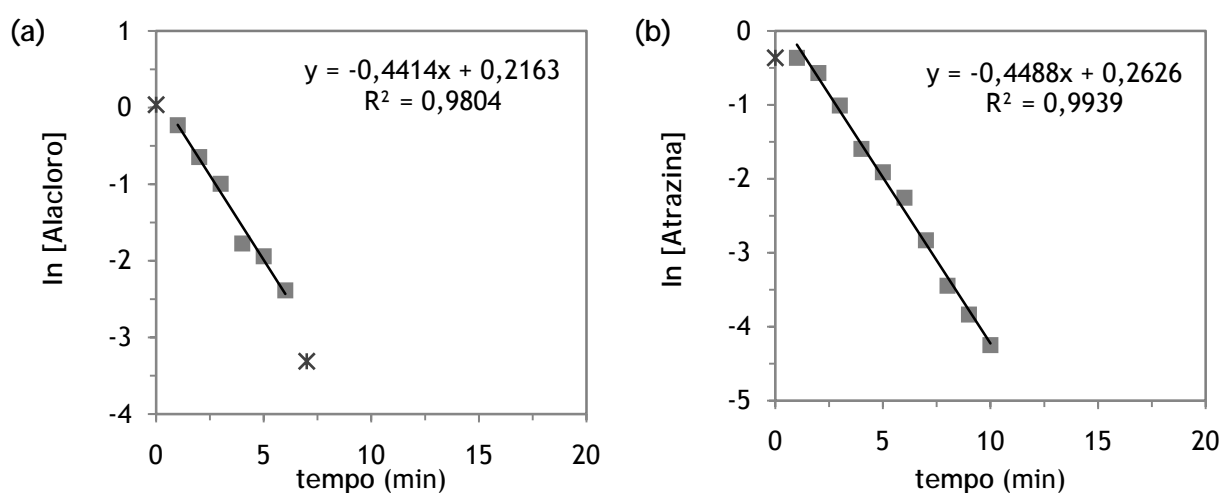


Figura I. 5 Representação logarítmica da variação da concentração de alacloro (a) e de atrazina (b) durante os ensaios de fotodegradação com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção).

Tabela I. 6 Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de clorfenvinfos e de diurão com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

Tempo (min)	Clorfenvinfos		Diurão	
	pH	Concentração (mg/L)	pH	Concentração (mg/L)
0	5,38	1,01	5,67	0,86
1	5,32	0,60	5,36	0,51
2	5,08	0,54	5,45	0,37
3	5,55	0,32	5,12	0,24
4	5,72	0,21	5,64	0,16
5	4,97	0,13	5,68	0,08
6	4,40	0,08	5,01	0,05
7	4,41	0,04	4,49	0,02
8	3,36	0,03	4,50	0,01
9	4,74	0,01	3,45	nd
10	5,48	nd	4,83	nd
15	4,50	nd	5,57	nd
20	5,60	nd	4,54	nd
25	4,90	nd	5,52	nd
30	5,11	nd	3,99	nd
45	4,81	nd	4,2	nd
60	4,67	nd	4,73	nd
120	5,32	nd	4,76	nd

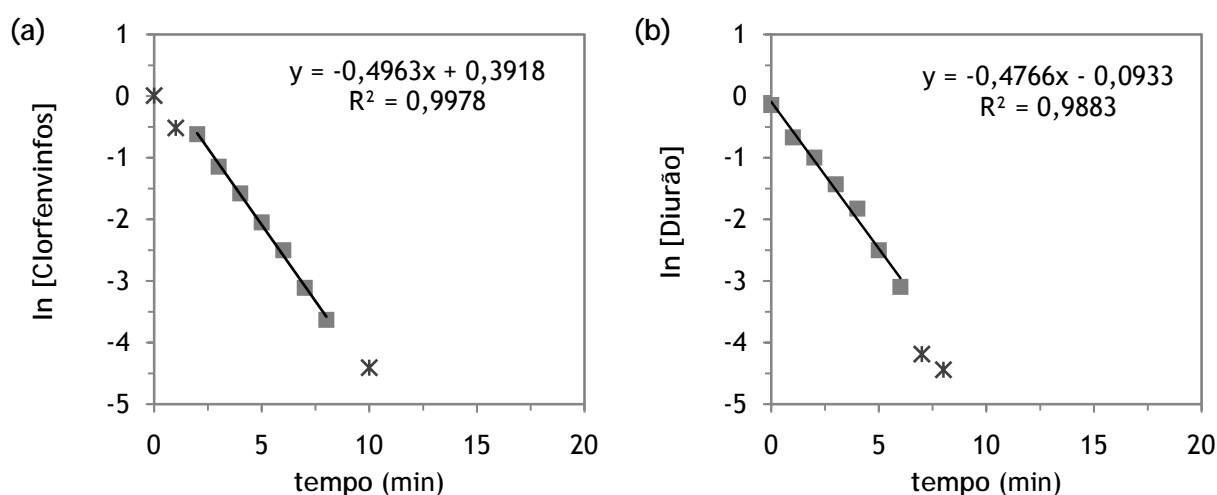


Figura I. 6 Representação logarítmica da variação da concentração de clorfenvinfos (a) e de diurão (b) durante os ensaios de fotodegradação com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção).

Tabela I. 7 Valores experimentais do pH e da concentração de pesticida obtidos durante os ensaios de degradação de soluções individuais de isoproturão e de pentaclorofenol com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (concentração inicial de pesticida = 1 mg/L).

Tempo (min)	Isoproturão		Pentaclorofenol	
	pH	Concentração (mg/L)	pH	Concentração (mg/L)
0	5,36	0,96	5,99	1,14
1	5,08	0,80	5,57	0,77
2	3,22	0,67	5,60	0,61
3	5,27	0,51	-	-
4	5,25	0,39	5,35	0,33
5	5,41	0,30	5,39	0,31
6	5,30	0,21	5,38	0,23
7	4,36	0,15	5,24	0,19
8	4,28	0,09	5,14	0,14
9	4,16	0,08	5,14	0,09
10	4,10	0,05	5,10	0,04
15	4,97	0,01	5,05	0,02
20	4,30	nd	5,34	nd
25	4,68	nd	5,03	nd
30	3,36	nd	5,13	nd
45	4,71	nd	5,03	nd
60	5,13	nd	5,01	nd
120	5,18	nd	4,96	nd

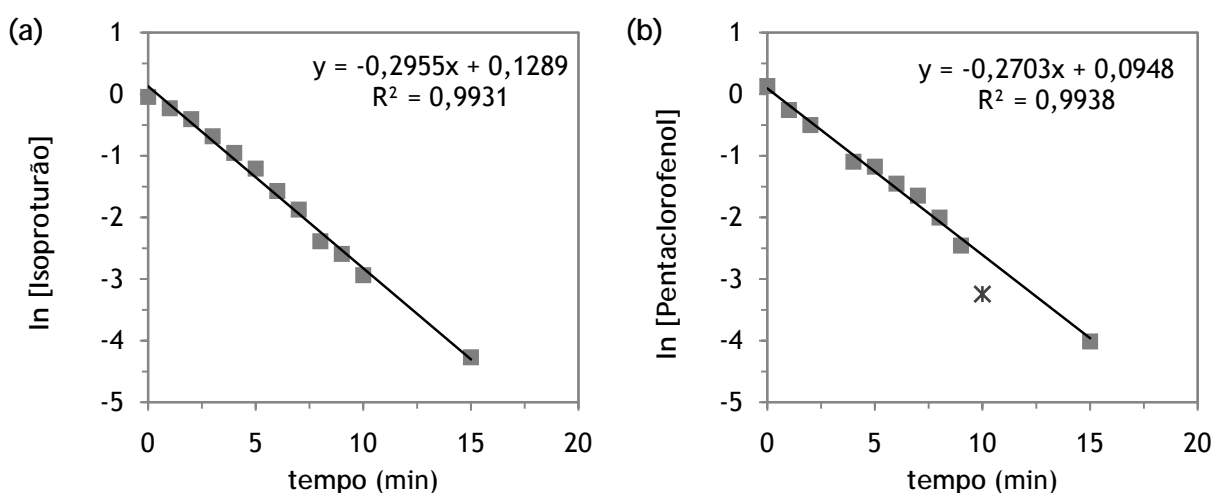


Figura I. 7 Representação logarítmica da variação da concentração de isoproturão (a) e de pentaclorofenol (b) durante os ensaios de fotodegradação com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção).

## I. 4 Ensaios fotocatalítico com água de superfície

Tabela I. 8 Valores experimentais das áreas detectadas na análise por HPLC, do pH e do teor em COT, obtidos durante o ensaio de fotodegradação da água superficial com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (CFVF - Clorfenvinfos; IP - Isoproturão; PCP - Pentaclorofenol).

Tempo (min)	pH	COT (mg/L)	Área de pico <sub>HPLC</sub>					
			t <sub>ret</sub> =36,9min	t <sub>ret</sub> =22,8min	t <sub>ret</sub> =38,5min	t <sub>ret</sub> =24,4min	t <sub>ret</sub> =23,6min	t <sub>ret</sub> =10,7min
0	9,49	1,48	nd	29,0	85,0	44,9	28,1	26,2
2	9,48	1,96	nd	29,0	nd	nd	nd	30,6
4	9,60	-	nd	nd	nd	nd	nd	30,9
6	9,38	2,02	nd	nd	nd	nd	nd	27,3
8	9,46	1,28	nd	nd	nd	nd	nd	26,2
15	9,19	1,24	nd	nd	nd	nd	nd	25,8
20	9,26	1,42	nd	nd	nd	nd	nd	23,6
25	9,53	-	nd	nd	nd	nd	nd	20,9
30	9,36	-	nd	nd	nd	nd	nd	21,7
45	9,40	0,88	nd	nd	nd	nd	nd	20,9
60	8,30	1,44	nd	nd	nd	nd	nd	18,9
120	9,31	1,15	nd	nd	nd	nd	nd	nd
180	9,27	1,08	nd	nd	nd	nd	nd	nd

## I. 5 Ensaios fotocatalíticos com mistura de pesticidas

Tabela I. 9 Valores experimentais do pH, do teor em COT e da concentração equivalente de cada um dos pesticidas, obtidos durante o ensaio de fotodegradação da mistura de pesticidas dissolvida em água superficial com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (CFVF - Clorfenvinfos; IP - Isoproturão; PCP - Pentaclorofenol).

Tempo (min)	pH	COT (mg/L)	Alacloro <sub>eq</sub> (mg/L)	Atrazina <sub>eq</sub> (mg/L)	CFVF <sub>eq</sub> (mg/L)	Diurão <sub>eq</sub> (mg/L)	IP <sub>eq</sub> (mg/L)	PCP <sub>eq</sub> (mg/L)
0	6,48	8,01	1,09	1,10	4,99	0,89	1,00	1,40
2	6,49	8,72	0,99	1,09	4,84	0,91	0,96	1,32
6	6,28	8,10	-	1,06	4,80	0,85	0,93	1,23
8	6,27	-	0,89	1,05	4,95	0,83	0,88	1,15
10	6,22	-	0,81	1,03	4,80	0,78	0,83	1,14
15	6,26	-	0,81	-	4,52	0,78	0,82	1,03
25	6,15	-	0,69	0,96	4,37	0,66	0,73	0,77
30	5,90	7,36	-	-	4,00	-	0,69	0,73
45	5,69	7,59	-	0,84	-	0,56	0,52	0,58
60	5,83	7,74	0,37	0,86	3,15	0,47	0,42	0,42
120	5,99	-	nd	0,63	1,55	0,21	0,13	0,24
180	6,03	6,21	nd	0,32	0,95	nd	nd	0,17

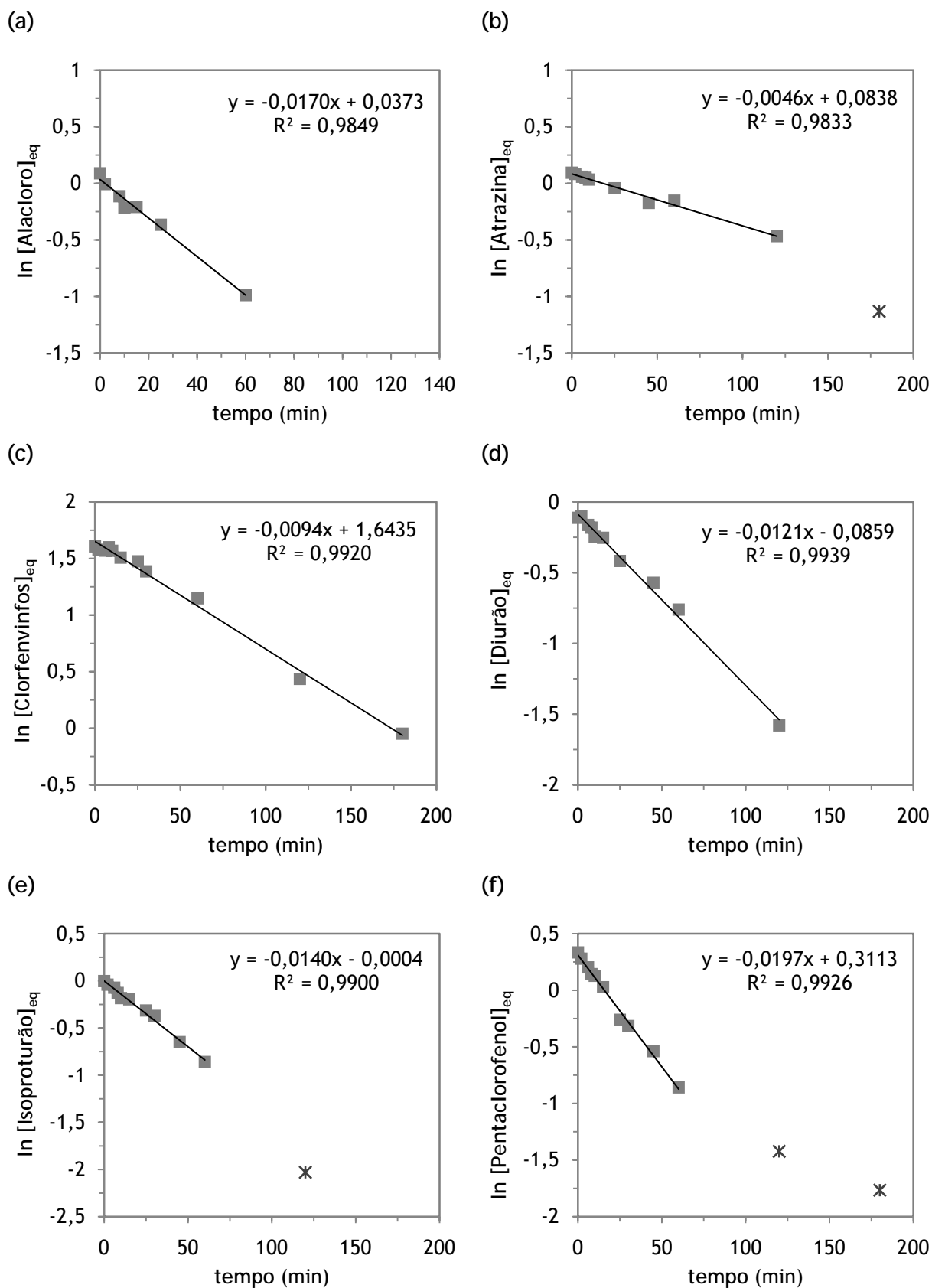


Figura I. 8 Representação logarítmica da variação da concentração equivalente de cada um dos pesticidas contidos na mistura dissolvida em água superficial, durante a fotodegradação por irradiação de luz UV na presença de 20 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (Alacloro (a), Atrazina (b), Clorfenvinfos (c), Diurão (d), Isoproturão (e) e Pentaclorofenol (f); com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reação).

Tabela I. 10 Valores experimentais do pH, do teor em COT e da concentração de cada um dos pesticidas, obtidos durante o ensaio de fotodegradação da mistura de pesticidas dissolvida em água *Millipore* com irradiação por luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (CFVF - Clorfenvinfos; IP - Isoproturão; PCP - Pentaclorofenol).

Tempo (min)	pH	COT (mg/L)	Alacloro (mg/L)	Atrazina (mg/L)	CFVF (mg/L)	Diurão (mg/L)	IP (mg/L)	PCP (mg/L)
0	6,30	2,64	0,76	0,96	1,50	1,02	1,01	1,07
2	6,15	2,43	0,67	0,89	1,24	0,69	0,67	0,67
4	6,10	2,56	0,54	-	1,15	0,55	0,53	0,59
6	6,08	2,73	0,50	-	1,02	0,44	0,44	-
10	6,09	2,27	0,35	0,76	-	0,33	0,22	0,31
15	5,92	2,44	nd	0,64	0,47	0,26	0,11	0,27
20	6,00	2,37	nd	0,50	0,46	0,16	nd	0,19
25	-	2,19	nd	-	nd	0,10	nd	0,09
30	5,72	2,12	nd	0,25	nd	nd	nd	0,10
45	5,51	2,34	nd	nd	nd	nd	nd	0,07
60	5,65	2,30	nd	nd	nd	nd	nd	0,08
120	6,18	1,84	nd	nd	nd	nd	nd	0,07
180	6,26	1,58	nd	nd	nd	nd	nd	0,05

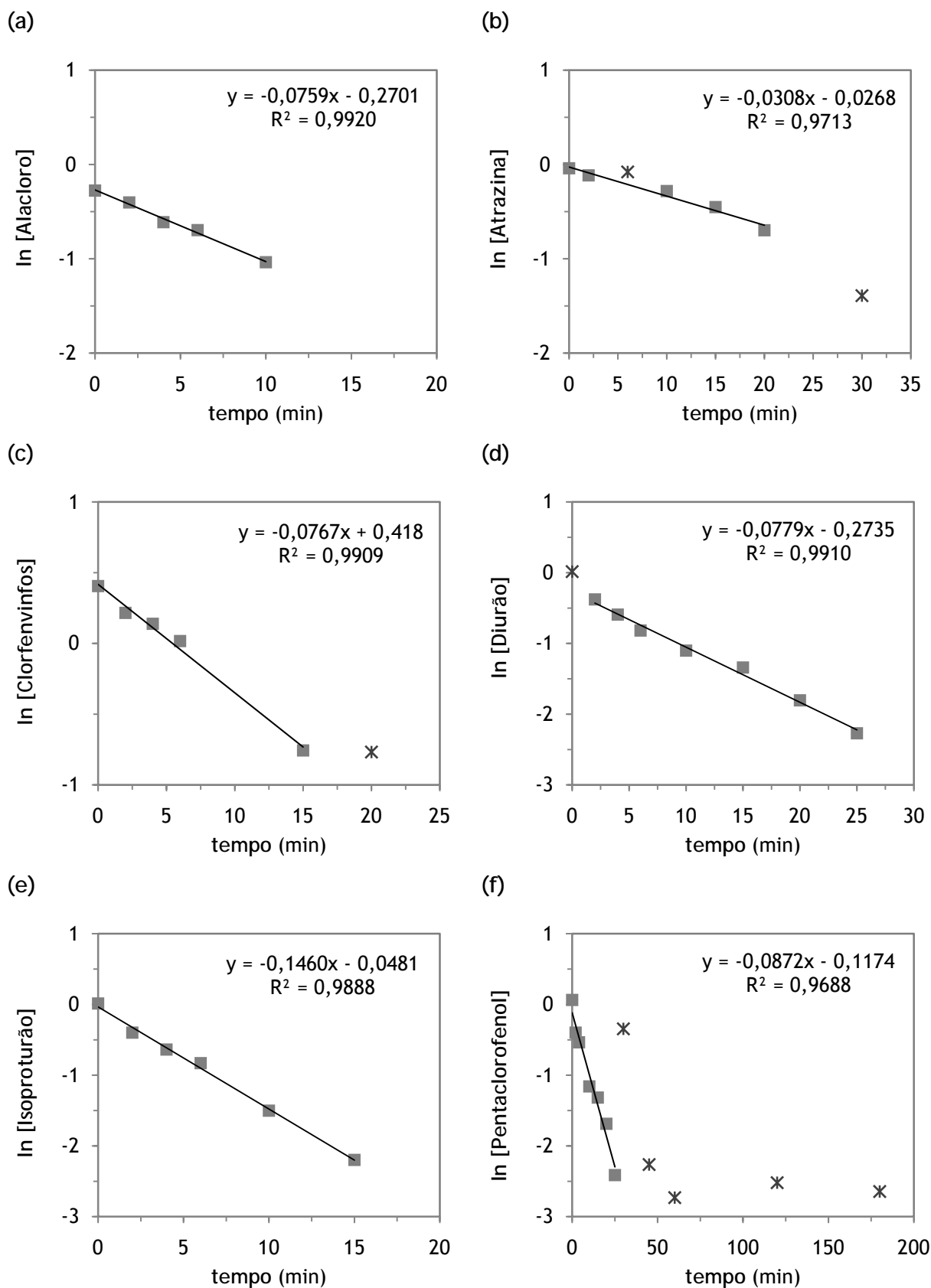


Figura I. 9 Representação logaritmica da variação da concentração de cada um dos pesticidas contidos na mistura dissolvida em água *Millipore*, durante a fotodegradação por irradiação de luz UV na presença de 20 mg/L de TiO<sub>2</sub> (Alacloro (a), Atrazina (b), Clorfenvinfos (c), Diurão (d), Isoproturão (e) e Pentaclorofenol (f); com o símbolo \* estão marcados os pontos não considerados para o cálculo da velocidade de reacção).