

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

**Electro-remediação de solos contaminados
com pesticidas: caso da bentazona**

Carla Sofia Valente Abreu

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Perfil Gestão de Sistemas Ambientais

Orientadora: Professora Doutora Alexandra Branco Ribeiro

Lisboa, 2008

Agradecimentos

Para a realização deste trabalho foi necessário o contributo de diversas partes a quem quero prestar os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, à Prof. Doutora Alexandra Branco Ribeiro pela oportunidade de realizar a tese de mestrado na área da descontaminação de solos, pela orientação, motivação, críticas sempre construtivas e sugestões de melhoria ao longo de todo o trabalho.

Ao Dr. Eduardo Mateus pela valiosa assistência laboratorial, pelos conhecimentos que me deu na área da química e das sugestões e apoio ao longo de todo o trabalho laboratorial e escrito.

Ao Prof. Doutor Marco Gomes da Silva, do Departamento de Química da FCT (REQUIMTE), pelo apoio logístico nas tarefas analíticas e pelo acesso ao equipamento de cromatografia gasosa.

À Prof. Olga Nunes, do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela disponibilização das amostras de solo.

Aos meus pais, amigos eternos, a quem devo todo o meu percurso académico em todas as suas vertentes, e ao meu padrinho por toda a motivação e força dada em todas as alturas.

À Joana e Christoph pelo apoio no laboratório e esclarecimentos.

À Rita e Miguel pela compreensão e carinho.

Resumo

O herbicida bentazona (2,2-dióxido de 3-isopropil (1H) -benzo-2,1,3-triadiazin-4-ona) é um herbicida pós emergente selectivo, com uso recomendado para a cultura do arroz. Apresenta baixa persistência no solo, onde é adsorvido pelos colóides minerais e orgânicos, e um tempo de meia vida inferior a 2 semanas, associado a um elevado potencial de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas. Nos estudos efectuados até ao momento, a bentazona não é degradada pelos microrganismos, o que levou à necessidade de procurar outras técnicas de remoção do pesticida. Foi estudada uma técnica inovadora, a electro-remediação, que consiste na aplicação de uma corrente contínua de baixa intensidade à matriz contaminada, funcionando o campo eléctrico formado como "agente de limpeza". Este campo arrasta os contaminantes pela matriz, por acção de processos de transporte, nomeadamente, electromigração, electroosmose e electroforese. Foram realizados quatro ensaios, num solo colhido num arrozal, onde se procedeu à contaminação forçada do solo com uma solução de bentazona, submetendo-o à acção dum campo eléctrico durante vários dias. Os teores de bentazona no solo, após extracção com solvente por sonicação, e nas soluções de anólito e católito, após extracção por fase sólida, foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. Concluiu-se que a bentazona é mobilizada no solo pela acção do campo eléctrico e esta remoção é dependente do pH.

Abstract

The bentazone (3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazain-(4)3H-one 2,2 dioxide) is a postemergence, selective, herbicide, which is extensively used in rice cultures. It has a low persistence in soils, where it is adsorbed by the mineral and organic colloids, and a half time persistence less than two weeks. The pesticide possesses a high leaching rate being able to contaminate ground water. In the studies carried out until now, bentazone is not biodegraded, which lead to the need of finding other remediation techniques for the pesticide removal. The electro-remediation is a technique that applies a low level direct current to the contaminated matrix, working the generated electric field as a "cleaning agent". This field drags the contaminants out of the matrix by transport processes such as, electromigration, electroosmosis and electrophoresis. Four experiments where carried out in a soil sampled at a rice field. This soil was spiked with bentazone and submitted to an electric field for several days. The quantities of bentazone present in the electrolyte solutions, after the extraction with solvents by SPE, were determined by high efficiency liquid chromatography. It was concluded that bentazone is mobilized by the electric field and this removal is pH dependent.

Simbologia e Notações

FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia

POCI – Programa Operacional Ciência e Inovação

FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

FAOSTAT – FAO Statistical Database

EUROSTAT - Statistical Office of the European Communities

IRRI – International Rice Research Institute

COM – Organização Comum de Mercado

PAC – Política Agrícola Comum

RURIS – Plano de Desenvolvimento Regional

EU – União europeia

USEPA – United States Environmental Protection Agency

PCZ – Ponto de carga zero

LD – Dose letal

LC – Concentração letal

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

GC – Cromatografia gasosa

MS – Espectrometria de massa

SPE – Extração em fase sólida

UV – Ultra violeta

ÍNDICE

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Simbologia e Notações	v
1. Introdução	1
2. Solo.....	3
2.1. Constituição geral do solo.....	3
2.2. Factores de formação do solo.....	3
2.3 Mineralogia do solo	4
2.4 Matéria orgânica	6
2.5 Sistema solo-água.....	7
2.6 Adsorção em solos	8
2.7 Funções do Solo.....	9
2.8 Orizicultura	10
3. Pesticidas	15
3.1 Processos de transporte	16
3.2 Processos de transformação	17
3.3 Parâmetros determinantes	19
3.4 Medidas reguladoras.....	21
3.4 Herbicidas	22
4. A Bentazona.....	24
4.1 Considerações gerais	24
4.2 Propriedades físico-químicas	24
4.3 Aspectos ambientais.....	27

4.4 Ecotoxicologia	27
4.5 Comportamento da bentazona no solo	29
5. Cromatografia	31
5.1 Princípios teóricos da cromatografia.....	31
5.2 Cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC	35
5.2.1 Sistema de HPLC	35
5.2.2 Parâmetros que afectam a separação em HPLC	36
6. Extracção em Fase Sólida - SPE	38
7. Processo electrocinético	41
7.1 Electromigração	43
7.2 Electroosmose	44
7.3 Electroforese	45
7.4 Outras reacções.....	46
8. Plano Experimental.....	49
9. Materiais e métodos.....	51
9.1 Solo	51
9.1.1 Classificação e caracterização	51
9.2 Modo operativo.....	52
9.2.1 Célula electrocinética	53
9.3 Métodos analíticos.....	64
10. Resultados e discussão	65
10.1 Monitorização dos parâmetros durante o ensaio.....	65
10.1.1 Voltagem	65
10.1.2 pH	67
10.1.3 Volumes acumulados	68
10.2 Bentazona removida durante os ensaios	70

10.3 Bentazona retida no final dos ensaios.....	74
10.4 Balanço de massas	76
11. Conclusões e desenvolvimentos futuros.....	81
12. Bibliografia	82
Anexo I - Valores da voltagem e da corrente ao longo dos ensaios	92
Anexo II – Volumes acumulados (ml) por ensaio.....	100
Anexo III – Bentazona retida nas fatias de solo final.....	102
Anexo IV – Exemplo de um registo obtido por HPLC	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Distribuição de iões na proximidade de uma superfície de argila.....	8
Figura 2.2 Dinâmica de poluentes num ecossistema agrícola.....	10
Figura 2.3 Ciclo do arroz.....	12
Figura 3.1 Processos de transporte e transformação nos vários compartimentos ambientais	15
Figura 4.1 Fórmula estrutural da bentazona	25
Figura 4.2 Estrutura molecular da bentazona, tautomerismo ceto-enol e equilíbrio de dissociação	26
Figura 5.1 Representação esquemática de um cromatograma típico de um analito retido, t_R , e de um analito não retido, t_M	32
Figura 5.2 Assimetria do pico	33
Figura 5.3 Exemplo de um cromatograma obtido para a bentazona	34
Figura 5.4 Instrumentação básica de um sistema de HPLC	35
Figura 6.1 Cartucho para extracção em fase sólida.....	39
Figura 6.2 Extracção em fase sólida	40
Figura 7.1 Processos de transporte	42
Figura 8.1 Metodologia utilizada no trabalho.....	49
Figura 9.1 Célula e equipamento utilizado nos ensaios electrocinéticos.....	54
Figura 9.2 Representação esquemática da célula electrocinética usada nas experiências	54
Figura 9.3 Representação esquemática da célula usada nos ensaios experimentais	56
Figura 9.4 Extracção em fase sólida	59
Figura 9.5 Extracção em fase sólida (A) e tubos de vidro para armazenamento do extracto (B).....	59
Figura 9.6 Concentração dos extractos resultantes (A e B)	60

Figura 9.7 Etapa de ultra-sons para remover a bentazona presente nas membranas passivas.....	61
Figura 9.8 Representação esquemática das fatias de solo seccionadas no compartimento central	61
Figura 9.9 Análise efectuada ao solo depois do ensaio.....	62
Figura 9.10 Absorvância de UV da Bentazona a diferentes condições de pH.....	62
Figura 9.11 Recta de calibração para a bentazona (para $\lambda = 250 \text{ nm}$)	63
Figura 10.1 Evolução temporal da voltagem ao longo dos quatro ensaios.....	65
Figura 10.2 Evolução temporal do pH nas soluções dos electrólitos ao longo dos quatro ensaios	67
Figura 10.3 Volume acumulado de electrólitos nos quatro ensaios	69
Figura 10.4 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B1, ao longo do tempo	70
Figura 10.5 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B2, ao longo do tempo	71
Figura 10.6 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B3, ao longo do tempo	72
Figura 10.7 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B4, ao longo do tempo	73
Figura 10.8 Quantidade de bentazona restante no solo, no final dos ensaios.	75
Figura 10.9 Balanço de massas para o ensaio B1	77
Figura 10.10 Balanço de massas para o ensaio B2.....	77
Figura 10.11 Balanço de massas para o ensaio B3.....	78
Figura 10.12 Balanço de massas para o ensaio B4.....	79
Figura 10.13 Quantidade de bentazona (mg) presente no solo, no início e no final dos ensaios electrocinéticos, e taxa de remoção obtida (%).....	79
Figura 10.14 Correlação entre o rácio bentazona contabilizada/bentazona não contabilizada e as médias dos pH's nos ensaios	80

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 4.1 Propriedades físico-químicas da bentazona	25
Quadro 4.2 Resultados da toxicidade aguda (Fonte: EPA, 2004)	28
Quadro 9.1 Características físico-químicas do solo em estudo	51
Quadro 9.2 Quantificação de pesticidas no solo em estudo	52
Quadro 9.3 Caracterização das membranas passivas	55
Quadro 9.4 Condições analíticas dos ensaios realizados	57
Quadro 10.1 Média dos valores de pH registados entre ensaios, e respectivo desvio padrão	68
Quadro 10.2 Quantidade de bentazona (mg) existente nas membranas passivas no fim dos ensaios.	76

1. Introdução

O presente trabalho enquadra-se no âmbito do projecto POCI/AMB/59836/2004 (aprovado pela FCT e POCI e financiado pelos fundos FEDER), com o título "Biorremediação de solos e águas contaminadas com pesticidas", cujo principal objectivo consiste em estabelecer metodologias para tratamento biológico de solos e águas contaminados com pesticidas utilizados na orizicultura. Contudo, o projecto contempla o estudo de outras técnicas, nomeadamente, a electro-remediação.

Sendo o arroz um dos cereais mais cultivados em todo o Mundo, ocupa também em Portugal um lugar de destaque, com uma área de cerca de 21 000 ha principalmente concentrada nas bacias hidrográficas do Mondego, Sado e Tejo, atingindo produções anuais na ordem das 150 200 toneladas (FAO, 2008). O arroz é semeado anualmente, na Primavera (Abril - Maio), sendo o controlo de ervas daninhas efectuado através de aplicação de pesticidas, com o intuito de aumentar a produção. Saliente-se, no entanto, que tem vindo a registar-se um decréscimo no consumo dos herbicidas de ano para ano (Eurostat, 2007).

Inúmeros estudos têm vindo a ser efectuados para descrever e quantificar a contaminação do ambiente com pesticidas (Thorstensen *et al.*, 2001; Boivin *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2006), devido a práticas agrícolas e a derrames acidentais, uma vez que estes têm consequências adversas na saúde pública e na diversidade biológica devido, essencialmente, a efeitos de bioacumulação e toxicidade. Recorrer a sistemas de tratamento agrícolas torna-se difícil e dispendioso devido à aplicação não confinada de pesticidas e à ausência de colectores de água de escorrência (Nunes, 2007).

Espera-se, no entanto, com o projecto acima referido, que a diversidade metabólica das comunidades microbianas actuantes nos terrenos onde se pratica a orizicultura tenha a capacidade de degradar os pesticidas, em condições favoráveis, minimizando os efeitos nocivos resultantes da sua dispersão. Nesta perspectiva, a biorremediação *in situ* apresenta-se como uma boa opção de tratamento para solos agrícolas contaminados, tendo presente que o sucesso do tratamento depende do conhecimento da diversidade genética e metabólica dos microrganismos indígenas e

dos fenómenos de competição que podem ocorrer quando o ambiente contaminado é deliberadamente inoculado com organismos degradadores (Nunes, 2007).

Tendo em conta a diversidade de produtos fitofarmacêuticos existentes no mercado para a cultura do arroz foram seleccionados, para o projecto, os seguintes herbicidas: Ordram (molinato), Stam (propanil) e Quitt (bentazona + MCPA) (Nunes, 2007). Saliente-se que, nos resultados do projecto obtidos até ao momento, a bentazona não conseguiu ser degradada por microrganismos, o que enfatizou a necessidade de equacionar soluções para a sua remoção do solo. O processo electrocinético, técnica alternativa aos métodos biológicos, serve de tema ao presente trabalho.

O processo electrocinético é uma técnica de remediação para a remoção de contaminantes, quer orgânicos quer inorgânicos, quer *in situ* quer *on-site*, de solos, lamas, resíduos de madeira tratados, cinzas ou sedimentos. Baseia-se na aplicação de uma corrente contínua de baixa intensidade à matriz contaminada, funcionando o campo eléctrico formado como “agente de limpeza”. O campo eléctrico gerado arrasta os contaminantes pela matriz, por acção do movimento electrocinético, que inclui electromigração, electroosmose e electroforese como processos de transporte. Os contaminantes deslocam-se no sentido de um dos compartimentos dos eléctrodos, podendo ser daí posteriormente removidos.

Pretende-se, com este estudo, atingir os seguintes objectivos: i) testar se a bentazona é mobilizada no solo pela acção dum campo eléctrico; ii) otimizar as eficiências de remoção da bentazona através do processo electrocinético.

O trabalho está organizado em 12 capítulos, incluindo a Introdução (1) e a Bibliografia (12). Contém um enquadramento com base na revisão bibliográfica efectuada ao meio Solo (2), caracterização dos Pesticidas no geral (3) e da bentazona em particular (4), metodologias de análise utilizadas para a elaboração do trabalho, nomeadamente, a Cromatografia (5), a Extracção em Fase Sólida (6) e o Processo Electrocinético (7). São posteriormente descritos o Plano Experimental (8), bem como os Materiais e Métodos utilizados (9). Finalmente são apresentados e discutidos os Resultados (10), seguindo-se a apresentação das Conclusões e desenvolvimentos futuros (11).

2. Solo

O solo é um corpo natural, complexo e dinâmico, formado na superfície da crosta terrestre em resultado da acção conjugada dos seus factores de formação, e que constitui um meio natural, ou modificado pelo homem, para suporte e alimentação das plantas (Réffega, 1998). Formado por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos, o solo constitui a interface entre a geosfera, a atmosfera e a hidrosfera, alojando a maior parte da biosfera.

A FAO (IUSS, 2006) alargou o conceito e definiu o solo como qualquer material nos primeiros dois metros a partir da superfície terrestre que está em contacto com a atmosfera, com excepção de organismos vivos, áreas de gelo contínuo, não cobertas por outro material, e corpos de água de profundidade superior a dois metros.

2.1. Constituição geral do solo

O solo é constituído por três fases: fase sólida que se divide em matéria orgânica e, essencialmente, em matéria mineral, fase líquida (solução do solo) e fase gasosa (atmosfera do solo).

Relativamente à matéria mineral, que em percentagem em peso representa cerca de 98%, é composta por fragmentos de rochas, minerais primários e secundários (minerais de argila) e/ou óxidos e hidróxidos de Al e Fe. A matéria orgânica é constituída por restos de plantas e outros organismos em estado avançado de alteração. É ainda formada por um grande número de organismos em actividade.

2.2. Factores de formação do solo

O solo resulta da acção conjugada dos factores clima, organismos (vegetais e animais), rocha mãe, relevo e tempo, designados conjuntamente por factores pedogenéticos ou factores de formação do solo (Dokuchaev, 1846-1903). Entre estes factores vieram também a ser considerados o Homem e a água existente no solo.

Segundo Botelho da Costa (1995), a acção do clima e dos organismos, sobre a rocha-mãe (a rocha a partir da qual o solo se forma), é condicionada pelo relevo do terreno e depende da extensão do período de tempo que decorreu desde que se iniciou a diferenciação de horizontes num dado local. A rocha-mãe fornece os constituintes minerais do perfil. A vegetação, que se instala praticamente desde o começo da alteração das rochas, decompõe-se e dá origem à matéria orgânica. Os componentes da rocha e o material orgânico, sujeitos a diversas reacções físicas, químicas e bioquímicas, são transformados e misturados com maior ou menos intensidade, migrando os produtos resultantes de um para outro ponto do perfil e conduzindo à diferenciação do solo em horizontes, ou seja ao desenvolvimento do perfil do solo. Por regra, as influências biológicas só atingem parte da espessura afectada pelos agentes atmosféricos e soluções formadas pela água das chuvas. No entanto, em climas favoráveis à alteração dos minerais das rochas, esta alteração pode atingir maiores profundidades, não afectando a vida das plantas.

O efeito do clima faz-se sentir principalmente através da temperatura, que influencia a velocidade das reacções de hidrólise e o processo de transformação dos minerais, e da precipitação que afecta a humidade do meio e, conseqüentemente, a natureza e intensidade dos processos responsáveis pelos fenómenos de alteração das rochas e da matéria orgânica (Ricardo, 1969).

A rocha mãe influencia a composição do solo por intermédio das suas características quer químicas quer físicas, e pelo espaço poroso que determina a permeabilidade, da qual depende a circulação da água e do ar, a intensidade dos processos químicos e biológicos, e a translocação dos constituintes. Uma baixa permeabilidade, por exemplo, impede fenómenos de eluviação e acumulação das bases. Também a composição química é responsável pela natureza do complexo de alteração formado, condicionando a evolução (Ricardo, 1969).

2.3 Mineralogia do solo

A matéria mineral sólida, que constitui o solo, é formada por minerais primários e por minerais que resultam da alteração destes, os minerais secundários. Os minerais primários provêm da rocha a partir da qual esse solo se originou,

persistindo mais ou menos inalterados na sua composição. Os minerais secundários podem ocorrer no solo, principalmente por três processos: i) síntese *in situ* de produtos resultantes da meteorização dos minerais primários menos resistentes; ii) simples alteração da estrutura de determinados minerais primários verificada *in situ* e iii) herdados directamente da rocha-mãe (Costa, 1995).

Dentro dos minerais secundários existem os minerais de argila que são essencialmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo parcialmente o alumínio em alguns minerais e que, em alguns casos, incluem elementos alcalinos ou alcalino-terrosos como constituintes essenciais. Os minerais de argila mais frequentes nos solos são principalmente minerais dos grupos da caulinite, da montmorilonite e das ilites (Costa, 1995).

Em vários minerais de argila, a estrutura está electrostaticamente desequilibrada, como resultado das substituições de iões durante a formação dos minerais, sem alteração das dimensões das unidades estruturais, sendo por isso denominadas de substituições isomórficas, originando excesso de cargas negativas permanentes, ou devido à quebra dos rebordos dos cristais (cargas negativas acidentais). Os minerais de argila são, por isso, maioritariamente electronegativos, podendo em certos casos apresentar zonas de carga positiva. A ligação entre duas unidades estruturais (lâminas) dá-se, por exemplo, por pontes de hidrogénio ou por forças Van-der-Waals. O número total de cargas negativas de superfície susceptíveis de fenómenos de troca de catiões denomina-se por capacidade de troca catiónica, ou adsorção não específica (Réffega, 1998).

A importância da existência de minerais de argila no solo reside no facto de serem colóides electronegativos, sendo uma das suas propriedades mais importantes a adsorção e a troca de catiões, que determina, por exemplo, a capacidade de armazenamento de iões nutritivos das plantas pelos solos minerais ou de poluentes. Apresentam fraca influência na retenção de iões, são susceptíveis de dispersão e floculação, têm poder tamponizante e apresentam elevado poder de retenção para a água, têm um papel fundamental na agregação dos solos minerais e formam ligações com substâncias orgânicas (Costa, 1995).

2.4 Matéria orgânica

A matéria orgânica do solo provém de organismos vegetais e animais existentes no solo, podendo ser encarada segundo dois critérios diferentes. Segundo o critério microbiológico (critério de Waksman), o húmus é um estado da matéria que se deve identificar com a totalidade da matéria orgânica presente no solo. A matéria orgânica representa um complexo heterogéneo no qual se podem isolar numerosos compostos químicos, e pode dividir-se em grupos específicos de constituintes, nomeadamente, o grupo das lenhinas, derivados e proteínas, e o grupo dos hidratos de carbono, gorduras e ceras. Segundo Waksman o húmus tem um carácter declaradamente dinâmico (Costa, 1995).

O critério químico divide a matéria orgânica do solo em três grupos fundamentais de constituintes, nomeadamente, material originário do húmus (compostos orgânicos que fazem parte dos resíduos vegetais e animais), substâncias que acompanham o húmus (resultam da decomposição do grupo anterior e do metabolismo dos microrganismos) e húmus (produto da transformação do material orgânico no solo, com uma resistência considerável a novas decomposições) (Costa, 1995).

O húmus é a fracção coloidal da matéria orgânica obtida por síntese microbiana e química a partir da matéria orgânica vegetal e animal. É constituído por três fracções: ácidos húmicos, fúlvicos e humina. Caracteriza-se por ser um material amorfo, poroso e de fraca densidade com elevado poder de retenção para a água. Os colóides húmicos são electronegativos e possuem uma grande capacidade de troca catiónica. Têm elevada importância pelo seu poder tamponizante (dificulta as mudanças de reacção no solo), melhora a capacidade de troca catiónica nos solos minerais, e corrige, em solos grosseiros, o fraco poder de retenção para a água (Costa, 1995).

Um método para a caracterização da matéria orgânica existente no solo, é a razão C/N. Quanto maior for esta relação, menor será a quantidade de azoto, o que se traduz por uma baixa fertilidade do solo. Os microrganismos mineralizam o azoto orgânico, entrando assim em competição com as plantas pelo azoto disponível no solo (Costa, 1995).

2.5 Sistema solo-água

No solo, as moléculas de água são atraídas para os íões em solução como resultado da distribuição irregular da carga e da característica polar destas, conduzindo à hidratação do íão (Souza, 2002).

A retenção de íões sob a forma permutável é uma das propriedades que se verifica em substâncias com elevada superfície específica, principalmente em substâncias que se encontram no estado coloidal. Este fenómeno explica-se por adsorção electrostática. Numa solução coloidal, os íões de troca envolvem cada partícula coloidal até uma maior ou menor distância da superfície desta.

As partículas coloidais apresentam, regra geral, um diâmetro médio inferior a 0,001 mm. Como a fracção granulométrica argila tem diâmetro menor que 0,002 mm, nem todas as argilas são estritamente coloidais. No entanto, até as partículas maiores de argila possuem características do tipo coloidal, nomeadamente a caulinite e a montmorilonite.

As fracções mais activas do solo são, portanto, as que se apresentam em estado coloidal. Existem dois tipos distintos de material coloidal, o orgânico e o inorgânico, tal como já foi referido. O primeiro apresenta-se sobre a forma de húmus, e o segundo quase exclusivamente sob a forma de minerais argilosos.

As partículas de argila, devido à sua pequena dimensão, possuem uma elevada superfície específica, o que leva a que sejam especialmente influenciadas por pontes de hidrogénio ou por forças Van-der-Waals. Se as partículas de argila forem de muito pequena dimensão são consideradas colóides hidrofóbicos, que são dispersões líquidas de partículas sólidas e de pequena dimensão que: i) formam sistemas de duas fases, com uma grande área de superfície de interfase, ii) o comportamento é dominado pelas forças de superfície, e iii) podem flocular na presença de pequenas quantidades de sal. Os sistemas electrólito-água-argila satisfazem todos os critérios supracitados (Souza, 2002).

As partículas de argila, assim como os colóides orgânicos, com carga negativa, adsorvem catiões, os quais, em excesso, neutralizam a electronegatividade dessas partículas. Os catiões adsorvidos apresentam uma concentração mais elevada perto

da superfície, que se difundem para equilibrar as concentrações. A difusão é, no entanto, limitada pelo campo eléctrico negativo originado nas superfícies das partículas (Souza, 2002). Ao conjunto formado pelas cargas da superfície da partícula coloidal e pelos iões de troca, dá-se o nome de camada dupla difusa. A concentração dos iões diminui com o aumento da distância à superfície das partículas, como se pode visualizar na Figura 2.1.

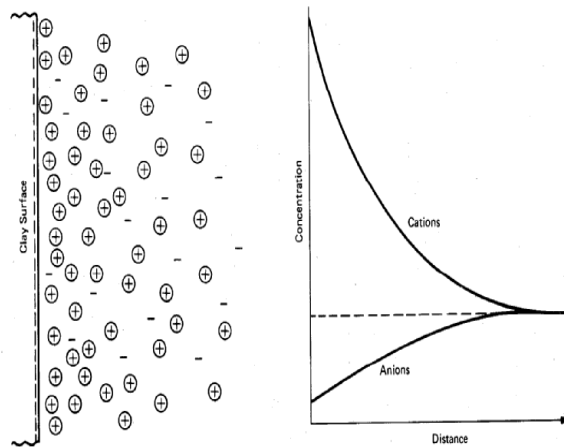


Figura 2.1 Distribuição de iões na proximidade de uma superfície de argila (Mitchell, 1993)

Muitos solos desenvolvem quer cargas positivas, quer cargas negativas, o que é evidenciado pela propriedade do complexo coloidal em absorver aniões e catiões. De uma maneira geral, quando o pH aumenta, aumentam as cargas negativas e diminuem as positivas do complexo, verificando-se o inverso quando o pH diminui (Mitchell, 1993).

O comportamento de troca iónica no solo apresenta um ponto isoeléctrico, para um certo valor de pH. Nesse ponto – Ponto de Carga Zero (PCZ) – existe um equilíbrio entre as cargas negativas e as positivas, presentes no solo. Por outras palavras, nesse valor de pH, o solo pode adsorver quantidades equivalentes de catiões e aniões na solução contida nos poros (Souza, 2002).

2.6 Adsorção em solos

Segundo Sposito (1984), existem três procedimentos laboratoriais para a caracterização da adsorção em solos: i) reacção do solo com um fluido de

composição conhecida durante um período de tempo determinado; ii) isolamento do solo da fase reagente e iii) análises químicas do solo e/ou fase líquida de forma a determinar a sua composição. Estas operações servem para definir a acumulação líquida de uma substância na interface entre as partículas sólidas e a solução do solo, e devem ter um tempo de reacção suficientemente longo para permitir a aproximação ao equilíbrio termodinâmico e suficientemente curto para evitar reacções indesejadas. As reacções entre o solo e fase aquosa devem ser levadas a cabo em condições de pressão e temperatura normais (Sposito, 1984).

Estes estudos permitem a obtenção de isotérmicas de adsorção, que são representações gráficas das fracções do ião em estudo na fase sólida, versus a sua fracção equivalente na solução em equilíbrio, a temperatura constante (Sposito, 1981). De acordo com o seu declive inicial as isotérmicas são classificadas em quatro tipos: curva S, Curva L, curva H e curva C (Sposito, 1984). A isotérmica em forma de L é a que mais aparece referenciada na bibliografia relativa à química dos solos, associada às equações de Langmuir e de Freundlich (Sposito, 1984). A isotérmica de adsorção de Freundlich é uma curva que relaciona a concentração de um soluto na superfície de um adsorvente, com a concentração do soluto na fase aquosa com a qual está em contacto. A isoterma de adsorção de Freundlich é matematicamente expressa pela equação 2.1:

$$q = K_f C^n \quad (2.1)$$

em que K_f e n são parâmetros de ajustamento, q representa a massa adsorvida por unidade de adsorvente e C representa a concentração no fluído (Ribeiro, 1992).

2.7 Funções do Solo

Essencialmente, o solo é um recurso não renovável à escala humana, na medida em que as taxas de degradação podem ser rápidas e os processos de formação e regeneração são extremamente lentos. É um sistema muito dinâmico que desempenha inúmeras funções e presta serviços vitais para as actividades humanas e a sobrevivência dos ecossistemas. Essas funções são a produção de biomassa, o armazenamento, a filtragem e a transformação de nutrientes e água, funcionando como habitat e reserva de biodiversidade e uma plataforma para a maior parte das

actividades humanas, fornecendo matérias-primas, servindo de reservatório de carbono e conservando o património geológico e arqueológico (COM(2002)179; Blum, 2005; COM(2006)232 final).

As primeiras destas funções são geralmente interdependentes e extremamente importantes para a sustentabilidade. Quando o solo é utilizado como fonte de matérias-primas, ou o espaço que ocupa é usado como suporte de actividades humanas, a sua capacidade para desempenhar as suas funções pode ser reduzida ou alterada, gerando concorrência entre as diversas funções (Figura 2.2) (COM(2002)179).

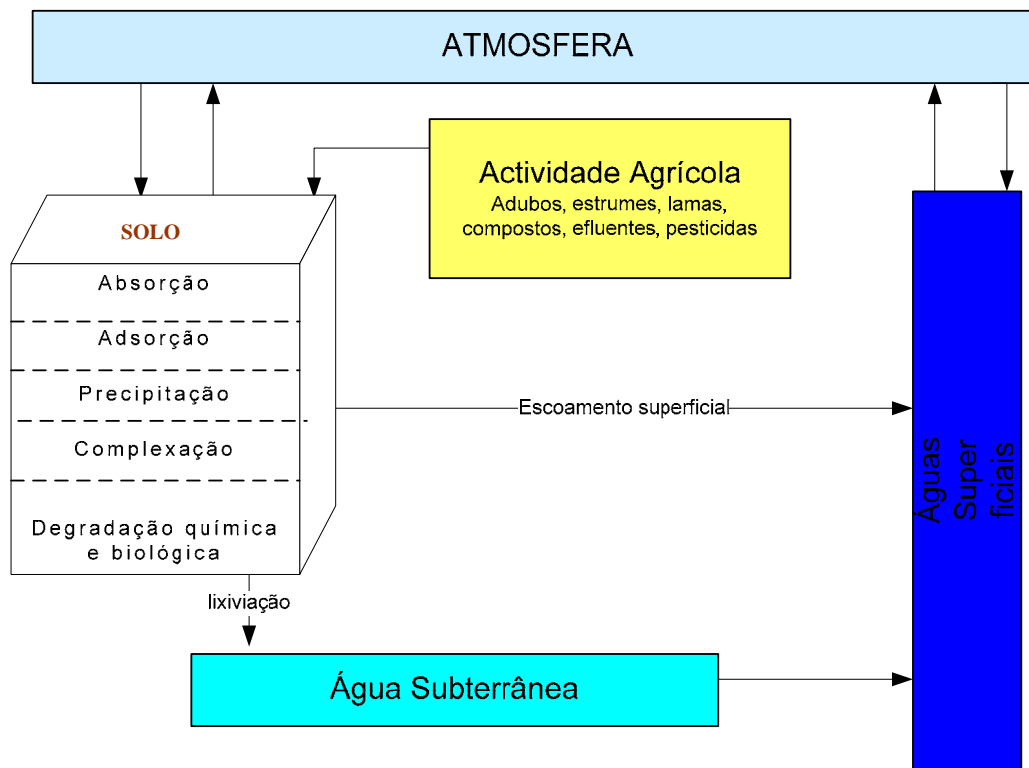


Figura 2.2 Dinâmica de poluentes num ecossistema agrícola (adaptado de Sepúlveda & Ribeiro, 1993)

2.8 Orizicultura

O arroz é o segundo cereal mais cultivado em todo o mundo, e o alimento básico para mais de metade da população mundial (Nguyen *et al.*, 2004). É cultivado em cerca de 154 milhões de hectares em todo o mundo, tendo-se obtido uma produção

de cerca de 645 milhões de toneladas em 2007 (International Rice Research Institute, 2008). No futuro próximo, no entanto, a possibilidade de expansão das áreas de cultivo são extremamente limitadas devido à escassez de água para a agricultura, a expansão dos sectores industriais e urbanos na Ásia (o maior produtor de arroz) e os elevados custos de desenvolvimento de áreas adequadas à orizicultura (Nguyen *et al.*, 2004).

Segundo os dados obtidos pela FAOSTAT, o crescimento médio de cultivo do arroz no início dos anos 80 era de 3,68%, por ano, e diminuiu para 0,74% no final dos anos 90. Vários factores contribuíram para o seu declínio, nomeadamente, a estagnação do potencial de cultivo, a diminuição da produtividade nos campos de produção intensiva de arroz, pressões bióticas e abióticas (seca, salinidade das zonas de irrigação dos campos, entre outras), baixas rentabilidades nos países desenvolvidos, custos crescentes de produção nos países industrializados e a consciencialização pública para as problemáticas relativas à protecção do ambiente (Nguyen *et al.*, 2004).

Em Portugal, os campos cultivados com arroz cobrem uma área de cerca de 21000 ha, com uma produção de 150200 ton (FAOSTAT, 2006), localizados maioritariamente no Rio Tejo e Sorraia, Rio Mondego (6000 ha) e Rio Sado (Calha, 2004). Na maioria dos campos de cultivo são aplicados herbicidas, pelo menos uma vez por ano e, em aproximadamente 80% dos campos de cultivo, são aplicados múltiplos herbicidas (Calha, 2004).

Produção de arroz

A produção de arroz pode dividir-se em diversas fases, nomeadamente, a selecção das sementes a usar, preparação dos campos de cultivo e estabelecimento das culturas, gestão da água, gestão integrada de nutrientes, gestão integrada de pesticidas, colheita, secagem, armazenamento e processamento (IRRI, 2008) (Figura 2.3). A planta do arroz atravessa três estádios de desenvolvimento: o estado vegetativo (da germinação até à iniciação da panícula), reprodução (desde a iniciação da panícula até ao início ao desenvolvimento de flor) e amadurecimento (desde a flor até ao bago maduro). É uma planta semi-aquática, que apresenta uma elevada necessidade de água, particularmente na fase de reprodução.

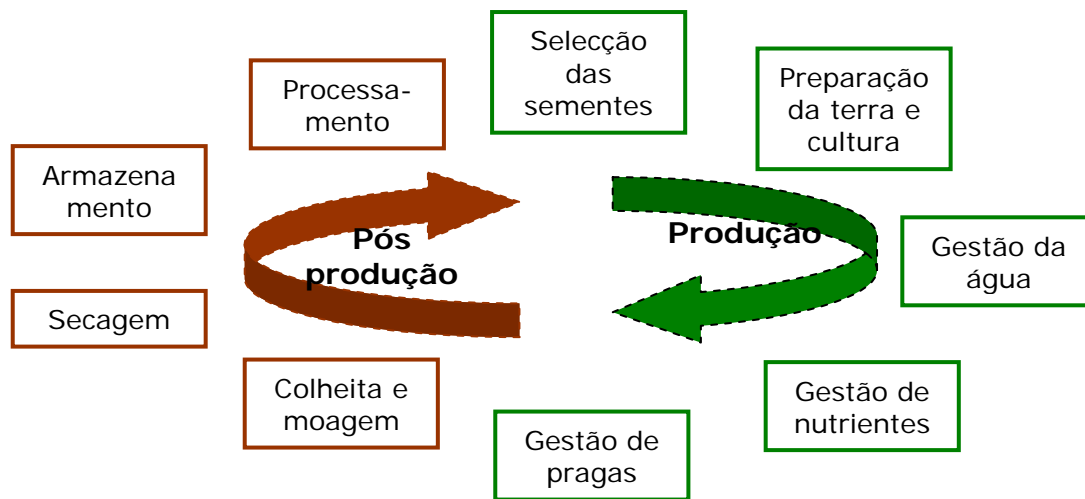


Figura 2.3 Ciclo do arroz (adaptado de IRRI, 2008)

A maioria dos campos cultivados apresenta maiores taxas de crescimento quando 50% da solução do solo está disponível para as plantas, o que leva à necessidade de haver uma irrigação constante dos campos. Os factores que determinam a quantidade de água total necessária ao cultivo são a evapotranspiração, a permeabilidade dos solos, a drenagem, a duração da época de crescimento e o nível de superfície do solo (IRRI, 2008).

Relativamente ao uso de fertilizantes nos campos de cultivo, utilizam-se materiais compósitos – resultantes da decomposição de resíduos das colheitas e estrume de animais – que, apesar de serem pobres em macro nutrientes como azoto e fósforo, são ricos em micro nutrientes, enzimas e microrganismos. Pode também recorrer-se ao uso de materiais orgânicos e estrume, e de fertilizantes inorgânicos contendo azoto, potássio e fósforo (IRRI, 2008).

Os campos de cultivo encontram-se sujeitos a vários tipos de pragas, ou seja, à presença de organismos que interferem com a disponibilização, qualidade e quantidade do recurso, neste caso, do arroz, o que levou à necessidade de utilizar pesticidas para o seu controlo. Destacam-se as doenças por bactérias, insectos, roedores e ervas daninhas. No capítulo 3.4 serão estudados os herbicidas, compostos químicos utilizados no controlo das ervas daninhas que, apesar de terem melhorado a rentabilidade dos campos de cultivo, ao eliminarem este tipo de ervas, o seu uso desenfreado levou a que determinados tipos de ervas daninhas adquirissem resistência aos compostos (IRRI, 2008).

Para combater os danos que o uso de pesticidas provoca no ambiente, usa-se presentemente uma gestão integrada de combate às pestes, que aposta numa prevenção a longo prazo das pestes e dos estragos que estas causam. Combina técnicas de controlo biológico, manipulação de habitats e modificação das práticas agrícolas. O uso de pesticidas apenas é requisitado em caso de emergência (IRRI, 2008).

A fase de colheita envolve um processo de recolha dos bagos de arroz maduros, por corte, seguido de empilhamento, manuseamento, batimento e limpeza. Seguidamente ocorre o processo de secagem, a operação mais crítica após a colheita, que consiste num processo para redução do conteúdo da mistura dos bagos até obter um nível seguro para armazenamento. O processamento consiste na preparação de bagos brancos e limpos, com níveis de qualidade que permitam a sua entrada no mercado (IRRI, 2008).

Regulação do cultivo do arroz

Em 2004 entrou em vigor a nova Organização Comum de Mercado (OCM) do Arroz, estabelecida pelo Regulamento (CE) n.º 1785/2003 do Conselho, de 29 de Setembro, que num contexto de revisão da Política Agrícola Comum (PAC), instituiu um pagamento único e um pagamento específico para o arroz. Esta ajuda é concedida por hectare semeado de arroz, nas zonas de produção tradicionais, onde a cultura seja mantida pelo menos até ao início do período de floração, e em condições normais de crescimento. É de salientar que a reforma da PAC apresenta como princípios a promoção da agricultura sustentável e da qualidade dos alimentos, assim como o respeito pelas normas ambientais. O pagamento das ajudas, referido anteriormente, é condicionado ao cumprimento de normas ambientais, segurança alimentar, saúde, boas condições agrícolas e ambientais das terras, que visam a protecção do solo, a manutenção do seu teor em matéria orgânica e da sua estrutura, entre outros (Andrade, 2007).

A agricultura é uma actividade com forte impacte sobre o ambiente. Nas últimas décadas o recurso a agro-químicos de forma indiscriminada foi uma constante. A Portaria n.º 1212/2003, de 16 de Outubro, veio regulamentar a aplicação da Intervenção de Medidas Agro-Ambientais, inserido no Plano de Desenvolvimento Rural (RURIS), o que permitiu que os orizicultores se pudessem candidatar a

medidas Agro-Ambientais como a protecção e produção integradas, redução da lixiviação de agro-químicos para os aquíferos, melhoramento do solo e luta contra a erosão e agricultura biológica.

3. Pesticidas

Os pesticidas são substâncias ou misturas de substâncias químicas, introduzidas no ambiente com a finalidade de anular, destruir, repelir ou diminuir a capacidade de uma peste em competir com outros organismos. Os pesticidas são normalmente utilizados na agricultura, na eliminação de insectos, fungos ou ervas daninhas, sendo também usados em algumas indústrias, nomeadamente, nos produtos têxteis, papel, tintas, protecção de madeiras e outros materiais (Pereira, 2006). No entanto, movem-se como qualquer outra molécula, do seu ponto de entrada até ao seu destino final, isto é, para o compartimento ambiental para o qual têm maior afinidade. Podem, ao longo do processo, sofrer transformações químicas em todos os compartimentos ambientais, incluindo o biota, onde se engloba todas as espécies biológicas dos vários níveis tróficos (Cerejeira, 1993).

Na Figura 3.1 apresentam-se, esquematicamente, as vias de transporte entre compartimentos ambientais e os processos de transformação mais relevantes.

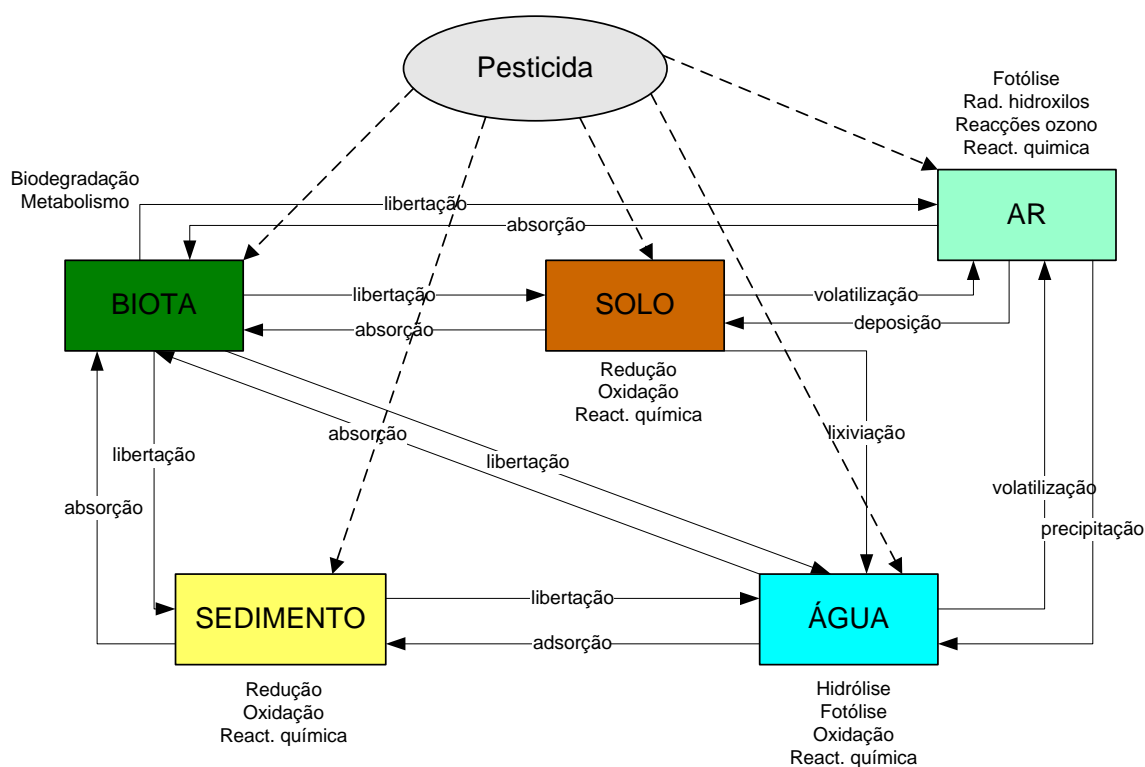


Figura 3.1 Processos de transporte e transformação nos vários compartimentos ambientais (adaptado de Calamari & Vighi, 1990)

3.1 Processos de transporte

Ao atingir um determinado compartimento, os pesticidas podem movimentar-se para os outros compartimentos através de vários mecanismos, ou ser directa ou indirectamente absorvidos pelos vários tipos de biota e difundidos em alguns compartimentos. A absorção directa verifica-se através das aplicações nas plantas e animais, e a indirecta quer pela absorção dos resíduos de pesticidas dispersos no solo, ar ou água, onde uma diversificada fauna e flora têm o seu habitat, quer ainda através das cadeias tróficas (Cerejeira, 1993).

Para além dos processos da transferência e transporte através da cadeia trófica, os pesticidas podem ainda ser sujeitos a outros processos de transporte entre compartimentos. Incluem-se os movimentos por processos globais, como por exemplo fluxos de água ou de ar, nos quais estão dissolvidos ou em suspensão, e cujos movimentos são designados por "advecção". Existem ainda processos microscópicos, como é o caso da adsorção/dessorção entre os sedimentos e a água adjacente ou entre partículas do solo e a água do solo (Mackay, 1981).

Dos processos de transporte referem-se em particular, pela sua importância ambiental, a volatilização e a lixiviação. A volatilização é apontada como o principal mecanismo pelo qual os pesticidas entram na atmosfera, onde têm sido registados, desde os anos 60, resíduos de organoclorados e organofosforados, por vezes longe das áreas de aplicação. Este aspecto veio acentuar a preocupação com o transporte à escala regional e global por contribuir para a generalização da contaminação e, ainda, pela possibilidade de bioacumulação na biota (Cerejeira, 1993).

De outros processos de transporte dos pesticidas entre os vários compartimentos ambientais, salienta-se o movimento dos pesticidas do solo para a água. O movimento de pesticidas no solo pode verificar-se em campos agrícolas onde se conjugam situações de declive, água superficial próxima e acentuada precipitação (Cerejeira, 1993). Para além do movimento lateral no solo, o qual é responsável pela contaminação das águas superficiais, pode ainda verificar-se um transporte essencialmente na vertical, designado por lixiviação, que afecta a qualidade das águas subterrâneas. Este transporte é especialmente facilitado se o pesticida estiver adsorvido a colóides do solo.

Da água superficial para o ar, os pesticidas podem ser transferidos por volatilização, e podem ser ainda transferidos por difusão, absorção e deposição para outros compartimentos, nomeadamente, o biota e os sedimentos (Cerejeira, 1993).

A contaminação de sedimentos revela-se também perigosa pela possibilidade de transporte dos contaminantes para outros locais e pela tendência na sua concentração naquele compartimento onde podem vir a acumular-se e a constituir uma fonte de libertação de contaminantes a longo prazo (Cerejeira, 1993).

3.2 Processos de transformação

Os processos de transformação podem ser de natureza biótica ou abiótica. No primeiro caso incluem-se os fenómenos de biodegradação e metabolização e, no segundo, os processos de fotólise, hidrólise e processos de oxidação redução. Salienta-se o papel da biodegradação, que é um dos principais processos de transformação, e que determina o destino dos pesticidas tanto no ambiente aquático como no terrestre (Cerejeira, 1993).

Os microrganismos têm um papel principal no processo de biodegradação, devido à sua abundância, diversidade de espécies, versatilidade catabólica, elevada actividade metabólica e a sua capacidade de adaptação a uma diversidade de situações ambientais (Cerejeira, 1993). A diversidade metabólica referida anteriormente permite estimar que, sob condições favoráveis, as comunidades microbianas possam biodegradar os pesticidas contaminantes, por um processo denominado de biorremediação. Este pode ser alcançada através de 3 processos distintos: remediação intrínseca, bio-estimulação e inoculação. A remediação intrínseca baseia-se na capacidade do biota indígena para degradar os poluentes, enquanto a bio-estimulação envolve a adição de factores abióticos, como nutrientes e/ou aceptadores finais de electrões, por forma a aumentar o número ou estimular a actividade de organismos indígenas degradadores. A inoculação envolve a adição de biomassa de organismos indígenas ou não indígenas, previamente reconhecidos como capazes de degradar o contaminante alvo ou de servir como dadores de genes envolvidos no seu processo catabólico (Wakett & Hershberger, 2001; Silva *et al.*,

2004a). O potencial de biorremediação é, como referido anteriormente, o estudo a ser desenvolvido pelo projecto POCI/AMB/59836/2004.

A degradação microbiana e o metabolismo podem ocorrer em condições aeróbias ou anaeróbias, tanto no solo como na água, determinando a persistência dos pesticidas nesses meios (fase sólida do solo, solução do solo, água ou sedimento), a sua concentração nas culturas e nos organismos expostos (Cerejeira, 1993).

Na camada superficial do solo, os processos de fotodecomposição e volatilização podem reduzir a concentração de um pesticida. A fotodecomposição ocorre sempre que a energia absorvida pelas moléculas é suficiente para provocar alterações moleculares, evidenciadas no espectro de absorção da zona ultravioleta ou por modificações das propriedades fitotóxicas (Rocha, 1989). As variáveis mais importantes que influenciam a fotodecomposição natural são (Kearney & Wauchope, 1998):

- distribuição do pesticida relativamente à zona fótica, ocorrendo na camada mais superficial do solo (cerca de 0,5 mm);
- reacções de absorção pela matéria orgânica do solo e com radicais livres de oxigénio;
- o transporte de pesticidas solúveis para a superfície do solo por evaporação pode permitir um aumento substancial da taxa de fotodecomposição.

A volatilização é uma função da constante de Henry e de outras variáveis como a velocidade do vento, o teor em humidade do solo, a temperatura do ar e do solo e a concentração de pesticida na solução do solo (Gan & Koskinen, 1998).

A degradação química é um processo que depende não só da susceptibilidade do composto, mas também de factores edáficos e climáticos (Pike, s.d.). É controlada pelos grupos funcionais lábeis existentes na molécula e, por outro lado, pelo tipo de solo, o pH, a condutividade, os constituintes minerais ou orgânicos e o teor de humidade, que podem afectar as vias e as taxas de degradação (Gan & Koskinen, 1998).

Este processo é o único mecanismo de degradação de herbicidas no perfil do solo para profundidades superiores a 20 cm (Pike, s. d.). A degradação química de um

herbicida envolve reacções como: hidrólise, oxidação e redução. As reacções redox envolvem uma alteração do estado de oxidação em pelo menos um dos átomos (geralmente C, N ou S), de uma molécula orgânica (Cerejeira, 1993).

3.3 Parâmetros determinantes

O comportamento e distribuição dos pesticidas no ambiente depende das suas propriedades específicas, nomeadamente, das propriedades físicas, químicas e de partição. A maioria das abordagens preditivas do comportamento dos pesticidas no ambiente, baseiam-se nas características de solubilidade na água (S) e tensão de vapor (P) dos pesticidas, assim como a constante de Henry (H), no coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e ainda no coeficiente de sorção ao solo (K_{oc}) (Cerejeira, 1993). De seguida descrevem-se sumariamente, as propriedades específicas.

Solubilidade na água

É definida como a máxima quantidade de produto que se dissolve numa determinada quantidade de água pura a uma temperatura definida. A solubilidade é função da temperatura, salinidade, matéria orgânica e pH (Cerejeira, 1993). Influencia os coeficientes K_{oc} e K_{ow} (Kearney & Wauchope, 1998). Segundo estes autores, a utilização de rectas de regressão que correlacionam a solubilidade na água com o coeficiente de partição octanol/água mostra a existência de uma relação linear descrita pela equação 3.1.

$$K_{oc} = 3000 / \sqrt{S} \quad (3.1)$$

onde S é a solubilidade na água (mol/m^3).

Tensão de vapor

A tensão de vapor (P) é a pressão exercida pelo vapor de uma substância em equilíbrio com a sua fase pura, a uma dada temperatura. As unidades mais recorrentemente utilizadas são pascal (Pa). Os valores da tensão de vapor são necessários para estimar a partição do pesticida entre o solo, água e ar e, prever o seu grau de volatilização da água ou dos solos húmidos (Cerejeira, 1993).

Autores como Mackay (1981), referem que a tensão de vapor, P_v (atm) pode ser calculada em função da temperatura T (K), desde que se disponha do ponto de ebulição bp (K) e de fusão mp (K) através da equação 3.2.

$$\ln P_v = -(4,4 + \ln bp) (1,803 (bp/T-1) - 0,803 \ln bp/T - 6,8 (mp/T-1)) \quad (3.2)$$

Constante de Henry e coeficiente de partição ar/água

A constante de Henry (H) é definida como a razão entre a pressão parcial de soluto no ar e a sua concentração em equilíbrio na água. Esta constante é utilizada na avaliação do destino dos compostos orgânicos nos compartimentos ambientais, nomeadamente no cálculo dos coeficientes de partição entre a fase líquida e a fase adsorvida e entre a água e o biota (Cerejeira, 1993). Vem expressa em $\text{Pa m}^3/\text{mol}$ e obtém-se através da equação 3.3.

$$H = P/S \quad (3.3)$$

em que P é a tensão de vapor em Pa e S a solubilidade na água em mol/m^3 .

A constante de Henry pode ser expressa em termos adimensionais através do coeficiente de partição ar/água, K_{aw} . É obtida através da equação 3.4 (Cerejeira, 1993).

$$K_{aw} = (P/(RT))/S \quad (3.4)$$

onde P é a tensão de vapor em Pa, R a constante dos gases em $\text{Pa m}^3/(\text{mol K})$, T a temperatura absoluta (K) e S a solubilidade na água em mol/m^3 .

A constante de Henry, ou o coeficiente ar/água, constitui o parâmetro determinante do processo de volatilização de um pesticida na água, o qual é favorecida por um elevado valor de H (Cerejeira, 1993).

Coeficiente de partição octanol/água

K_{ow} é definido como a razão em equilíbrio e a uma dada temperatura, entre a concentração do produto químico em octanol e a sua concentração em água, ambas expressas em dimensão massa/volume. É portanto um coeficiente adimensional expresso pela equação 3.5.

$$K_{ow} = \frac{\text{concentração } x \text{ em octanol (massa/volume)}}{\text{concentração } x \text{ em água (massa/volume)}} \quad (3.5)$$

onde x representa o composto químico.

O K_{ow} tornou-se um parâmetro chave para o estudo do destino ambiental dos produtos químicos orgânicos devido à sua relação com a solubilidade na água, com os coeficientes de adsorção ao solo e sedimento e com os factores de bioconcentração nos animais e plantas. Os valores de K_{ow} têm por si só um significado importante, pois representam a tendência de uma substância química para sofrer uma partição entre a fase orgânica e a fase aquosa (Cerejeira, 1993).

Coeficiente de partição solo/água

Para a determinação deste coeficiente torna-se importante definir se se trata de uma molécula não polar ou polar e, sendo polar, se se trata de um anião ou de um catião. As moléculas não polares são retidas pela fracção de carbono orgânico, enquanto que os catiões são retidos pela fracção coloidal do solo, abordada anteriormente. Os aniões não são normalmente retidos em qualquer destas fracções (excepto se o solo possuir cargas positivas) acabando por atingir, com mais facilidade, as águas subterrâneas. O coeficiente de partição solo/água (K_d) pode ser definido, em equilíbrio, pela equação 3.6 (Cerejeira, 1993).

$$K_d = C_{\text{solo}} / C_{\text{solução}} \quad (3.6)$$

onde C representa a concentração.

O parâmetro de adsorção ao solo ou sedimento, específico da substância química, é importante na avaliação do destino e transporte de pesticidas naqueles dois meios. O grau de adsorção pode afectar, não só a mobilidade do pesticida, como também os processos de volatilização, fotólise, hidrólise e biodegradação

3.4 Medidas reguladoras

Nos últimos anos tem-se vindo a registar uma maior preocupação relativamente à qualidade da água, o que se prende com o aparecimento de quantidades cada vez maiores de substâncias dissolvidas ou em suspensão que, em determinadas

quantidades, podem causar problemas de saúde pública. Os pesticidas encontram-se nestes compostos. Foram tomadas medidas a nível Europeu, nomeadamente, com a introdução da Directiva Comunitária 98/83/CE sobre água de abastecimento, que foi transposta para o direito interno através da publicação do Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro, revogado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, e que exige que a quantidade de pesticidas individuais não exceda o valor paramétrico de $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$ e que a totalidade das concentrações não exceda os $0,5 \mu\text{gL}^{-1}$ (Portugal, 2004).

Os pesticidas podem também ser classificados de acordo com o seu alvo de acção, acção química e formulação. Quanto à sua formulação, os pesticidas podem apresentar-se na forma pulverizável, granular ou líquida. Consoante o alvo de acção, os pesticidas podem ser classificados em insecticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas e antibacterianos, entre outros (Portugal, 2004). Uma vez que o composto em estudo é o herbicida bentazona, fixaremos a atenção nos herbicidas, deste ponto em diante do trabalho.

3.4 Herbicidas

Os herbicidas são produtos químicos utilizados na destruição de ervas daninhas e outras plantas não desejáveis. Permitem aumentar e melhorar a produção de alimentos, reduzindo a mão-de-obra e, conseqüentemente, os custos que esta acarreta (Pereira, 2006). Os herbicidas podem ser classificados consoante a sua selectividade em totais, se se destinam a eliminar toda a vegetação, ou selectivos, se se utilizam com a intenção de eliminar apenas as ervas não desejadas, sem prejudicar as culturas. O modo de acção dos herbicidas baseia-se na inibição da fotossíntese das plantas alvo, agindo por contacto ou por absorção ao nível da raiz, podendo o seu efeito ser ou não sistémico (quando circulam na planta através da água ou alimento, acumulam-se, afectando os seus centros de crescimento) (Portugal, 2004).

Nos herbicidas pode também ser adoptada a classificação química. Existem várias classes, consoante as suas substâncias activas, tais como os benzonitrilos,

carbamatos e tio-carbamatos, clorofenóis, nitrofenóis, triazinas, ureias e compostos biperidínicos (Portugal, 2004).

A nível mundial, a produção de herbicidas atinge os 46% (dados de 1993) da produção total de pesticidas, correspondendo 75% à utilização na agricultura (Pereira, 2006). Em Portugal, a FAO registou um consumo de 2200 toneladas de herbicidas para o ano de 2001. Os herbicidas possuem grande estabilidade, sendo libertados no ambiente após aplicação, actuando como contaminantes dos solos, águas superficiais e subterrâneas. A contaminação é influenciada, essencialmente, por três processos: adsorção, transferência e degradação. Os herbicidas acidificantes são uma classe importante aplicada no controlo de vários tipos de ervas daninhas e em diferentes áreas de cultivo. No geral, estes herbicidas possuem uma actividade residual longa, quer seja nos solos quer seja na água, permanecendo durante vários meses no compartimento ambiental devido à sua baixa actividade microbiana. Possuem pressões de vapor relativamente baixas e solubilidade na água moderada, o que acentua a necessidade de haver uma monitorização ambiental constante (Barceló, 2000).

4. A Bentazona

4.1 Considerações gerais

A bentazona (2,2-dióxido de 3-isopropil (1H) -benzo-2,1,3-triadizin-4-ona) é um herbicida selectivo pertencente ao grupo químico das benzotriazinonas. É o ingrediente activo em vários produtos comerciais disponíveis, nomeadamente, Basagran®, BAS351H® e Paicaosong®, comercializados pela BASF, em concentrações que variam entre os 6,6 e 53%. É aplicada por via aérea ou directamente no solo (EPA, 1994).

O uso da bentazona tornou-se muito popular em 2003, para controlo das ervas daninhas existentes nas culturas, depois da proibição da aplicação de atrazina (herbicida residual pertencente ao grupo das s-triazinas) na União Europeia (EU). A bentazona, em associação com o herbicida alachlor, fornece o mesmo nível de acção que a atrazina no controlo das pragas que afectam as culturas de cereais, originando, no entanto, novos riscos ambientais (Dousset *et al.*, 2004). Este herbicida encontra-se registado para o controlo de pestes, em Portugal, como forma de combater as ervas daninhas que afectam os campos cultivados com arroz, milho, feijão, entre outros, actuando por inibição da fotossíntese, como tratamento pós emergência (Ware, 2000).

4.2 Propriedades físico-químicas

A bentazona é um composto heterocíclico que contém, na sua estrutura, átomos de enxofre, azoto e oxigénio. Contém um grupo sulfónico, um grupo acetona, um sistema de anéis aromáticos de ligações duplas conjugadas, um grupo amina secundária e um grupo amina terciária (Figura 4.1). O ingrediente activo em todos os produtos acabados é um cristal branco sólido (bentazona de sódio), com um ponto de fusão estimado entre 137 a 139 °C.

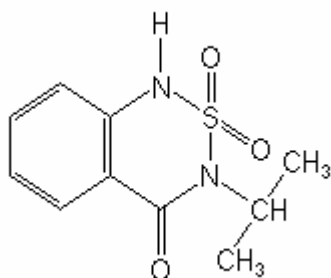


Figura 4.1 Fórmula estrutural da bentazona (adaptado de Ware *et al.*, 2000)

A solubilidade em água, a 20 °C, é de 570 mg/L e o seu coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é, em condições neutras, de -0,318 (Footprint Pesticide Properties Database). Estas propriedades mostram o carácter polar da bentazona (Buchholz, 2007). O sal da bentazona de sódio é mais solúvel em água (230g/100g) (EPA, 2004). No Quadro 4.1 apresentam-se as principais propriedades físico-químicas da bentazona.

Quadro 4.1 Propriedades físico-químicas da bentazona

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidades	Referências
Peso molecular	M	240,28	g mol ⁻¹	Footprint Pesticide Properties Database
Solubilidade em água (20° C)	S	570	mg L ⁻¹	
Densidade	ρ	1,41	g cm ⁻³	
Tensão de vapor (25°C)	P	0,17	mPa	
Log P	-	-0,46	-	
pKa	-	3,28	-	
Coeficiente de partição octanol-água	K_{ow}	-0,318	-	
Cf. de partição carbono orgânico-água	K_{oc}	51	mL g ⁻¹	
Tempo de meia-vida	$t_{1/2}$	45 (lab) 14 (ter)	d	
Constante da Lei de Henry	H	$7,20 \times 10^{-5}$	(Pa.m ³)mol ⁻¹	
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S			
Número de Registo CAS	25057-89-0			

As alterações de pH afectam a dissociação da molécula do herbicida. A bentazona é um ácido fraco, com uma constante de dissociação (pKa) de 3,28, existindo

predominantemente na forma aniónica, em condições de pH próximos da neutralidade. De acordo com a constante de dissociação, a molécula neutra é a estrutura predominante a pH=2, representando cerca de 95% das moléculas de bentazona presentes em solução. A conversão da bentazona para a sua forma aniónica começa a ser relevante numa gama de pH entre 4 e 6. A pH=4 a forma aniónica representa cerca de 83% da molécula em solução, e a pH=6-7 representa mais de 99% (Ania *et al.*, 2007).

Estudos sobre a adsorção da bentazona ao solo, mediante diferentes polarizações, mostram que a geração de protões, sob uma corrente aplicada, fazem com que a forma aniónica da bentazona fique protonada, alterando para a forma neutra e aumentando, deste modo, a taxa de adsorção do herbicida (Ania *et al.*, 2007). O tautomerismo ceto-enol da bentazona encontra-se representado na Figura 4.2.

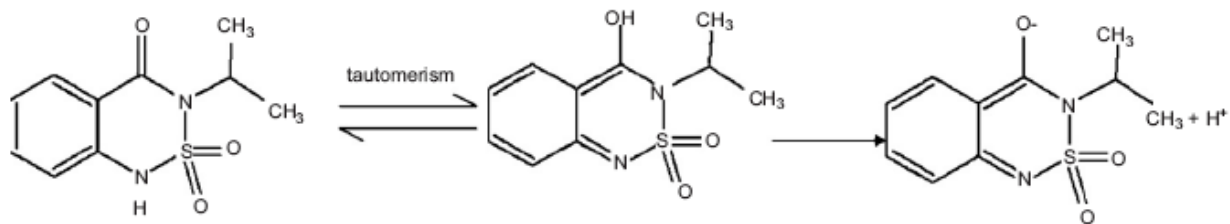


Figura 4.2 Estrutura molecular da bentazona, tautomerismo ceto-enol e equilíbrio de dissociação (adaptado de Ania *et al.*, 2007)

A bentazona apresenta uma alta mobilidade no solo (lixiviação), apesar de alguns estudos com lisímetros apresentarem baixas taxas de lixiviação. Segundo Abernathy & Wax (1973), estes resultados foram obtidos devido á repulsão existente entre a bentazona ionizada e os colóides do solo em estudo.

Neste estudo o herbicida é analisado de acordo com o método da EPA 8151, utilizando a cromatografia gasosa (à frente descrita). É recomendado a estertificação por derivatização com diazotematno da bentazona (Keith, 1996).

4.3 Aspectos ambientais

A dissipação da bentazona está dependente de fenómenos de degradação por microrganismos, da lixiviação e escoamento superficial. A bentazona é moderadamente resistente à degradação ($t_{1/2}$ =2 a 14 semanas) em solos minerais aeróbios. Em ambientes aquáticos a degradação da bentazona parece estar dependente da fotólise. Tendo em conta que o pesticida apresenta um baixo coeficiente de adsorção ao solo (0,176 a 3,056) é expectável que ocorra lixiviação e escoamento superficial (EPA, 2004).

A EPA (2004) identificou a existência de bentazona em águas subterrâneas nos estados da Virgínia, Missouri, Califórnia e, mais recentemente, na Florida.

Ainda de acordo com o relatório da EPA (2004), os estudos relativos ao período de descanso durante a rotação de culturas estão a ser revistos, mas estudos preliminares indicam que são detectados resíduos de metabolitos em culturas em rotação, a um nível superior a 0,01 ppm, pelo que se aconselha a que os períodos de descanso do solo sejam exigidos.

4.4 Ecotoxicologia

A toxicidade pode ser definida como a capacidade de uma substância provocar dano. Os efeitos tóxicos podem ser imediatos (agudos) ou cumulativos (crónicos), dependendo da duração da exposição, da dose e do herbicida. A toxicidade de uma substância varia segundo a espécie considerada, a idade, o sexo e o estado nutricional, assim como com a via de exposição: oral, por inalação ou por contacto com a pele (Gomes, 2000).

Em relação à toxicidade aguda, um herbicida com um LD_{50} ou um LC_{50} (dose ou concentração que é letal para 50% da população em causa, respectivamente) entre 100 e 2000 ppm é considerado como moderadamente tóxico, enquanto que, se esses valores forem superiores a 2000 ppm a sua toxicidade é baixa e, se forem inferiores a 100 ppm, a sua toxicidade é elevada (Pike, 2000).

A EPA (2004) realizou uma variedade de avaliações referentes aos efeitos tóxicos agudos para a bentazona, onde se obtiveram os resultados compilados no Quadro

4.2. A toxicidade aguda LD₅₀ para exposição oral, obtida em estudos com ratos, foi de 1100 mg/kg, tendo sido obtido o mesmo resultado para os porquinhos da índia.

Quadro 4.2 Resultados da toxicidade aguda (Fonte: EPA, 2004)

Toxicidade Aguda	
Teste	Resultado
LD ₅₀ – rato (exposição oral)	1100 mg/kg
LD ₅₀ – rato (exposição dérmica)	> 2500 mg/kg
Irritações nos olhos – coelho	Pequena irritação
Inalação aguda	-
Irritação dérmica – coelho	Mínima
Sensibilização dérmica (porquinhos da índia)	Sensível

O LD₅₀ obtido por exposição dérmica nos ratos foi superior a 2500 mg/kg, causando uma vermelhidão mínima que teve uma duração de 72 horas. A bentazona também causou uma irritação mínima nos olhos dos coelhos, que teve a duração de uma semana, e produziu reacção na pele dos porquinhos-da-índia.

Também a exposição à bentazona foi avaliada no metabolismo de plantas e animais. Os estudos foram efectuados para uma variedade de plantas (feijão, milho, soja, e arroz), que indicam que a bentazona é rapidamente absorvida pela folhagem, raízes e sementes, sendo metabolizada e incorporada nos constituintes naturais da planta. O metabolismo envolve a hidroxilação da bentazona na 6^o e 8^a posições e consequente conjugação com os carboidratos ou fragmentação e incorporação em constituintes naturais (ex. lenhina, proteína e fracções de polissacáridos). A translocação da bentazona no arroz é extensiva. Ao sujeitar vacas a uma exposição oral ao herbicida, durante 28 dias, observou-se que a bentazona é rapidamente absorvida e eliminada na urina após a ingestão. Também foi verificada a presença de bentazona e de 2-amino-N-isopropil benzamida nos tecidos dos animais e no leite produzido (EPA, 2004).

A bentazona foi classificada, oficialmente, como um carcinogénico de grupo E (não existem evidências de efeitos carcinogénicos em humanos), pelo Departamento de

Programas de Pesticidas da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA).

4.5 Comportamento da bentazona no solo

A EPA (2004) mostrou que a bentazona, aplicada em solos minerais, a uma taxa de 10 ppm, foi degradada em 24 dias em solos argilo-limosos, em 31 dias em solos limo-arenosos, e em 65 dias em solos areno-limosos. Os resíduos extraídos do solo, com metanol, foram a bentazona, n-metil-bentazona e 8-cloro-bentazona. Resíduos não lábeis foram extraídos dos ácidos fúlvicos, húmicos e da humina, que constituem a matéria orgânica, como mencionado no sub capítulo 2.4. O anel aromático da molécula de bentazona, aplicado a uma taxa de 3 ppm, foi degradado em 6 semanas num solo limo-arenoso, em Sandhofen (Alemanha). Neste mesmo solo foram aplicados resíduos de bentazona envelhecidos, a uma taxa de 1,7 ppm, onde se verificou que os anéis aromáticos demoraram um maior período de tempo a degradar (aproximadamente 89 dias). Os dados obtidos, relativos ao metabolismo do solo, parecem indicar que a degradação da bentazona está dependente da mineralização da matéria orgânica para CO₂, por processos de oxidação, e subsequente incorporação dos resíduos nas fracções não lábeis da matéria orgânica presente nos solos (EPA, 2004).

Um factor importante a referir consiste na não degradação do grupo fenil da bentazona, quer em condições anaeróbias, quer em condições aeróbias, em solos argilosos e inundados, onde se pratica a orizicultura. A maior via de dissipação da bentazona foi a incorporação dos resíduos nas fracções não lábeis da matéria orgânica (EPA, 2004).

A bentazona apresenta uma baixa afinidade para ligações com sedimentos argilosos ($K_d=0,176$), solos argilosos ($K_d=0,422$ a $0,384$) e solos limo-arenosos ($K_d=0,450$). Salienta-se, no entanto, que a equação de Freundlich não se ajustou aos estudos referentes ao equilíbrio da bentazona em solos (EPA, 2004).

Estudos vários verificaram a diminuição na quantidade de bentazona adsorvida ao solo a pH mais elevado (forma aniónica predominante em solução), o que sugere uma interacção mais fraca do solo com a bentazona desprotonada, relativamente à

sua forma neutra. Este facto indica que a adsorção é dominada por interacções dispersivas entre o pesticida e a superfície de adsorção (Boivin *et al.*, 2004, 2005).

Também a adsorção/dessorção na matéria orgânica é fortemente controlada pelo pH, devido ao facto de esta apresentar um comportamento acidificante (Boivin, 2005). Diversos estudos efectuados (Barriuso *et al.*, 1992) a ácidos fracos demonstraram que a matéria orgânica tem reduzida ou nenhuma influência na adsorção da bentazona (Boivin *et al.*, 2004). A falta de relação obtida é atribuída à repulsão existente entre a carga negativa desta molécula e a electronegatividade dos colóides orgânicos e dos minerais de argila do solo (Hamaker *et al.*, 1972), como referido no sub capítulo 2.5. A adsorção é mais forte numa gama de pH entre 2 e 3 (Fontanals, 2004).

Em estudos efectuados por Boivin *et al.* (2005), os valores de K_f (parâmetro de ajustamento de Freundlich) para a bentazona foram os mais baixos dos pesticidas analisados. Estes resultados indicaram que a bentazona tem uma alta afinidade para a fase líquida, em oposição à afinidade relativamente à fase sólida, nomeadamente à matéria orgânica.

Outro factor a referir é o de que o anel fenil da bentazona é estável a nível de reacções fotolíticas (não sofre dissociação de moléculas por efeito da radiação electromagnética), e apresenta uma $t_{1/2} > 941$ horas em solos argilosos. (EPA, 2004).

5. Cromatografia

As técnicas cromatográficas são processos físicos cuja função consiste na separação, isolamento e identificação dos componentes de misturas com diferentes graus de complexidade, geralmente traduzida em bandas cromatográficas, expostas num cromatograma. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) surgiu na década de 70, no âmbito do desenvolvimento das colunas de empacotamento e de detectores *on-line*. A HPLC popularizou-se como sendo uma técnica “sofisticada” que permitia uma rápida separação de compostos/analitos. Nos anos 80 evoluiu através da introdução de computadores como sistemas de aquisição e tratamento de dados, e controlo dos sistemas (Jascofrance, 2007).

5.1 Princípios teóricos da cromatografia

A cromatografia é uma técnica analítica utilizada na separação, identificação e quantificação de componentes químicos presentes em misturas complexas. A base da técnica consiste na diferença existente entre velocidades de movimentação dos diferentes solutos, através de uma fase estacionária. A classificação dos métodos cromatográficos varia consoante a natureza da fase móvel e da fase estacionária (Pereira, 2006). As metodologias analíticas mais comuns, utilizadas na detecção e quantificação de poluentes orgânicos nos solos utilizam as seguintes técnicas cromatográficas (Mateus, 2007):

- Cromatografia gasosa (GC) – a fase móvel é um gás e a fase estacionária pode ser líquida (GLC) ou sólida (GSC);
- Cromatografia líquida (HPLC) – a fase móvel é um líquido e a fase estacionária sólida;
- Cromatografia acoplada à espectrometria de massa (GC-MS e LC-MS).

Consoante a fase estacionária seja sólida ou líquida, poderá ser designada, respectivamente, por cromatografia de adsorção ou de partição.

Os fenómenos de retenção dos componentes de uma mistura dependem da sua “solubilidade” na fase estacionária. Todas as separações cromatográficas baseiam-

se nas diferenças de distribuição dos solutos entre a fase móvel e a fase estacionária. A separação dos analitos presentes numa amostra só é possível se estes apresentarem diferentes afinidades para com esta, o que se traduz em diferentes tempos de retenção (Harris, 1999; Skoog *et al.*, 2004; Pereira, 2006).

Os que possuem maior afinidade para com a fase estacionária migram a uma menor velocidade na coluna. O oposto ocorre para os que apresentam menor afinidade (Harris, 1999; Skoog *et al.*, 2004; Pereira, 2006).

Definem-se como parâmetros básicos de uma técnica cromatográfica (Buchholz, 2007):

- Tempo morto, t_M : quando o composto não apresenta retenção. É estimado através do primeiro ponto de eluição, pertencente a um composto não retido, no tempo A na Figura 5.1.
- Tempo de retenção ajustado, t_R' : tempo no qual o analito está retido na fase estacionária. É medido no tempo correspondente à banda cromatográfica máxima presente na Figura 5.1 (tempo B).
- Tempo de retenção, t_R : tempo que um analito demora a percorrer o trajecto desde o injector até ao detector (Poole *et al.*, 1984). Consiste no tempo morto da coluna e no tempo de retenção do soluto na fase estacionária t_R'

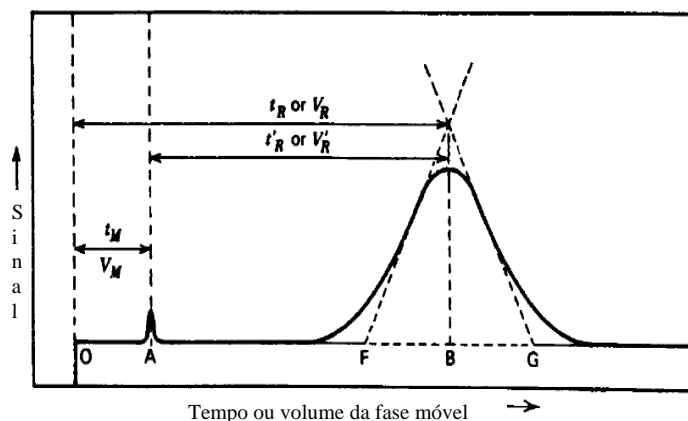


Figura 5.1 Representação esquemática de um cromatograma típico de um analito retido, t_R , e de um analito não retido, t_M (adaptado de Fifield *et al.*, 2000)

Através dos parâmetros descritos, define-se o:

- Coeficiente de capacidade, **k**. Este descreve a velocidade de migração dos analitos numa coluna, ou seja, fornece o tempo que o soluto permanece na fase estacionária. Este coeficiente é independente do caudal e das dimensões da coluna, sendo mais apropriado para comparar compostos sujeitos a diferentes sistemas de HPLC ou a diferentes condições, relativamente ao tempo de retenção (Kromidas, 2000). É expresso através da seguinte equação:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (5.1)$$

Os picos cromatográficos apresentam uma forma gaussiana que traduz a distribuição das moléculas ao longo do comprimento da coluna, durante o tempo de retenção. No entanto, verifica-se que apenas uma quantidade diminuta de picos cromatográficos apresentam a forma gaussiana perfeita. Por esse motivo a assimetria dos picos cromatográficos tem de ser quantificada através do coeficiente de assimetria A (Figura 5.2) (Buchholz, 2007).

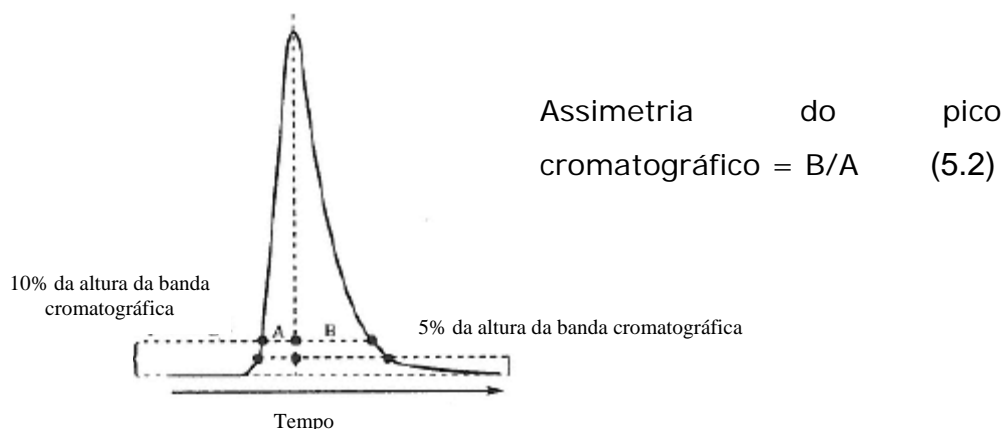


Figura 5.2 Assimetria do pico cromatográfico (adaptado de Fifield *et al.*, 2000)

Podem ainda definir-se os seguintes parâmetros (Harris, 1999; Skoog *et al.*, 2004; Pereira, 2006):

- Retenção relativa ou selectividade, α , que relaciona a selectividade da fase estacionária, ou seja, o afastamento entre duas bandas cromatográficas adjacentes, traduzido pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \quad (5.3)$$

Onde k_B é o coeficiente de capacidade do composto mais retido e k_A o coeficiente do composto menos retido.

- Eficiência, N . para avaliar a eficiência de uma coluna cromatográfica é necessário ter em conta que esta aumenta com o aumento do comprimento da coluna (L), e com a diminuição da altura equivalente do prato teórico. Obtem-se, assim, a seguinte expressão:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (5.4)$$

Em cromatografia o objectivo é a obtenção de bandas cromatográficas com a máxima resolução, no menor intervalo de tempo. A **resolução R** permite afirmar se dois analitos estão ou não completamente separados numa coluna cromatográfica. Depende de três coeficientes, acima mencionados: coeficiente de separação, coeficiente de capacidade e da eficiência. Esta resolução traduz-se pela seguinte expressão:

$$R = \frac{1}{4} \times (\sqrt{N}) \times \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \times \left(\frac{k_B}{k_B + 1} \right) \quad (5.5)$$

Considera-se que a separação entre dois compostos é completa quando $R \geq 1,5$.

A quantificação consiste no passo final da análise cromatográfica (Figura 5.3). É baseada na relação entre a intensidade da banda cromatográfica produzida pelo analito no detector (área da banda) e pela sua concentração (Mateus, 2007).

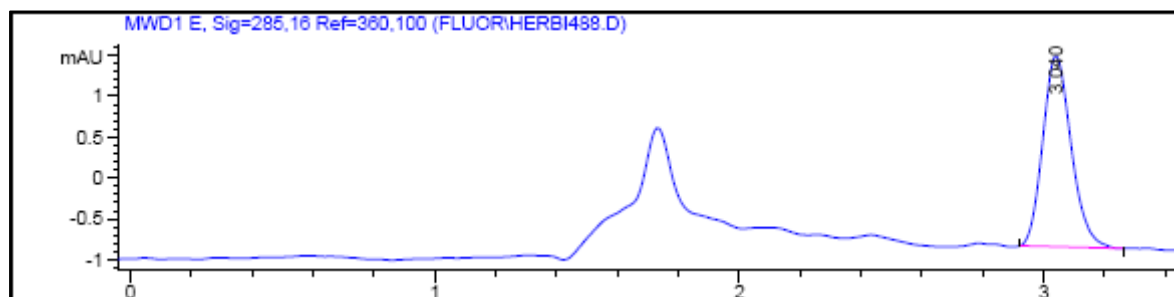


Figura 5.3 Exemplo de um cromatograma obtido para a bentazona

5.2 Cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC

Quando um composto não é volátil, ou muito polar, a sua análise por cromatografia gasosa não é possível de um modo directo. Nestas condições a cromatografia líquida apresenta-se como o método mais apropriado para a realização da separação e análise de compostos. O soluto passa por uma coluna contendo a fase estacionária, onde os componentes migram a diferentes velocidades, mediante as interacções existentes entre a fase móvel utilizada e a fase estacionária. Exemplos de interacções existentes consistem na adsorção, partição, afinidade, troca iónica e exclusão molecular (Fifield *et al.*, 2000; Cazes, 2004).

O método de HPLC a utilizar – cromatografia de adsorção, cromatografia de fase normal, cromatografia de fase reversa, cromatografia de par iónico, cromatografia de troca iónica e cromatografia iónica – deve ser seleccionado, na fase de desenvolvimento, validação e aperfeiçoamento do método, mediante a melhor adequabilidade aos analitos e matriz em estudo.

5.2.1 Sistema de HPLC

Um sistema de HPLC (Figura 5.4) é constituído pelo sistema de distribuição de solventes (bomba), a válvula de injeção da amostra, a coluna de alta pressão e por um sistema de aquisição e tratamento de dados (registo do cromatograma, integração de bandas cromatográficas) (Fifield *et al.*, 2000).

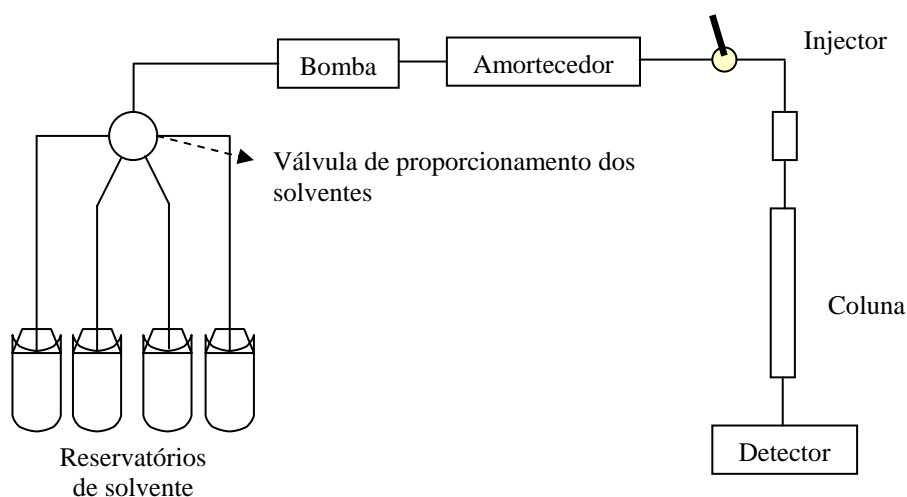


Figura 5.4 Instrumentação básica de um sistema de HPLC (adaptado de Harvey, 1999)

5.2.2 Parâmetros que afectam a separação em HPLC

Os parâmetros que afectam a separação em HPLC são os seguintes:

- Composição e modo de operação da fase móvel (eluyente), nomeadamente:
 - Composição de eluentes (os solventes devem ter elevado grau de pureza);
 - pH;
 - Modo de eluição: isocrática ou por gradiente. Na primeira a composição do solvente de eluição permanece constante, ao passo que no segundo a composição é alterada ao longo da análise.
- Bombas – o seu desempenho afecta o tempo de retenção, a reprodutibilidade, a sensibilidade do detector e a estabilidade do fluxo produzido, uma vez que a velocidade do fluxo flutuante origina ruído de fundo no detector, o que leva à degradação dos sinais de menor intensidade (Harris, 1999).
- Coluna cromatográfica – onde ocorre a separação dos componentes da mistura. (foi usada uma coluna de fase reversa C18 não polar. É necessário ter em atenção (Buchholz, 2007):
 - Temperatura de operação da coluna. O aumento da temperatura permite obter tempos de retenção mais baixos tendo em conta que a viscosidade do solvente diminui, obtendo uma melhor resolução. A temperatura deve ser adequada à fase estacionária e deve ser mantida constante para melhorar a reprodutibilidade e a precisão quantitativa;
 - Dimensões da coluna. As colunas mais comuns têm comprimentos de 100 a 250 mm, e de 3 a 9 mm de diâmetro interno;
 - Espessura e tipo de partículas da fase estacionária. O empacotamento mais comum é constituído por partículas microporosas de sílica, cobertas com finos filmes orgânicos, que se ligam à superfície das partículas de sílica. O intervalo de variação dos poros das partículas

tem de ser muito pequeno de modo a garantir uma elevada eficiência e permeabilidade.

- Detector – deverá ser sensível a baixas concentrações de analito, originando uma resposta linear, e insensível a variações de temperatura e da composição do solvente. A maioria dos compostos orgânicos pode ser analisada por detectores UV/VIS que possui uma relativa facilidade de operação do equipamento. O seu funcionamento baseia-se na Lei de Lambert-Beer, onde a absorvância de radiação é proporcional à concentração do composto e ao comprimento da célula (Harris, 1999).

6. Extracção em Fase Sólida - SPE

A extracção em fase sólida (SPE) é, actualmente, o método mais frequentemente empregue para a extracção, concentração e purificação de analitos presentes em matrizes líquidas (Hennion, 1999).

A SPE, por vezes também referida como extracção sólido-líquido, pode ser descrita como uma técnica de extracção onde uma fase móvel contendo o analito (ex: matriz aquosa) percola uma fase sólida (ex: C-18) promovendo o isolamento/retenção do analito na fase sólida, com base na partição selectiva entre as duas fases. A recuperação ou eluição do analito da fase sólida realiza-se posteriormente através da "lavagem" desta com um solvente orgânico apropriado.

A percolação consiste na capacidade do líquido atravessar um determinado meio. No caso da SPE, define-se como a passagem lenta de um líquido, sob pressão, através de um meio sólido, para efectuar a sua filtração ou fazer a extracção de substâncias presentes nesse meio.

A eficiência do método depende principalmente da escolha apropriada da fase sólida (adsorvente) e do "solvente de lavagem". Actualmente existem comercialmente disponíveis uma vasta gama de adsorventes com diferentes selectividades (e em diferentes formatos) sendo os de fase reversa os mais generalizados na extracção de analitos de amostras aquosas (Queiroz, 2001).

A crescente utilização da SPE e aceitação pelas "agências de regulação" como a USEPA deve-se às vantagens que apresenta comparada com outros métodos tradicionais, como a extracção líquido-líquido, das quais se destacam (Castilho *et al.*, 1995):

- rapidez e facilidade de manuseamento e automatização;
- selectividade e reprodutibilidade;
- boas recuperações e maiores factores de concentração;
- redução do volume de solventes orgânicos utilizados e do tempo de operação

Na Figura 6.1 apresenta-se a estrutura geral dos cartuchos usados em SPE.



Figura 6.1 Cartucho para extração em fase sólida (Phenomenex, 2007)

A retenção de analitos orgânicos de uma solução polar (ex. água) no enchimento deve-se à interacção existente entre os analitos e os grupos funcionais presentes no enchimento. Estas interacções podem ocorrer entre forças atractivas apolares, denominadas por forças Van-der Waals ou forças de dispersão (Somenath, 2003). O material de enchimento deverá, portanto, ser seleccionado mediante o tipo de compostos que se pretende analisar (selectividade), de forma a aumentar a eficiência do processo (Nogueira, 2004).

Os cartuchos poliméricos de fase reversa permitem a retenção rápida de compostos polares e apolares. Possuem uma elevada selectividade para compostos polares e aromáticos, elevadas taxas de recuperação para compostos ácidos, neutros e básicos e são estáveis para gamas de pH entre 1 e 14 (Phenomenex, 2007).

Consoante os analitos que se pretendem separar recorre-se a enchimentos diferentes. No entanto algumas características necessitam de ser respeitadas, nomeadamente (Pereira, 2006):

- ser poroso e com elevada área superficial;
- garantir uma adsorção reversível do analito;
- ter uma baixa percentagem de impurezas;
- apresentar estabilidade química e térmica;
- proporcionar uma boa superfície de contacto entre a fase sólida e o analito;

- promover taxas de recuperação elevadas;

Operacionalmente a SPE é uma técnica de preparação de amostra que tem genericamente associados três princípios (Pereira, 2006):

- concentração do analito;
- remoção de substâncias interferentes;
- alteração da matriz do analito para posterior análise.

O processo de SPE divide-se em quatro etapas fundamentais, sendo elas: o condicionamento, passagem da amostra, lavagem do material adsorvente e a eluição dos analitos (Phenomenex, 2007). O esquema ilustrativo da técnica encontra-se na Figura. 6.2.

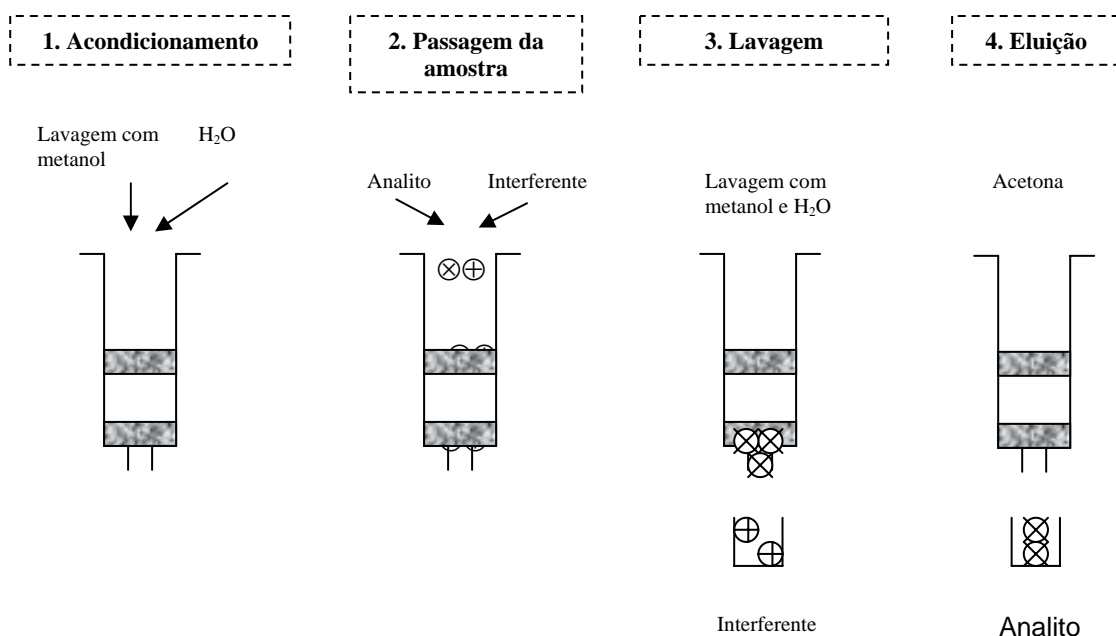


Figura 6.2 Extração em fase sólida (adaptado de Phenomenex, 2007)

7. Processo electrocinético

O processo electrocinético é uma técnica de remediação, aplicada com sucesso a matrizes sólidas porosas contaminadas. O fenómeno engloba diferentes mecanismos de transporte que estão relacionados com a presença de iões adsorvidos a partículas, formando camadas duplas eléctricas. O processo está especialmente indicado para a remediação de solos de granulometria fina, devido à presença da camada dupla difusa.

Inúmeros estudos de electro-remediação têm sido conduzidos à escala laboratorial de bancada e de piloto, em diferentes tipos de matrizes contaminadas (Ottosen *et al.*, 2003), nomeadamente, solos (Ottosen *et al.*, 1997; Ribeiro, 1998; Ribeiro *et al.*, 2005, Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006), lamas (Ottosen *et al.*, 2007), resíduos mineiros (Hansen *et al.*, 2005), cinzas (Pedersen *et al.*, 2003; Ferreira *et al.*, 2005; Ottosen *et al.*, 2006), sedimentos (Nystroem *et al.*, 2005) e em resíduos de madeira tratada (Ribeiro *et al.*, 2000; Christensen *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2007).

Em detalhe, o processo electrocinético consiste na aplicação de uma corrente directa de baixa intensidade, que produz uma densidade de corrente na ordem dos mA/cm², sendo aplicada na secção transversal da massa de solo, ou de outra matriz, entre um par (ou vários pares) de eléctrodos. O solo ou a matriz contaminada humedecida contém partículas carregadas, verificando-se que as espécies poluentes (e outras) são conduzidas na direcção de um dos eléctrodos, de onde poderão ser removidas (Ribeiro, 1998; Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006).

As espécies carregadas positivamente movem-se na direcção do cátodo e as espécies com carga negativa movem-se na direcção do ânodo. Assim, o objectivo principal desta técnica consiste em operações de remediação/descontaminação ambiental, através da remoção de poluentes (metais pesados e contaminantes orgânicos) do solo e sub solo, quer *in-situ*, quer *ex-situ*, tendo vindo também a ser aplicada na solução de problemas geotécnicos em projectos de fundações e/ou estabilização de taludes (Ribeiro, 1998; Souza, 2002), uma vez que induz a mobilização de espécies presentes no solo a concentrarem-se e ficarem confinadas ao espaço que rodeia um dos eléctrodos. Existem três processos principais de

transporte que são responsáveis por este movimento: electromigração, electroosmose e electroforese (Ribeiro, 1998; Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006), adiante explicados com maior detalhe.

A Figura 7.1 ilustra os processos de transporte que ocorrem nos poros do solo submetido à acção de um campo eléctrico.

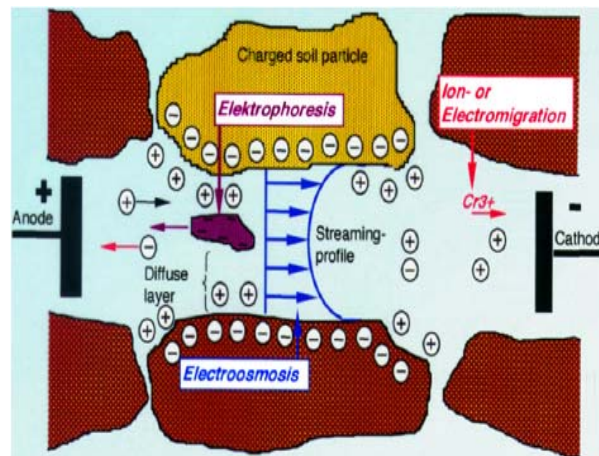


Figura 7.1 Processos de transporte (Battisti, 2006)

Múltiplas variáveis influenciam a contribuição dos três processos referidos anteriormente, nomeadamente, a solução existente no interior dos poros, a sua condutividade, a mineralogia do solo e a sua porosidade. Os processos de transporte são acompanhados de fenómenos de adsorção, precipitação e dissolução, interacções químicas no solo e reacções várias na solução existente nos poros (Acar & Alshwabkeh, 1993; Probstein & Hicks, 1993).

O transporte físico-químico da carga, a acção de partículas carregadas e os efeitos do potencial eléctrico aplicado na formação e transporte da solução no meio poroso, constituem o fenómeno electrocinético que ocorre na matriz. Uma combinação entre fluxos e gradientes eléctricos, químicos e hidráulicos, juntamente com a camada dupla difusa origina, por sua vez, vários fenómenos electrocinéticos, nomeadamente a electromigração, electroosmose e electroforese, a seguir detalhados (Alshwabkeh & Acar, 1996).

7.1 Electromigração

A electromigração consiste no movimento de iões sob a acção de um campo eléctrico. Apresenta predominância em solos sob a acção de um potencial eléctrico, em particular com espécies solúveis carregadas (por ex.: os metais pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}), onde o potencial zeta do solo pode não existir ou ser diminuto. Tal como anteriormente referido, as espécies carregadas positivamente movem-se em direcção ao cátodo e as negativamente em relação ao ânodo (Ribeiro, 1998).

A corrente eléctrica tende a passar pelo meio onde a resistência eléctrica é menor. Nos solos, a resistência é menor na camada dupla difusa, onde os iões se encontram acumulados mas não adsorvidos especificamente. Assim, é expectável que a corrente eléctrica passe junto à superfície dos colóides do solo e nos microporos (Ottosen, 1995).

A teoria da electromigração em solos reveste-se de especial dificuldade tendo em conta que os iões precisam de ser conduzidos através dos canais tortuosos existentes no solo, ou seja, percorrem distâncias consideráveis. Também a adsorção não específica dos iões à superfície dos colóides do solo influencia a migração (Ottosen, 1995).

A eficiência da corrente na electromigração duma espécie iónica específica é expressa pela proporção de carga eléctrica arrastada pela espécie em estudo, em relação à quantidade de carga arrastada por todas as espécies carregadas na solução (Ribeiro, 1998). A migração é o processo que mais contribui para o fluxo total (Acar & Alshawabkeh, 1993; Pamukcu & Wittle, 1994)

A electromigração pode ser teoricamente calculada através da expressão de Nernst – Einstein:

$$J_i^{em} = \frac{D_i^* z_i F}{RT} c_i \nabla(-\phi) \quad (7.1)$$

Onde:

J_i^{em} = fluxo de electromigração ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-2}$);

F = constante de Faraday (96485 C mol^{-1} electrões);

D_i^* = coeficiente de difusão efectiva da substância química i ;

z_i = carga na espécie química i ;

R e T = constante universal dos gases e temperatura absoluta, respectivamente;

c_i = concentração da substância química i na fase aquosa (mol dm^{-3});

$\nabla \phi$ = gradiente de potencial eléctrico (V m^{-1}).

7.2 Electrosmose

A electrosmose descreve o fluxo de massa que ocorre na solução existente nos poros, relativamente às partículas de solo, sob a influência de um potencial eléctrico. É predominante na remoção de espécies não carregadas e/ou de contaminantes orgânicos fracamente dissociados (ex. fenóis), onde o solo tem um potencial zeta finito (Ribeiro *et al.*, 1999).

Quando o potencial eléctrico é aplicado através da massa de solo húmida, os cations são atraídos para o cátodo e os aniões para o ânodo. Como os iões migram, transportam as respectivas águas de hidratação exercendo um arraste viscoso na água que se encontra à sua volta (Mitchell, 1993).

A electromigração das espécies contidas na camada dupla difusa induz o transporte electrosmótico da solução em direcção ao eléctrodo polarizado com carga oposta à que se encontra na camada dupla (Figura 7.1). Desde que existam mais cations do que aniões num solo contendo colóides de carga negativa, dá-se um fluxo de água em direcção ao cátodo. Este fluxo denomina-se por fluxo electrosmótico e a sua magnitude pode ser descrita pela equação seguinte (Acar & Alshawabkeh, 1996):

$$q_e = k_e i_e = k_i I / A \quad (7.2)$$

onde:

q_e = fluxo electrosmótico da solução contida nos poros (cm^3/s);

k_e = coeficiente de permeabilidade electrosmótica ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$);

i_e = gradiente do potencial eléctrico (V/cm);

k_i = coeficiente de eficiência de transporte electrosmótico da água ($\text{cm}^3/\text{A}\cdot\text{s}$);

A = área transversal perpendicular ao fluxo (cm^2);

I = corrente (A);

No entanto, a movimentação do fluxo em direcção ao cátodo pode reverter em certas circunstâncias. Se a concentração do electrólito for elevada e o pH da solução contida nos poros for baixo, é possível dar-se a reversão da polaridade da carga na superfície das partículas e iniciar-se um fluxo electroosmótico inverso, ou seja, do cátodo para o ânodo (Ribeiro *et al.*, 2005).

O fluxo electroosmótico depende, essencialmente, da porosidade do meio e é independente da distribuição do tamanho dos poros ou da presença de macroporos (Acar & Alshawabkeh, 1993). O fluxo aumenta com o aumento do teor em água, na maioria dos solos, e diminui com o aumento da concentração de electrólito na solução dos poros (Pamukcu & Wittle, 1994). O efeito da concentração de electrólito é mais evidente em argilas com elevada capacidade de retenção de aniões, consoante as condições de pH, tais como a caulinite em oposição à montmorilonite (Souza, 2002).

7.3 Electroforese

A electroforese é o movimento de colóides carregados sob a acção de um campo eléctrico. As partículas carregadas são atraídas electrostaticamente para um dos eléctrodos e repelidas pelo outro (Ribeiro, 1998). Este processo é o simétrico da electroosmose (Probstein & Hicks, 1993).

Segundo Acar & Alshawabkeh (1993), a electroforese é mais significativa na remediação electrocinética quando são introduzidos surfactantes no electrólito, para induzir à formação de micelas com outras espécies, ou quando a técnica é utilizada na remediação de lamas.

Este fenómeno pode ser negligenciado em sistemas onde a fase sólida está estacionária. No entanto, em solos não consolidados, a electroforese pode ocupar um papel central na sua consolidação (Ribeiro, 1998).

7.4 Outras reacções

Os contaminantes estão também sujeitos a fenómenos de difusão, originando vários tipos de reacções. As reacções químicas podem ser divididas em duas classes, as que ocorrem na ausência do campo eléctrico e as que ocorrem na presença desse mesmo campo. Como exemplo do primeiro tipo nomeiam-se a troca iónica ou adsorção não específica, a adsorção específica, a libertação de contaminantes da superfície do solo, reacções de precipitação e dissolução, e interacções entre constituintes solúveis. As reacções que ocorrem na presença de campo eléctrico são, por ex.: , a electrólise da água (Ribeiro, 1998).

Difusão

A difusão é o movimento das espécies sujeitas a um gradiente químico. Em soluções livres e em meios porosos é habitualmente expressa pela Lei de Fick. No entanto, o coeficiente de difusão efectivo tem de ser obtido por correcção do coeficiente de difusão, levando em conta fenómenos de porosidade e de tortuosidade do solo, que podem diminuir o transporte em mais do que uma ordem de grandeza. O fluxo de difusão nos solos J_d , pode ser obtido pela seguinte expressão (Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006):

$$J_d = -D^* \nabla c \quad (7.3)$$

em que D^* representa o coeficiente de difusão efectivo e ∇c é a concentração do gradiente.

A difusão é considerada um transporte secundário, podendo ser importante em solos onde os gradientes sejam particularmente elevados (ex. áreas de presença de frentes básicas e ácidas) (Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006).

Advecção por gradiente hidráulico

Tendo em conta que um dos propósitos do processo electrocinético é o de agir como barreira reactiva, de modo a evitar a propagação dos contaminantes para as águas subterrâneas, o transporte por advecção de fluidos, gerado pelos gradientes hidráulicos, torna-se numa importante força motriz para o movimento da água e, conseqüentemente, para os contaminantes dissolvidos através das barreiras

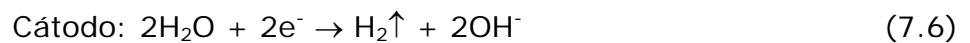
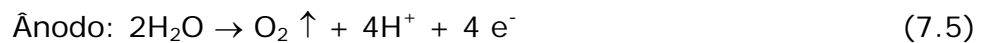
eléctricas. O fluxo de massa dos gradientes hidráulicos, J_h , pode ser calculado pela equação 7.4 (Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006):

$$J_h = -k_h c \nabla_h \quad (7.4)$$

em que k_h é a condutividade hidráulica do solo e ∇_h é o gradiente hidráulico.

Reacções nos compartimentos dos electrólitos

Se se utilizarem eléctrodos inertes, a corrente aplicada leva à electrólise da água nos eléctrodos, gerando um meio ácido no ânodo e um meio alcalino no cátodo. As reacções podem ser descritas pelas equações seguintes:



A hidrólise da água produz iões H^+ no compartimento do ânodo, fazendo com que uma frente ácida se propague pelos poros do solo. Este fenómeno induz a libertação dos contaminantes da superfície do solo, o que resulta na sua electromigração. Iões OH^- são produzidos no compartimento do cátodo, induzindo, por sua vez, à propagação de uma frente alcalina. Estas frentes podem ter um efeito significativo na solubilidade e adsorção/dessorção dos contaminantes (Probstein & Hicks, 1993).

Se considerarmos os poros do solo como sendo um tubo capilar, os catiões mobilizados formam uma concha concêntrica dentro do tubo. Se aplicarmos um potencial eléctrico, o espaço com carga, geralmente de natureza catiónica, move-se para o cátodo, arrastando a solução que existe dentro do poro, resultando na electroosmose (Acar & Alshawabkeh, 1993).

Estas reacções são as que causam, primariamente, alterações no pH do solo, durante o processo electrocinético.

Segundo Marcks *et al.* (1994), o movimento da frente ácida para o cátodo, desempenha efectivamente funções de extracção, movendo-se a frente ácida a uma velocidade dupla relativamente à velocidade de migração da frente alcalina.

As reacções de hidrólise que ocorrem nos eléctrodos dependem da disponibilidade das espécies químicas e do potencial electroquímico das reacções referidas (Acar & Alshawabkeh, 1993).

Troca iónica

Como foi referido anteriormente, no sub capítulo 2.5, as partículas do solo, em particular as argilas, podem interagir com os contaminantes causando a sua adsorção ou troca iónica. Minerais de argila com elevada superfície específica, como as montmorilonite ou a illite, possuem uma elevada capacidade de retenção e as cargas negativas presentes atraem os catiões dificultando o seu movimento. No entanto, se no solo existirem catiões não tóxicos (H^+ , Na^+ , etc.), estes vão competir pelas mesmas áreas de fixação e causam a dessorção dos catiões o que, consequentemente, aumenta a mobilidade destes (Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006). Para avaliar a adsorção no solo podem utilizar-se as isotérmicas de equilíbrio referenciadas no sub-capítulo 2.6. Contudo, na remediação electrocinética a velocidade de migração dos contaminantes é elevada e a cinética de adsorção torna-se relevante para a avaliação da adsorção.

Precipitação e dissolução

Uma enorme variedade de espécies está presente na fase sólida e na solução dos solos. Os contaminantes reagem com algumas espécies (ex. CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-}), ocorrendo a precipitação. Também as frentes ácidas e básicas ou outros iões gerados ou introduzidos nos eléctrodos podem levar à precipitação ou dissolução dos contaminantes.

8. Plano Experimental

Começou-se por elaborar uma metodologia que permitisse uma boa organização do trabalho a realizar, bem como estabelecer prioridades. Estas exigências prenderam-se, principalmente, com o tratamento de uma grande quantidade e diversidade de informação, o que levou à divisão do trabalho em várias fases e a uma análise pormenorizada, subsequente.

A metodologia descrita (Figura 8.1) pretende analisar o comportamento da bentazona no solo, quando este é submetido à acção de um campo eléctrico, e avaliar a eficiência do processo electrocinético na sua remoção.

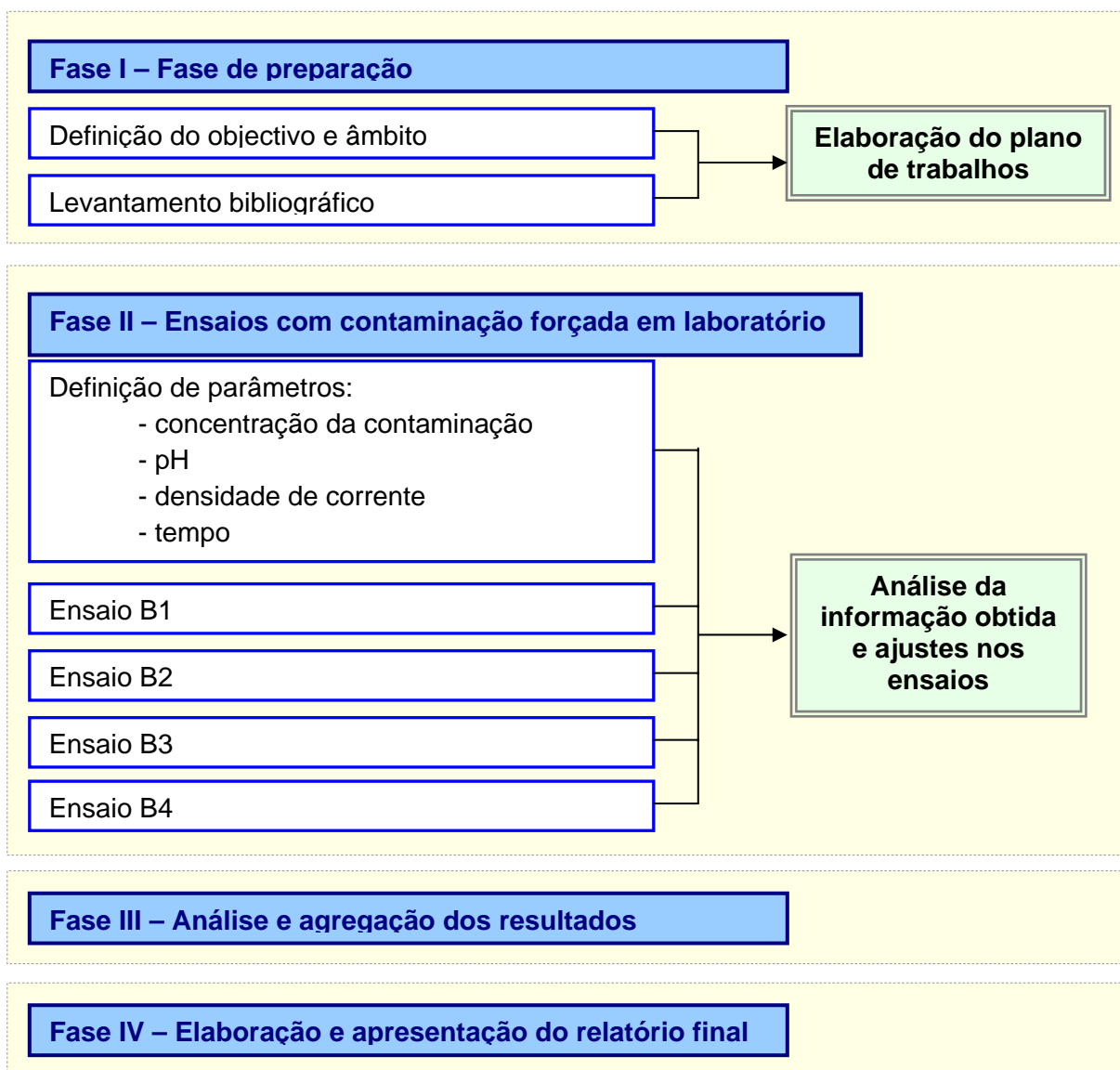


Figura 8.1 Metodologia utilizada no trabalho

O estudo foi dividido em 4 fases. Na Fase I efectuou-se um levantamento bibliográfico de informação associada ao projecto, ao herbicida em estudo e ao seu comportamento no solo. Este levantamento incluiu pesquisa na Internet, artigos científicos e livros, referenciados no capítulo *Bibliografia* do presente trabalho. O objectivo consistiu em aprofundar o conhecimento sobre o composto e tentar prever quais as condições de ensaio mais propícias à sua remoção do solo, assim como tentar identificar eventuais dificuldades durante a realização das experiências.

A Fase II compreendeu, essencialmente, a realização de 4 ensaios electrocinéticos nos quais se alteraram condições analíticas, dum ensaio para outro, mediante os resultados obtidos, nomeadamente, o pH dos electrólitos, a densidade da corrente e a concentração da contaminação a aplicar ao solo. No quarto ensaio (ensaio B4), procedeu-se às mesmas alterações, tendo o solo sido contaminado com bentazona e molinato.

As Fases III e IV compreenderam a análise e agregação dos dados e a elaboração do presente trabalho, onde foram obtidas as conclusões acerca do tema em análise.

9. Materiais e métodos

9.1 Solo

O solo utilizado nos ensaios laboratoriais foi colhido num talhão do campo experimental de Bico da Barca, Baixo Mondego, da Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral. Cerca de 1 kg de amostra de solo foi preparada a partir de várias sub-amostras, após a sua homogeneização. O solo provém de um sistema cultural de arroz, em rotação com o milho, pertencente a um talhão com historial de aplicação de pesticidas (mas não molinado). Sabe-se que foram aplicados propanil, bentazona e MCPA, em 31.05.2006, bem assim como fertilizantes, tendo a data de colheita sido em 01.06.06.

9.1.1 Classificação e caracterização

No Quadro 9.1. apresentam-se as características físicas e químicas do solo em estudo.

Quadro 9.1 Características físico-químicas do solo em estudo

Determinações analíticas	Solo
Terra fina (%)	
• Areia	28,23
• Limo	49,70
• Argila	22,07
○ Designação estrutural	Franco-limoso
pH (H ₂ O)	5,83
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	26,8
Matéria orgânica (g kg ⁻¹)	46,1
Azoto total (g kg ⁻¹)	1,72
Bases de Troca (cmol _(c) kg ⁻¹)	
• Cálcio	4,46
• Magnésio	1,32
• Potássio	0,61
• Sódio	0,23
Soma das bases de troca (cmol _(c) kg ⁻¹)	6,62
Capacidade de troca catiónica (cmol _(c) kg ⁻¹)	10,0
Grau de saturação (%)	66,2

As determinações analíticas físicas e químicas foram realizadas no ex. Departamento de Ciência do Solo, da ex. Estação Agronómica Nacional, Instituto Nacional de Recursos Biológicos, I.P. e, no que respeita à quantificação de pesticidas, nomeadamente bentazona, foram realizadas no laboratório de referência da Agência Portuguesa do Ambiente. O solo utilizado foi classificado como tendo uma textura franco-limosa e a bentazona foi encontrada numa concentração de 76 µg/kg, na data correspondente a cerca de 1 dia após a sua aplicação (Quadro 9.2). Após 29 dias da data de aplicação, ainda existiam herbicidas no solo.

Contudo, quando se preparou o solo para a realização dos ensaios electrocinéticos, procedeu-se novamente à quantificação da bentazona, tendo-se concluído que esta não estava presente, possivelmente devido a condições de armazenamento deficientes (não refrigeradas, exposição à luz solar). Optou-se, assim, por contaminar intencionalmente o solo em laboratório ("spiked"), com soluções de bentazona preparadas a partir de uma solução padrão.

Quadro 9.2 Quantificação de pesticidas no solo em estudo

Data da colheita	Pesticida (µg/kg)	Solo
1 Junho 2006	Bentazona	76
	MCPA	< 1*
	Propanil	8

9.2 Modo operativo

Todas as soluções padrão de bentazona utilizadas para a estimação das curvas de calibração foram feitas com metanol: água 50/50 (v/v) e armazenadas a 4 °C;

Os comprimentos de onda UV usados para quantificar o herbicida foram de 250 nm nos ensaios B1, B2 e B3, e 220 nm no ensaio B4;

Todas as amostras foram analisadas em HPLC a um fluxo constante de 1 mL min⁻¹,

Os eluentes utilizados foram soluções de acetonitrilo/água. O acetonitrilo "Gradient Grade", foi adquirido à Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha), à Panreac (Barcelona, Espanha) e à Merck (Darmstadt, Alemanha) e a água ultra pura obtida através do

sistema MilliQ, Millipore (solução A: 35/65; solução B: 90/10). O pH da solução A foi ajustado a 2,8 com uma solução de ácido fórmico.

A separação cromatográfica foi realizada em modo gradiente: 100% A dos 0 aos 8 minutos, seguido de 100% B até aos 14,5 minutos, onde permanecem durante 17 minutos. O reequilíbrio do sistema foi efectuado alterando para 100% A do minuto 17 ao minuto 18 e continuação de 100% A até ao minuto 20.

Os métodos de análise utilizados na preparação das amostras e na cromatografia foram validados e otimizados por Buchholz (2007).

Saliente-se que todos os reagentes utilizados foram "Gradient Grade" ou "pro analysis".

9.2.1 Célula electrocinética

A célula laboratorial utilizada nos ensaios electrocinéticos (Figura 9.1) foi desenvolvida na Universidade Técnica da Dinamarca (Ottosen & Hansen, 1992), e encontra-se descrita em detalhe em Ottosen (1995) e Ribeiro (1998), entre outros.

A célula electrocinética é constituída por três compartimentos, sendo dois de vidro, compartimentos laterais dos eléctrodos, e um central em Pexiglass, onde o solo é colocado. O compartimento central tem um comprimento de 3 cm e um diâmetro interno de 8 cm (Figura 9.2). Os dois compartimentos dos eléctrodos têm um volume de 300 mL, e estão equipados com um sistema de circulação de electrólito, activado por uma bomba peristáltica (Watson-Marlow 503 U/R), com uma cabeça e uma extensão, que neles introduz os electrólitos. A separação entre o compartimento central e os laterais é assegurada por filtros de celulose, previamente testados por Ribeiro (1998), e reconhecidos como funcionando como membranas passivas. Os eléctrodos utilizados foram inertes, de platina (Permascand, Dinamarca), barras com cerca de 5 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro.



Figura 9.1 Célula e equipamento utilizado nos ensaios electrocinéticos

Utilizou-se uma fonte de alimentação Hewlett Packard E 3612A e um multímetro KIOTTO (KT 1000H).

Compartimento central da célula

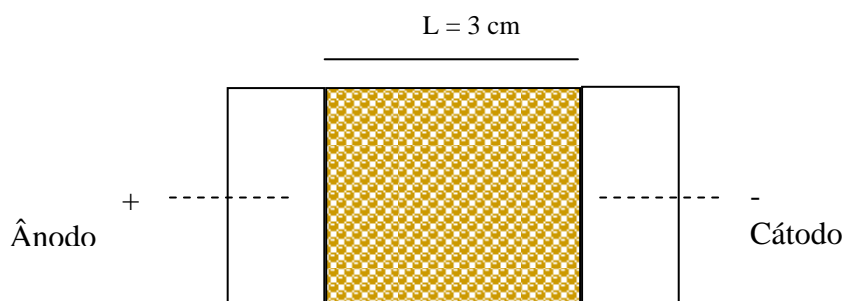


Figura 9.2 Representação esquemática da célula electrocinética usada nas experiências

Membranas

Em todas as experiências foram usados filtros de celulose, de acordo com nas características apresentadas no Quadro 9.3. Como referenciado anteriormente, os filtros de celulose foram testados em Ribeiro (1998) e reconhecidos como funcionando como membranas passivas.

Quadro 9.3 Caracterização das membranas passivas

Ensaio	Filtro	Porosidade (μm)
B1	Bie & Berntsen A.S.	-
	Whatman 41	20
B2	Whatman 41	20
B3	Whatman 41	20
B4	Whatman 42	2,5

Os filtros de celulose Whatman 41 são filtros de gradiente rápido, recomendados em procedimentos analíticos envolvendo partículas grosseiras ou precipitados gelatinosos. Por sua vez, os filtros Whatman 42 são majoritariamente utilizados em análises gravimétricas para retenção das partículas mais finas (Whatman, 2008).

Os últimos filtros mencionados foram utilizados com o objectivo de diminuir as perdas de electrólito na célula.

Antes do ensaio

O procedimento experimental utilizado na contaminação do solo e montagem laboratorial dos ensaios electrocinéticos foi desenvolvido e encontra-se descrito em Ribeiro *et al.* (2005).

O solo foi inicialmente saturado com água destilada, segundo a metodologia apresentada em Rhoades (1984).

Depois, procedeu-se à contaminação forçada do solo, com solução de bentazona. Foram realizados 4 ensaios, cujas condições se apresentam no Quadro 9.4, utilizando soluções de bentazona contendo diferentes concentrações. As soluções contaminantes foram preparadas utilizando bentazona padrão (Bentazona Analytical Standart, 250mg, "Pestanal Grade", adquirida à Riedel de Haen, Seelze, Alemanha), tendo sido adicionadas diferentes massas de bentazona, de acordo com o Quadro

9.4, num balão de 25 mL, que foi preenchido com éter dietílico *pro analysi* (Riedel-de-Haën).

Em cada ensaio, a solução de bentazona foi adicionada ao solo saturado, de forma a que cerca de 1/3 de solo do compartimento central da célula fosse contaminado. Esse solo foi introduzido como “fatia central” de acordo com o apresentado na Figura 9.3. O restante solo preencheu o remanescente compartimento central da célula. Em todos os ensaios, a separação entre os compartimentos dos eléctrodos e o compartimento central foi assegurada pelas membranas passivas (5 filtros de celulose Bie & Berntsen A.S. ou Whatman 41/42, de cada lado).

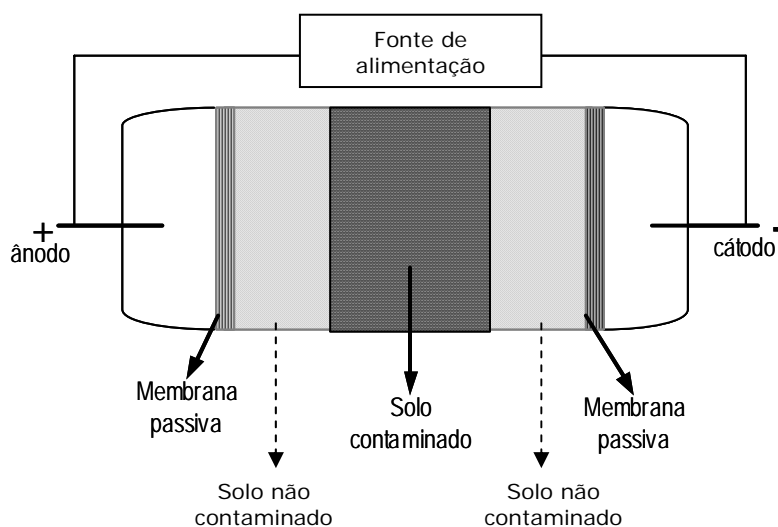


Figura 9.3 Representação esquemática da célula usada nos ensaios experimentais (adaptado de Ribeiro *et al.*, 2005)

Durante o ensaio

O solo foi submetido ao processo electrocinético durante vários dias, de acordo com o Quadro 9.4, a diferentes intensidades de corrente. O electrólito utilizado foi uma solução de 10^{-2} M de NaNO_3 , a $\text{pH} = 7$. Nos ensaios B3 e B4 foi efectuada a correcção do pH até aproximadamente 9, no electrólito de entrada do compartimento do ânodo, através da adição de NaOH (*pro analysi* a 65%).

Quadro 9.4 Condições analíticas dos ensaios realizados

Ensaio	Massa de solo utilizada (g)	Massa de solo contaminada (g)	Massa de Bentazona na solução contaminante (mg)	Intensidade de corrente (mA)	Correcção do pH do anólito	Duração do ensaio (dias)
B1	301,3	91,7	25,1	10	Não	7,0
B2	296,4	110,2	14,6	20	Não	21,6
B3	267,2	110,9	15,2	20	Sim	5,9
B4	336,6	78,1	24,1	10	Sim	9,7

No final do ensaio

Em cada ensaio a bentazona retida nas diferentes fases foi monitorizada através da quantificação da bentazona, nomeadamente:

1. retida no solo na fase de contaminação forçada (bentazona que não entra no ensaio);
2. removida do solo pelo processo electrocinético para o anólito e para o cátólito;
3. retida nas membranas passivas;
4. retida no solo no final do ensaio;

a) Bentazona retida no solo na fase de contaminação forçada

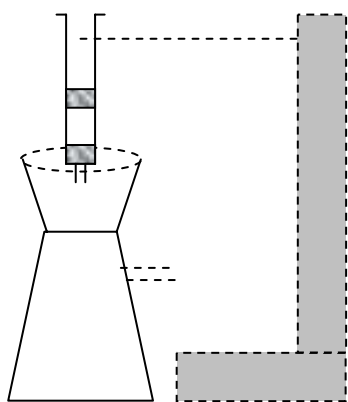
O processo de extracção da bentazona, que ficou retida no solo remanescente, que apesar de contaminado, não entrou no ensaio, e da que ficou nas paredes do copo de vidro onde foi efectuada a contaminação consistiu em:

1. Adição de 50 mL de acetona cromatográfica "Gradient Grade", adquirida à Merck (Darmstadt, Alemanha) ou à Riedel de Haen (Seelze, Alemanha), ao copo seguida de colocação do mesmo no banho ultra-sónico (Dandelin Sonarek Super RK 102 H) por um período de 10 minutos.

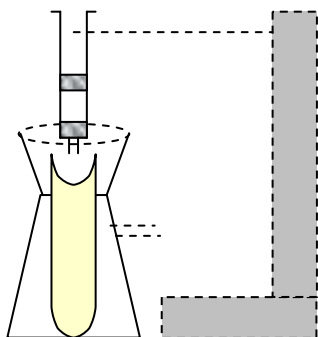
2. Decantação e extração da solução sobrenadante para balão de 150 mL.
3. Repetição dos passos 1 e 2.

b) Bentazona removida pelo processo electrocinético

Ao longo de cada ensaio electrocinético, as soluções de anólito e católito foram recolhidas em balões volumétricos, e armazenados em local ao abrigo da luz. Os analitos dos electrólitos foram submetidos a extração em fase sólida (SPE) utilizando cartuchos STRATA X – *Polymeric Reversed Phase* de 200 mg/3 mL, (Phenomenex, Torrance, EUA). Em cada extração foram amostrados 250 mL provenientes das soluções compósitas de anólito e católito, tendo-se ajustado o pH das soluções a 2, através da adição de HNO₃. Os passos dados na extração estão sumariamente descritos na Figura 9.4.



1. Medir o volume de anólito e católito para extração e respectivo pH;
2. Corrigir o pH das soluções a 2 com uma solução de HNO₃;
3. Montar o esquema indicado na Figura 9.4, no interior da hotte;
4. Encher o cartucho com metanol cromatográfico.
5. Deixar a fase abrir com a ajuda da bomba de vácuo, mantendo o caudal constante. Repetir o processo.
6. Lavar duas vezes com água destilada;
7. Proceder à extração das soluções do anólito ou católito.
8. Efectuar a eluição dos analitos retidos na fase usando um Kitasato de 250 mL e um tubo de vidro colocado no interior; passar 1 mL de H₂O.



9. Encher o cartucho com diclorometano e deixar percolar com a ajuda da bomba de vácuo. Repetir o processo.

10. Recolher o extracto para tubos de vidro, rotular e armazenar a -20°C .

Figura 9.4 Extração em fase sólida

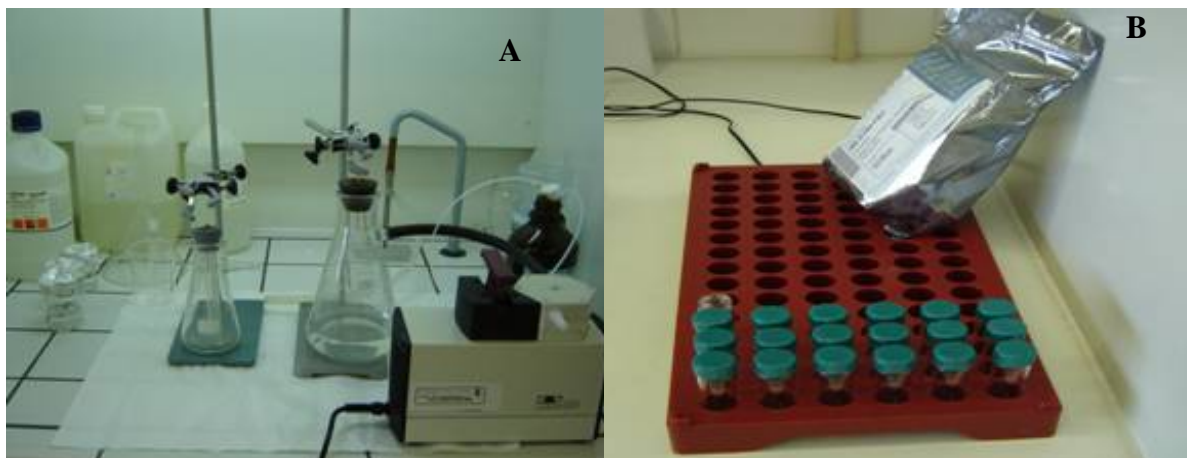


Figura 9.5 Extração em fase sólida (A) e tubos de vidro para armazenamento do extracto (B).

Os extractos resultantes da extração em fase sólida (Figura 9.5) foram retirados do congelador, transferidos para um tubo de vidro e sujeitos à acção de um sistema de evaporação sob fluxo de azoto tipo 1 (Ar Líquido) até à secagem (Figura 9.6). Seguidamente, adicionou-se 1 mL de metanol cromatográfico e 1 mL de água destilada (solução final de 2 mL). A solução concentrada foi transferida para tubos de vidro de 4 mL, armazenados a -20°C e posteriormente analisados por um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), Série 1100 da Agilent Technologies (EUA), equipado com uma bomba quaternária (G1311A) e um detector multi-comprimentos de ondas ultravioleta.

O sistema HPLC usado está equipado com uma válvula de injeção manual Rheodyne, modelo 7725i, equipada com um loop de 20 μ L; forno para colunas ThermaSphere TS-130, da Phenomenex (Torrance, EUA), regulado a 40°C; coluna analítica "Chromolith Performance RP-18e" com 100mm X 4,6 mm, da Merck (Darmstadt, Alemanha), protegida por pré colunas Onyx SecurityGuard 4 X 3,0 mm, da Phenomenex (Torrance, EUA) e, para o controlo do sistema e aquisição e tratamento de dados, usou-se o Software ChemStation v.8.03 (Agilent Technologies, EUA).

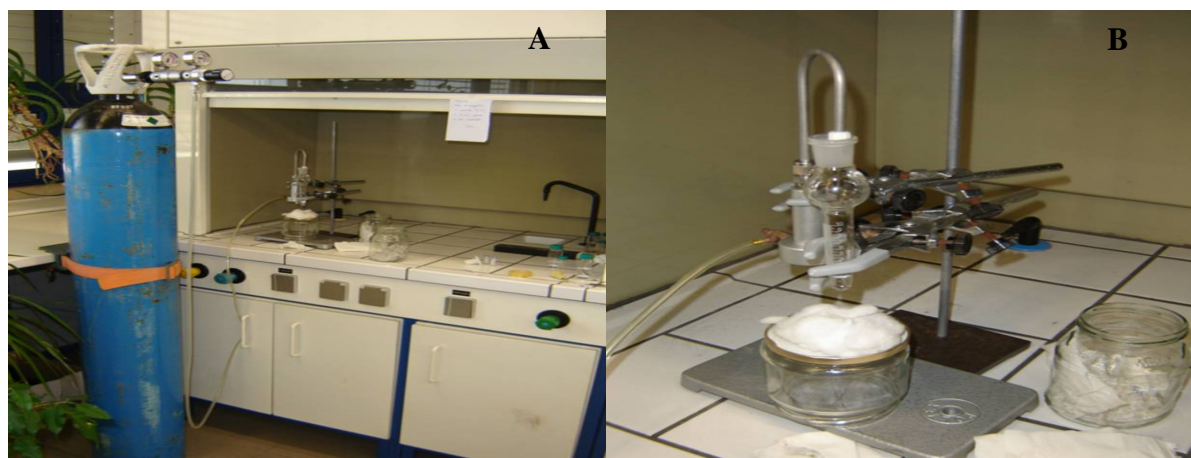


Figura 9.6 Concentração dos extractos resultantes (A e B)

c) Bentazona retida nas membranas

No final de cada ensaio, o processo de extracção da bentazona que ficou retida nas membranas passivas consistiu na remoção das mesmas para 2 frascos de vidro correspondendo, respectivamente, às membranas do lado do católito e membranas do lado do anólito. A cada frasco foram adicionados 100 mL de acetona cromatográfica e foram colocados no banho ultra-sónico por um período de 10 minutos (Figura 9.7). Deixou-se decantar e recolheu-se a solução sobrenadante para balões de 150 mL. As soluções foram concentradas em rotavapor e posteriormente analisadas em HPLC.



Figura 9.7 Etapa de ultra-sons para remover a bentazona presente nas membranas passivas

d) Bentazona retida no solo no final do ensaio

No final de cada ensaio, a quantidade de bentazona eventualmente presente no solo foi analisada para quantificar a contaminação que ainda restou e para aferir quanto a fenómenos de difusão do poluente no próprio solo. O compartimento central da célula foi dividido em 5 fatias (Figura 9.8). A primeira fatia foi retirada junto ao compartimento do cátodo, outra fatia foi removida do lado do ânodo (correspondendo às fatias de solo não contaminadas no início do ensaio), duas outras fatias foram retiradas de um porção longitudinal e outra transversal, respectivamente, e por último analisaram-se as quatro porções de solo restantes.

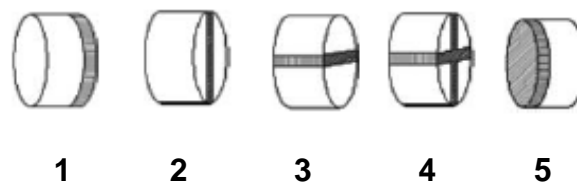


Figura 9.8 Representação esquemática das fatias de solo seccionadas no compartimento central: 1 – junto ao compartimento do cátodo; 2 – verticalmente; 3 – longitudinalmente; 4 – restantes quatro porções; 5 - junto ao compartimento do ânodo (adaptado de Ribeiro *et al.*, 2005)

Na Figura 9.9 sistematizam-se os procedimentos experimentais realizados no solo após o seu seccionamento:



1. Tarar 5 copos de vidro e colocar em cada uma das 5 fatias de solo anteriormente mencionadas;
2. Adicionar a cada copo 50 mL de acetona cromatográfica;
3. Levar 10 minutos ao banho ultra-sônico;
4. Deixar decantar e transferir para balões de 50 mL.
5. Repetir os passos 2, 3 e 4.

Figura 9.9 Análise efectuada ao solo depois do ensaio

As soluções obtidas foram concentradas num rotavapor e posteriormente analisadas em HPLC. Para este efeito, a concentração de bentazona presente nas amostras foi determinada por HPL até extrapolar do sinal obtido (absorvância lida no detector de UV), com uma recta de calibração. Foi preparada uma amostra padrão de bentazona e levou-se ao espectrofotómetro de UV, onde se deixou correr a amostra em todo o espectro. O espectro de emissão de fluorescência para a bentazona foi registado para diferentes condições de pH. Obteve-se a curva que relaciona a absorvância com o comprimento de onda (Figura 9.10).

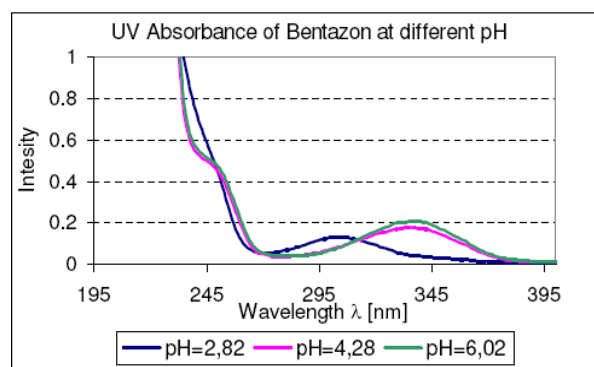


Figura 9.10 Absorvância de UV da Bentazona a diferentes condições de pH (Buchholz, 2007)

Para a bentazona foram identificadas duas bandas cromatográficas (dois comprimentos de onda onde se verificava absorvância).

Seguidamente, foram preparadas cinco soluções com diferentes concentrações de bentazona, e retirou-se a área para cada comprimento de onda fixo. A recta de calibração foi obtida através da regressão linear entre as diferentes áreas obtidas e a concentração de bentazona padrão presente na amostra, obtendo-se equações do tipo $y = a + bx$, em que y corresponde à área e x corresponde à concentração. Para determinar os valores de a e b estabeleceu-se a melhor recta que passa pelos pontos x e y . Calculou-se a inclinação da recta (b) e a intersecção no eixo dos y (a) (Cienfuegos, 2005). Foi obtida a equação da recta, para o comprimento de onda de 250 nm, que se pode verificar na Figura 9.11 (para maior detalhe do processo, consultar Buchholz, 2007).

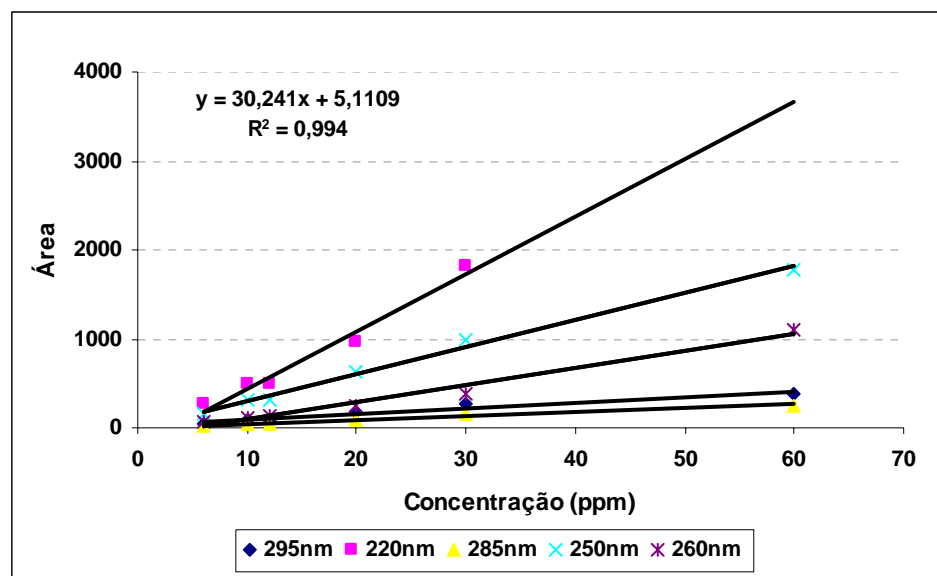


Figura 9.11 Recta de calibração para a bentazona (para $\lambda = 250$ nm)

Tendo em conta que foram analisados diversos herbicidas, ao mesmo tempo, no sistema de HPLC, para o ultimo ensaio foi obtida a equação da recta, para o comprimento de onda de 220 nm ($Y = 64,227x - 195,49$ com $R^2 = 0,9756$). Esta equação foi usada para estimar as concentrações de bentazona presentes na amostra no ensaio B4.

Decaimento da bentazona

No final da experiência foi também avaliado o decaimento¹ da bentazona ao longo do ensaio, isto é, as perdas de bentazona por fenómenos de degradação (electroquímica e oxidação), volatilização, remoção e percas. A quantidade de herbicida removido pode ser quantificado da seguinte maneira (Mateus, 2007):

$$\text{Herbicida}_{\text{removido}} = \text{Herb}_{\text{degradado}} + \text{Herb}_{\text{volatilizado}} + \text{Herb}_{\text{electrólito}} + \text{Herb}_{\text{percasE}} + \text{Herb}_{\text{adsorvido}}$$

(9.1)

9.3 Métodos analíticos

Os métodos analíticos utilizados para a caracterização do solo consistiram em:

Textura – os lotes de areia grossa (2-0,2 mm), areia fina (0,2-0,02 mm), limo (0,02-0,002 mm) e argila (<0,002 mm) foram determinados utilizando, respectivamente, o método de crivagem, o método de sedimentação e decantação, e o método da pipeta para os dois últimos lotes (Silva, 1967). Para a classificação textural utilizou-se o diagrama triangular adaptado do “U. S. Department of Agriculture” por Gomes e Silva (1962).

pH – Determinações potenciométricas utilizando um eléctrodo de vidro, quer em água (pH H₂O), na proporção solo/solução: 1/2.5, após uma hora de contacto com agitação ocasional.

Matéria orgânica – Foi estimada a partir do pressuposto que a matéria orgânica dos solos possui 58% de carbono, em média, multiplicando a % de carbono orgânico (determinada por via seca, num aparelho Ströhlein) pelo factor 1,724.

Azoto total - Determinado segundo Bremner e Mulvaney (1982).

Bases de troca e capacidade de troca catiónica – deslocação por lixiviação a pH 8,1 (Mehlich, 1953) e doseamento por espectrofotometria de absorção atómica.

¹ Neste trabalho a palavra decaimento não é utilizada no seu âmbito físico-químico, de decaimento radioactivo, mas sim como substantivo masculino derivado do verbo intransitivo decair significando “sofrer diminuição” (Dicionário Verbo da Língua Portuguesa, 2001).

10. Resultados e discussão

Durante os ensaios foi mantido um registo referente às observações, ao longo do tempo, dos vários parâmetros, nomeadamente, a intensidade de corrente, voltagem (Figura 10.1) e pH das soluções de anólito e católito recolhidas (Figura 10.2). Foram registados a hora de recolha dos electrólitos e o volume recolhido. Este método permitiu analisar a evolução temporal dos parâmetros durante os quatro ensaios.

10.1 Monitorização dos parâmetros durante o ensaio

A intensidade de corrente aplicada foi constante ao longo dos ensaios. Optou-se por manter a intensidade de corrente a 10 mA no ensaio B1 e B4, a 20 mA no ensaio B3, e a 10 mA nas primeiras 40 h do ensaio B2, passando para 20 mA nos restantes dias.

10.1.1 Voltagem

A voltagem variou ao longo do tempo, entre os 9 e os 33 V (Figura 10.1), tendo-se obtido valores mais baixos para os ensaios B4 e B1 (sujeitos a uma corrente de 10 mA) e valores mais elevados para os ensaios B2 e B3 (a corrente a que foram submetidos foi de 20 mA).

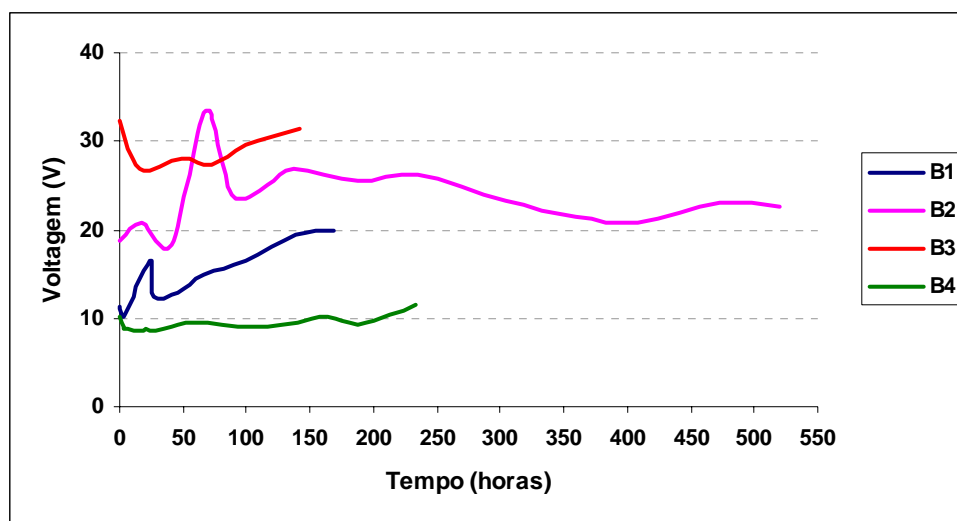


Figura 10.1 Evolução temporal da voltagem ao longo dos quatro ensaios

No ensaio B1 foi possível verificar uma oscilação durante as primeiras 27 h de ensaio. A voltagem aumentou até aos 17 V nas primeiras 23h, diminuindo para 13 V, às 27h de ensaio, o que poderá ter ocorrido devido a alterações efectuadas na velocidade da bomba peristáltica para encher o reservatório do anólito e equilibrar a direcção para onde se estava a direccionar o fluxo electroosmótico. Devido a problemas logísticos (não passar fluxo para o anólito), a corrente passava com maior dificuldade (baixava), o que levou ao aumento da voltagem. Os valores crescentes de voltagem obtidos ao longo desse ensaio, após as 27 h, podem ser explicados pela degradação observada na membrana passiva do lado do cátodo, provavelmente causada pelos valores elevados de pH, registados no católito (e esperados, devido à reacção do eléctrodo, tal como descrita pela equação 7.6).

No ensaio B2, registou-se uma elevada subida na voltagem, entre as 41 e as 67h, de 18 para 33 V, que pode ter ocorrido devido ao efeito da duplicação da intensidade de corrente, que pode ter desequilibrado o sistema, assim como à eventual degradação da membrana passiva do lado do cátodo (pelas mesmas razões identificadas e descritas anteriormente). Após essa altura, o sistema parece ter estabilizado e a intensidade de corrente passou de forma mais homogénea pelo solo.

Nos ensaios B3 e B4 observou-se, nas primeiras horas, um decréscimo da voltagem com a estabilização dos sistemas, e ligeiras oscilações ao longo dos ensaios. Os valores diferentes entre ensaios podem dever-se à eventual degradação das membranas passivas que ocorreu nos ensaios B1 e B2, à dificuldade da passagem do fluxo no tubo do anólito (ensaios B1 e B2) e às diferenças existentes na saturação do solo em todos os ensaios. Foi possível verificar que, no final dos ensaios, o solo se apresentava mais compacto nos ensaios B2 e B3 e menos compacto nos restantes. A porosidade permitiu que o fluxo passasse com maior facilidade e, portanto, o mesmo deve ter acontecido com a passagem de corrente.

Os valores detalhados da voltagem e pH, para cada ensaio, apresentam-se no Anexo I.

10.1.2 pH

Relativamente ao pH (Figura 10.2), verificou-se que os católitos dos quatro ensaios apresentaram um pH predominantemente alcalino, e que os anólitos apresentaram um pH ácido, tal como era esperado (cf. equações 7.6 e 7.5, devido a respectiva formação de iões OH^- e H^+). Os ensaios B3 e B4 apresentaram um pH mais elevado do lado do anólito, uma vez que, propositadamente se procedeu à correcção do pH, efectuado no respectivo reservatório de entrada, com uma solução de hidróxido de sódio, de forma a induzir a mobilização da bentazona. Os valores de pH, do lado no católito, oscilaram entre os 7 e os 11, e entre 3 e 6 do lado do anólito.

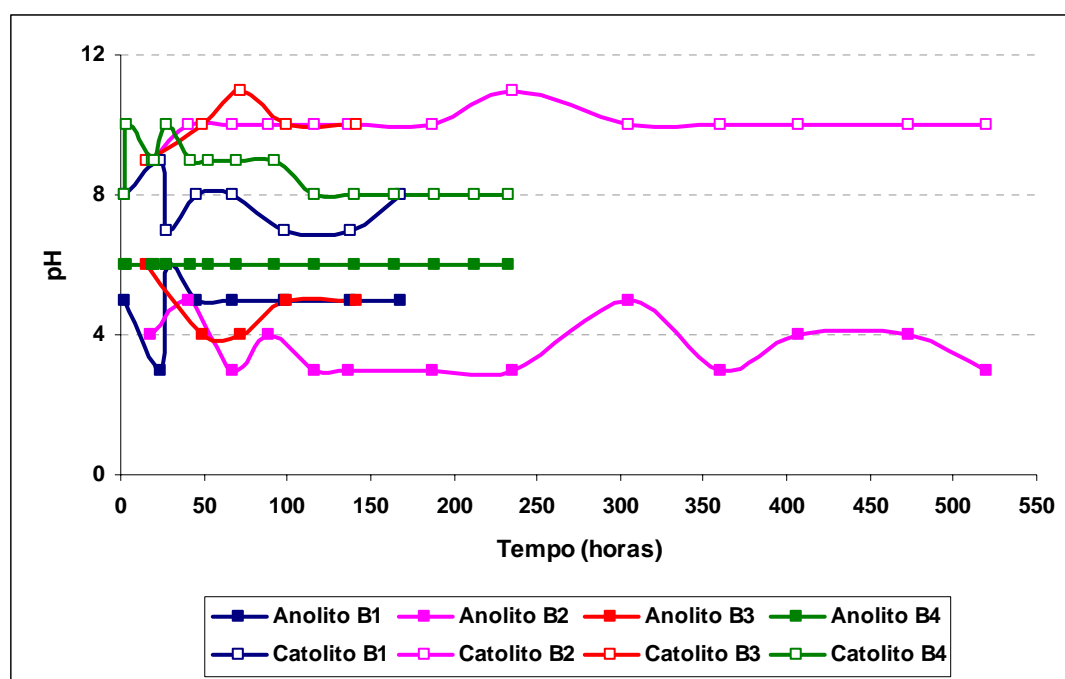


Figura 10.2 Evolução temporal do pH nas soluções dos electrólitos ao longo dos quatro ensaios

A hidrólise da água originou a formação de frentes ácidas e alcalinas (produção de iões H^+ e OH^- , cf. equações 7.5 e 7.6 acima descritas), que mobilizaram a bentazona adsorvida no solo, sendo esta depois transportada devido ao fluxo electrosmótico. A formação das frentes levou às diferenças de pH registadas entre ensaios (Quadro 10.1), à semelhança do anteriormente discutido.

Quadro 10.1 Média dos valores de pH registados entre ensaios, e respectivo desvio padrão

	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4	
	Anólito	Católito	Anólito	Católito	Anólito	Católito	Anólito	Católito
Média dos valores de pH	4,88	7,75	3,62	10,00	4,80	10,00	6,00	8,67
Desvio padrão	0,83	0,71	0,77	0,41	0,84	0,71	0	0,72

Salienta-se a observação de uma coloração amarela clara no compartimento do anólito, que existiu ao longo dos ensaios. Observou-se, ainda, a formação de precipitados brancos no compartimento do cátodo, provenientes da degradação das membranas passivas que devem ter ocorrido devido ao elevado valor de pH registado.

É de considerar a hipótese das diferenças de pH registadas entre ensaios terem sido provocadas pelas diferenças entre os caudais de entrada do electrólito na célula, que podem ter afectado a geração e migração dos iões H^+ e OH^- , o tempo de retenção na célula e, conseqüentemente, o pH do anólito e católito.

Comparando a intensidade da corrente, a que foi submetido cada ensaio, com o pH obtido para o anólito (Figuras 10.1 e 10.2), é possível verificar que nos ensaios submetidos e correntes mais baixas (10 mA) houve um melhor controlo do pH, ou seja, não se registaram oscilações elevadas do pH.

10.1.3 Volumes acumulados

Com o intuito de verificar a direcção do fluxo electrosmótico, foi contabilizado o volume acumulado de católito e anólito, durante os 4 ensaios (Figura 10.3). O fluxo electrosmótico moveu-se, maioritariamente, na direcção do cátodo, uma vez que foi neste compartimento que se recolheram os maiores volumes em todos os ensaios. As diferenças do volume acumulado entre ensaios dependeram do número de dias em que o ensaio esteve a correr e da velocidade da bomba peristáltica (caudal a entrar na célula).

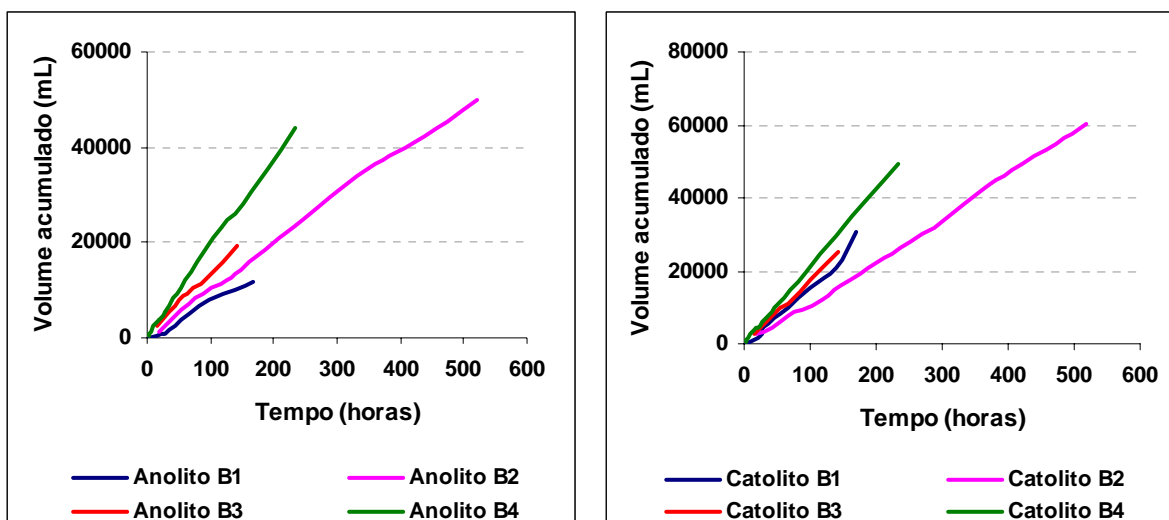


Figura 10.3 Volume acumulado de electrólitos nos quatro ensaios

As maiores diferenças entre o volume acumulado de anólito e de católito foram observadas nos ensaios B1 e B2 (Figura 10.3), uma vez que ambos tiveram perdas significativas de electrólito através das membranas passivas. No entanto, procedeu-se à recolha das perdas, que foram posteriormente adicionadas aos volumes de anólito e católito, respectivamente (bem assim como analisadas em relação à bentazona).

Também se verificou que, nos ensaios B1 e B2, o tubo de recolha de anólito se encontrava, em alguns casos, vazio, o que pode explicar a diferença de volume acumulado existente entre católito e anólito. Nestes casos, a resolução do imprevisto passou pelo aumento da velocidade do fluxo da bomba peristáltica, de modo a aumentar o caudal que entrava na célula e proceder à recolha de anólito. Nos ensaios B3 e B4 esta situação não se verificou e comprovou-se a tendência do fluxo electroosmótico se dirigir na direcção ao cátodo (como esperado, uma vez que a frente alcalina move-se a uma velocidade superior relativamente à frente ácida).

No Anexo II apresentam-se as comparações entre os volumes acumulados de em cada ensaio.

10.2 Bentazona removida durante os ensaios

As figuras 10.4 a 10.7 apresentam as quantidades de bentazona removidas ao longo do tempo, para o ânólito e católito, nos ensaios B1, B2, B3 e B4, respectivamente.

Assim é possível verificar que a bentazona foi removida pelo processo electrocinético, do solo para o compartimento do cátodo e para o compartimento do ânodo, em todos os ensaios. Verificou-se que, no ensaio B1 (Figura 10.4), a maior quantidade de bentazona foi removida para o católito. A diferença foi bastante significativa, uma vez que de toda a massa de bentazona contida no compartimento central da célula (24,28 mg), cerca de 3,50 mg foram removidas para o lado no católito e apenas 1,34 mg foram removidas para o ânólito. Este resultado pode ter sido devido ao baixo volume de electrólito acumulado que foi introduzido na célula, no lado do ânólito, comparativamente ao volume de electrólito acumulado que foi introduzido no lado do católito (Figura 10.3).

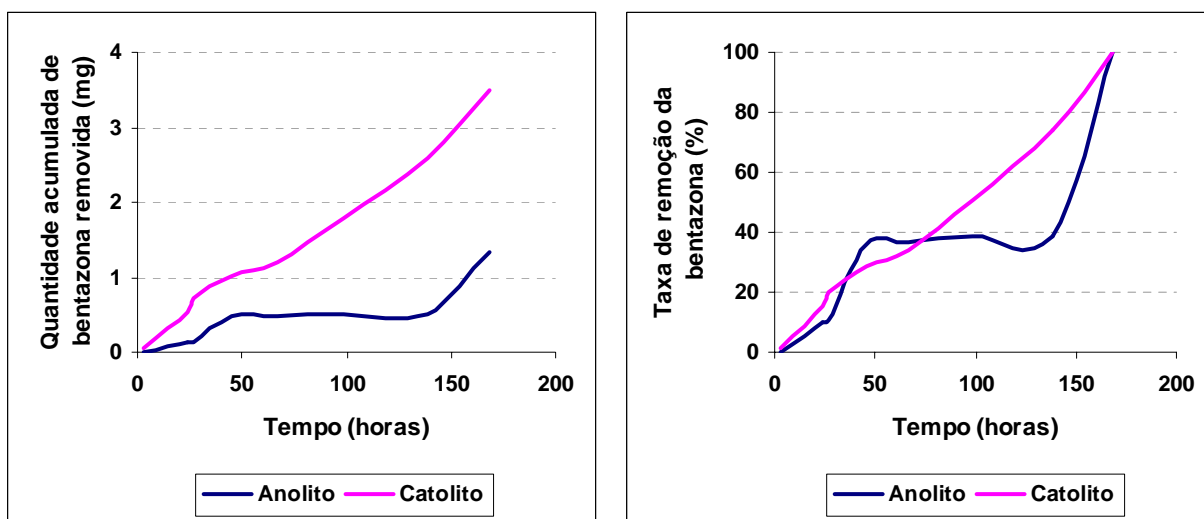


Figura 10.4 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B1, ao longo do tempo

A média dos valores de pH para o ânólito foi de 4,88 e de 7,75 para o católito (Quadro 10.1), o que indica que a bentazona se encontrava predominantemente na sua forma aniónica, ou seja, com menor adsorção ao solo. A espécie carregada negativamente tem tendência a mover-se em direcção ao ânodo, pelo processo de

electromigração (cf. equação 7.1, em que o fluxo de electromigração é directamente proporcional à carga da espécie química). No entanto prevaleceu o transporte por electroosmose em que a bentazona foi arrastada para o lado do católito, seguindo o fluxo electroosmótico.

No gráfico referente à taxa de remoção da bentazona (Figura 10.4) verifica-se que, neste ensaio, não foi atingido o equilíbrio, ou seja, no final do ensaio a bentazona continuava a ser mobilizada no solo pelo processo electrocinético.

No ensaio B2 (Figura 10.5), a maior quantidade de bentazona foi removida para o lado do anólito, tendo ocorrido o transporte preferencialmente por electromigração. A diferença, neste ensaio, não foi tão elevada, uma vez que de toda a massa de bentazona contida no compartimento central da célula (12,85 mg), cerca de 4,48 mg foram removidas para o lado do anólito e 3,18 mg foram removidas para o católito. Neste ensaio há a registar a corrosão do ânodo (eléctrodo inerte de platina), por causas que não foram apuradas durante o ensaio laboratorial. Também se verificou o entupimento do tubo de recolha do católito por diversas vezes, o que poderá ter influenciado os resultados de bentazona recolhida para o lado no católito.

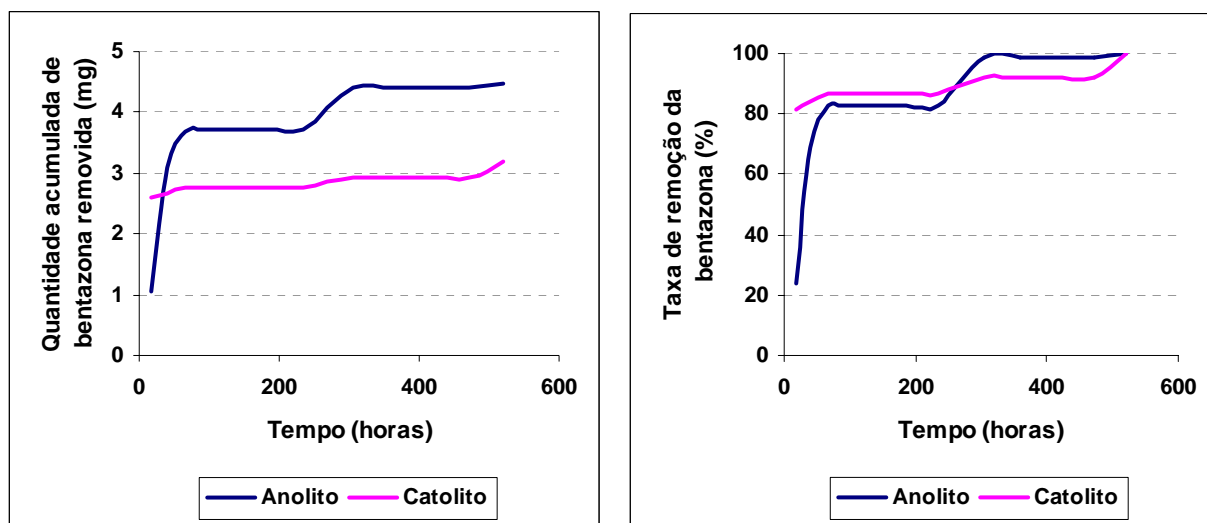


Figura 10.5 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B2, ao longo do tempo

A média de valores do pH obtido, para este ensaio, foi de 3,62 no anólito (Quadro 10.1).

Neste ensaio foi possível observar que a taxa de remoção da bentazona atinge um equilíbrio às 67h de ensaio, em que aproximadamente 87% do herbicida que foi recolhido nas soluções de anólito e católito, foi removido. Às 235h de ensaio, a taxa de remoção aumentou para perto dos 100% de bentazona removida, o que se deveu a um aumento do pH do lado do anólito (de 3 para 5) e do lado do católito (de 10 para 11). Este aumento induziu a uma predominância mais elevada da forma aniónica da bentazona e uma menor adsorção ao solo (maior afinidade da bentazona para a fase líquida).

Na Figura 10.6 é possível verificar que no ensaio B3, tal como no ensaio B2, a bentazona é mobilizada predominantemente na direcção do anólito. Dos 13,64 mg de bentazona introduzidos no compartimento central da célula, 4,80 mg foram removidos para o lado do anólito e apenas 0,30 mg foram removidos para o lado do católito. Apesar desta elevada diferença, verifica-se que a remoção do lado do católito não atingiu o equilíbrio, ou seja, a bentazona continuava a sair por este lado, no final do ensaio.

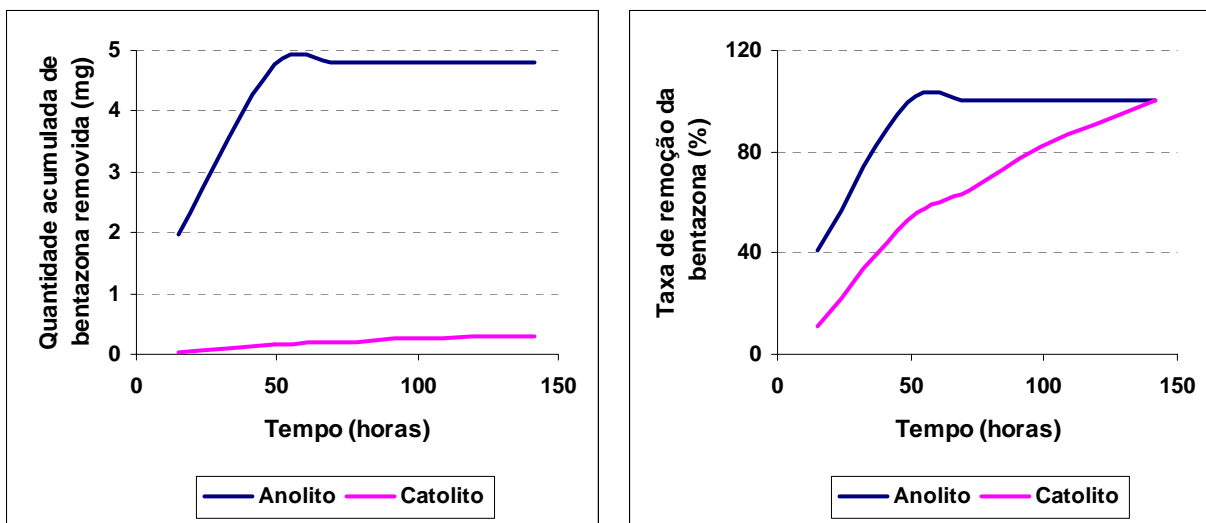


Figura 10.6 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B3, ao longo do tempo

Neste ensaio foi efectuada a correcção do valor de pH do electrólito de entrada para o lado do anólito, de forma a aumentar o pH e a tornar a bentazona mais solúvel, o que pode ter influenciado a mobilização da bentazona em relação ao cátodo, no final do ensaio.

A remoção da bentazona, do lado do anólito atingiu o equilíbrio às 49 h de ensaio. Tal como referido anteriormente, o equilíbrio não foi atingido para o lado do cátólito.

No ensaio B4 (Figura 10.7), a bentazona é mobilizada preferencialmente para o lado do cátodo. Foram introduzidos no compartimento central da célula 20,04 mg de bentazona, e removidos 2,43 mg do lado do anólito e 3,19 mg do lado do cátólito. Neste ensaio também foi efectuada a correcção do valor de pH do electrólito de entrada para o lado do anólito (maior solubilidade da bentazona), o que pode ter influenciado a mobilização da bentazona em relação ao cátodo, no final do ensaio, por fenómenos de electrosmose.

É possível observar na Figura 10.7, que a quantidade acumulada de bentazona removida por ambos os lados apresenta duas estabilizações intermédias (dois patamares), às 21h e 28h de ensaio, que correspondem a adições de NaOH no electrólito de entrada para o lado do anólito. A correcção de pH levou a uma breve paragem na mobilização e remoção da bentazona, de ambos os lados, seguido de um aumento na mobilização e remoção, pelo lado do cátólito, no final do ensaio.

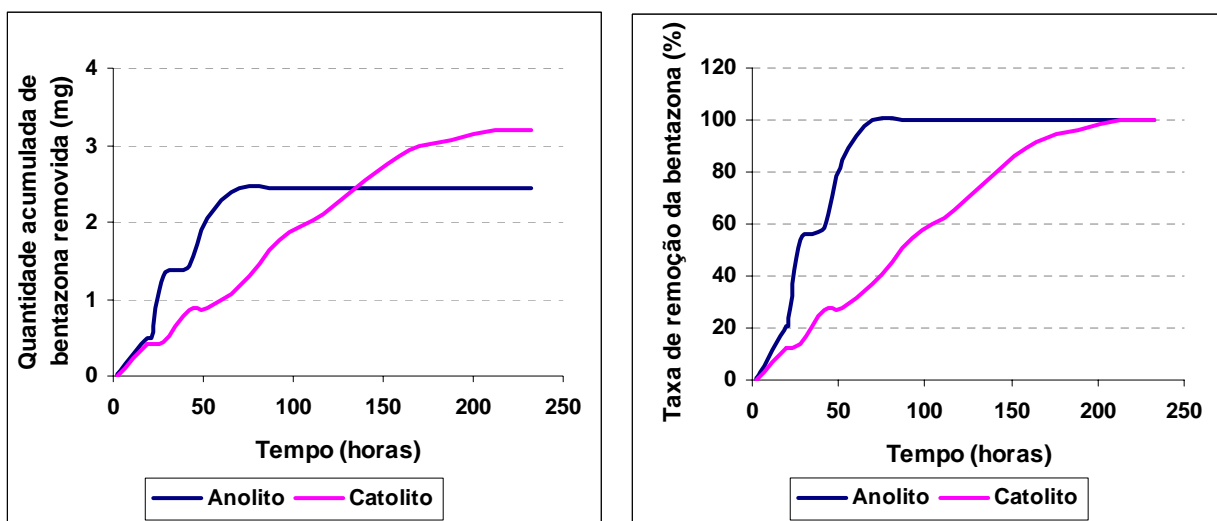


Figura 10.7 Quantidade acumulada de bentazona removida no ensaio B4, ao longo do tempo

No ensaio B4, o equilíbrio foi atingido às 70h de ensaio, para o anólito, e às 213h para o cátólito, atingindo uma remoção de 100%, relativamente à quantidade de bentazona extraída no anólito e cátólito, durante o tempo de ensaio.

A bentazona removida para o cátodo e para o ânodo não segue a tendência do fluxo electroosmótico. Nomeadamente, o ensaio que registou maior volume acumulado de anólito e electrólito foi o B2 (maior duração do ensaio), no entanto foi o 2º ensaio em que foi removida mais bentazona para o lado do anólito e do católito.

Conclui-se que a bentazona que é mobilizada para o lado do anólito, atinge o equilíbrio nas primeiras 70h de ensaio, obtendo-se taxas de remoção (relativamente à quantidade total de bentazona removida pelo anólito e católito no final do ensaio) na ordem dos 90%. A bentazona mobilizada para o lado do católito demora um tempo superior a atingir este equilíbrio (aproximadamente 150h). Em futuros ensaios estes dados devem ser analisados devido aos custos inerentes ao processo e ao material utilizado.

É ainda possível verificar que a aplicação de uma intensidade de corrente mais baixa (10 mA) faz com que se verifique uma maior remoção para o lado do católito, e voltagens mais elevadas (20 mg), para o lado do anólito.

10.3 Bentazona retida no final dos ensaios

No final do ensaio, determinou-se a bentazona retida no solo. Na Figura 10.8 apresentam-se as quantidades de bentazona obtidas na fatia junto ao compartimento do ânodo (referenciada como fatia 5, na Figura 9.8), na fatia central (somatório da bentazona obtidas nas fatias 2, 3 e 4, referenciadas na Figura 9.8), e na fatia junto ao compartimento do cátodo (referenciada como fatia 1, na Figura 9.8).

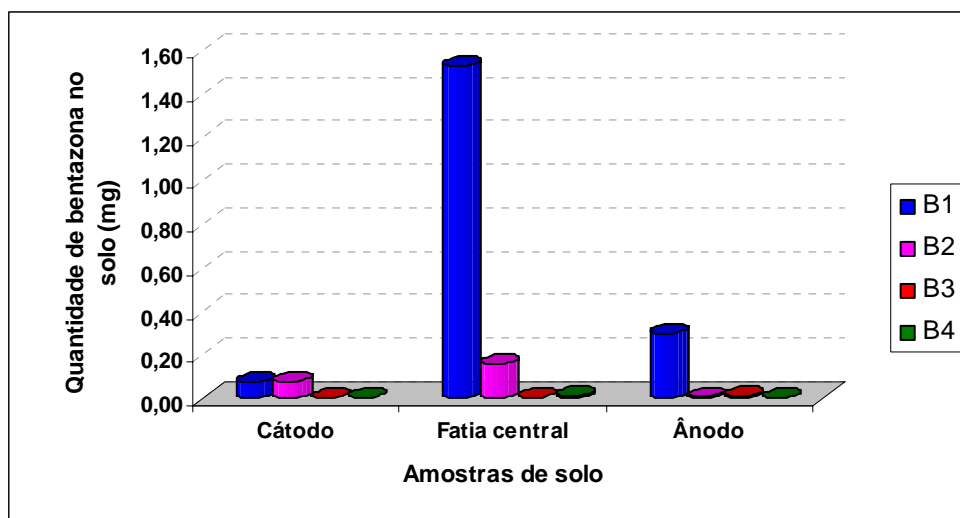


Figura 10.8 Quantidade de bentazona restante no solo, no final dos ensaios: fatia 1 (cátodo) – junto ao compartimento do cátodo; fatia central – somatório das fatias 2, 3 e 4 referenciadas na Figura 9.8; fatia 5 (ânodo) - junto ao compartimento do ânodo.

Maior detalhe da bentazona retida no solo, relativamente às fatias amostradas, encontra-se no Anexo III.

No ensaio B1, uma elevada quantidade de bentazona ficou retida no solo (1,90 mg), comparativamente aos outros 3 ensaios (B2, B3 e B4). Da bentazona retida, a maior quantidade ficou na fatia central (1,53 mg), seguida da fatia junto ao ânodo (0,30 mg) e da fatia junto ao cátodo (0,07 mg).

No ensaio B2, uma maior quantidade de bentazona foi também encontrada na fatia central do solo (0,16 mg), no ensaio B2, seguida da fatia junto ao cátodo (0,08 mg) e ao ânodo (0,01 mg).

Estes dois ensaios contrariam as tendências da bentazona em sair para o lado do católito e do anólito nos ensaios B1 e B2, respectivamente. No ensaio B1 foi determinada uma maior quantidade de bentazona na fatia junto ao ânodo, apesar da bentazona ter sido removida em maior quantidade para o lado do católito. No ensaio B2 a bentazona foi removida em maior quantidade para o lado do anólito, apesar de se encontrar em maior quantidade na fatia de solo junto do cátodo. Este comportamento pode ter ocorrido devido a alterações da carga da bentazona, levando a uma possível reversão da polaridade e a iniciar-se um fluxo

electrosmótico inverso, o que não pode ser comprovado pois o pH do solo não foi controlado.

No ensaio B3 foi obtida uma maior quantidade de bentazona na fatia de solo junto ao ânodo (0,009 mg), acompanhando a tendência da bentazona em sair mais para o lado do anólito. No último ensaio, B4, obteve-se uma maior quantidade de bentazona na fatia central de solo (0,012 mg), seguida da fatia junto ao cátodo (0,004 mg) o que acompanha a tendência da bentazona sair em maior quantidade para o lado do católito.

As quantidades de bentazona retida nas membranas passivas, no fim de cada ensaio encontram-se apresentadas no Quadro 10.2.

Quadro 10.2 Quantidade de bentazona (mg) existente nas membranas passivas no fim dos ensaios.

Membranas passivas	Ensaio B1 (mg)	Ensaio B2 (mg)	Ensaio B3 (mg)	Ensaio B4 (mg)
Lado do cátodo	0,01	n.d.	n.d.	0,03
Lado do ânodo	0,01	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – não detectado

10.4 Balanço de massas

Nas Figuras 10.9 a 10.12 encontram-se os gráficos representativos da bentazona contabilizada no ensaio (removida pelo lado do anólito ou do católito, retida nas membranas passivas e retida no solo) e da bentazona não contabilizada, ou decaimento, ao longo dos ensaios.

O ensaio B1 foi o que apresentou um maior decaimento (72,19% da bentazona que entrou efectivamente na célula electrocinética), seguido do ensaio B4 (71,72%), do ensaio B3 (62,46%) e, por último, o ensaio B2 (38,52%).

Aproximadamente 28% da bentazona foi contabilizada, isto é, 14% foi removida pelo lado do católito, 6% pelo lado do anólito, 0,05% ficou retida nas membranas passivas e 8% ficou retido no solo.

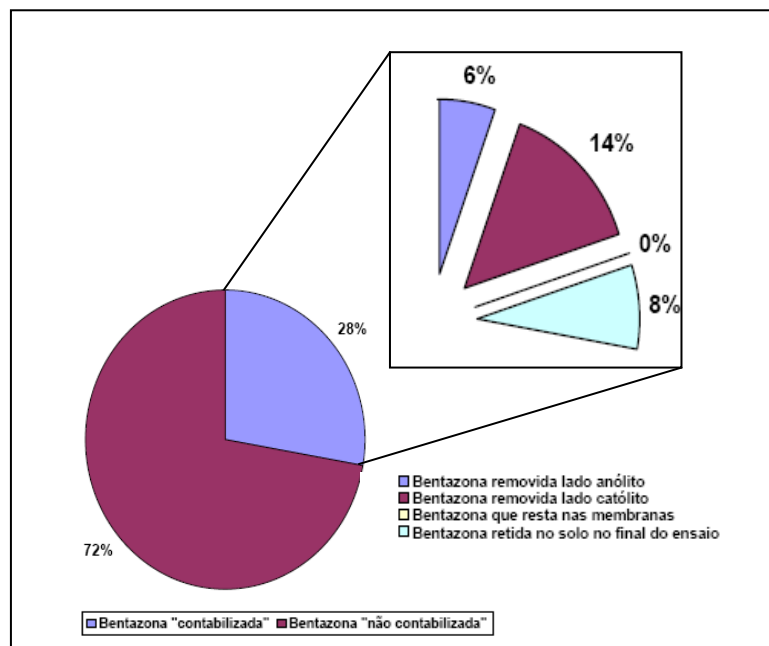


Figura 10.9 Balanço de massas para o ensaio B1

No ensaio B2 (Figura 10.10) foi possível fechar o balanço a 61%. Destes 61% de bentazona contabilizada, 35 e 25% saiu para o lado do ânólito e do católito respectivamente, nenhuma bentazona ficou retida nas membranas passivas e apenas 2% ficou retida no solo.

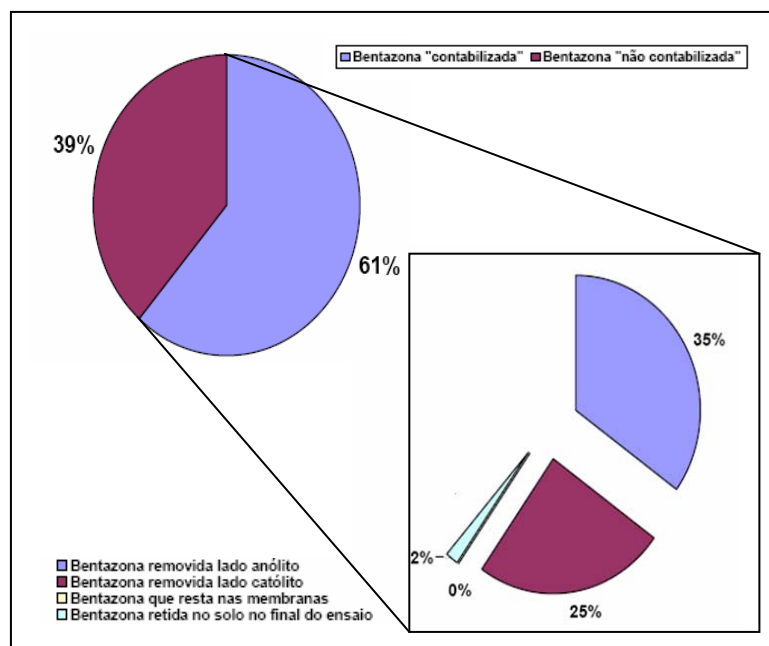


Figura 10.10 Balanço de massas para o ensaio B2

No ensaio B3 (Figura 10.11) foi contabilizada cerca de 38% da bentazona introduzida na célula. Aproximadamente 35 e 2% saíram para o lado do anólito e do católito, respectivamente, nenhuma bentazona ficou retida nas membranas passivas e apenas 0,15% ficaram retidos no solo.

Na Figura 10.12 (ensaio B4) visualiza-se que apenas 28% da bentazona foi contabilizada, 16% para o lado do católito e 12% para o lado do anólito. Nas membranas passivas ficou retida 0,13% da bentazona e no solo final 0,1%.

Como foi referenciado no sub-capítulo 9.2, o decaimento pode ter-se devido a fenómenos de degradação electroquímica, que se tenham registado nos compartimentos dos electrólitos, à oxidação, volatilização (pouco provável tendo em conta que a bentazona é um composto pouco volátil) ou fotodegradação tendo em atenção o facto dos ensaios terem decorrido em condições de exposição à radiação solar. A ocorrência destes fenómenos não foi objecto de estudo deste trabalho.

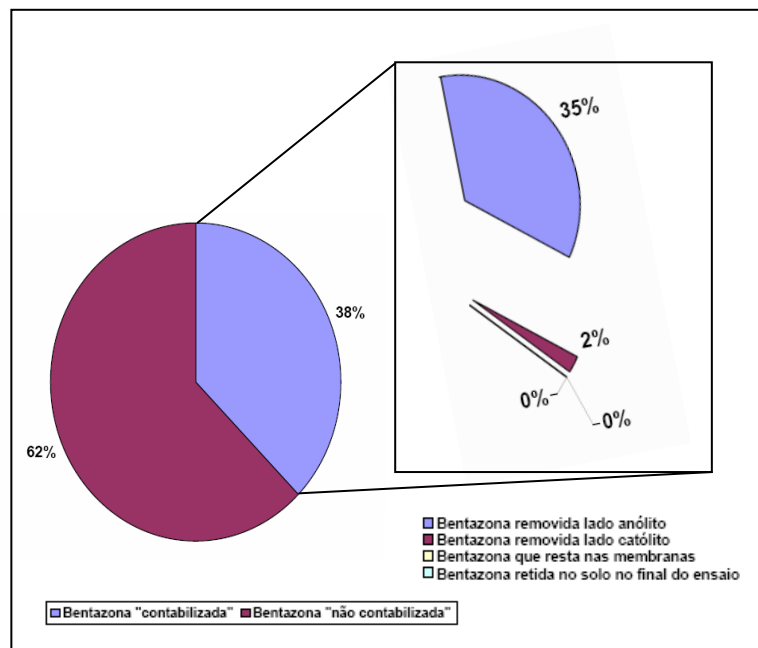


Figura 10.11 Balanço de massas para o ensaio B3

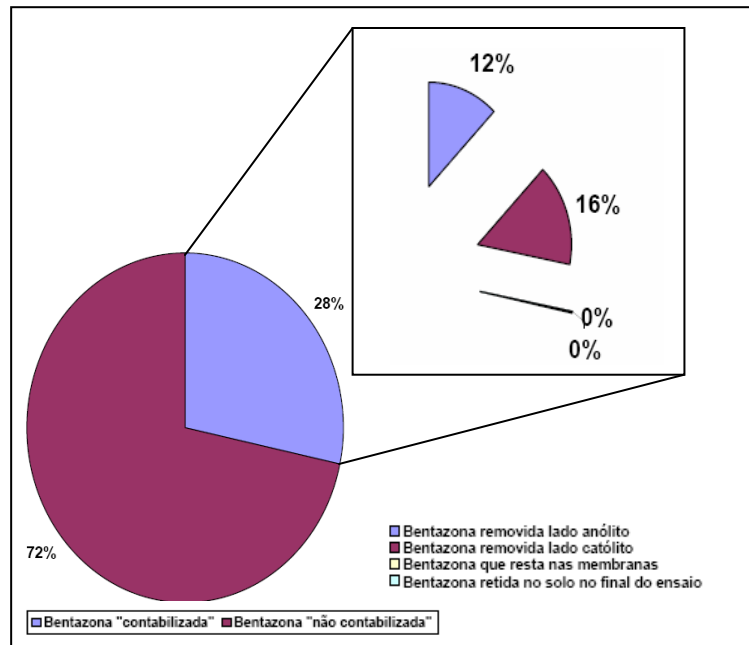


Figura 10.12 Balanço de massas para o ensaio B4

Na Figura 10.13 apresenta-se uma comparação entre a quantidade de bentazona (mg) que foi inserida na célula electrocinética, no início dos ensaios, e a quantidade (mg) que ficou retida no solo, no final. O processo levou a uma diminuição acentuada da bentazona existente no solo. As taxas de remoção calculadas são superiores a 90%, o que demonstra a eficácia do processo. A remoção calculada contabiliza não só o processo electrocinético, mas também o decaimento mencionado anteriormente.

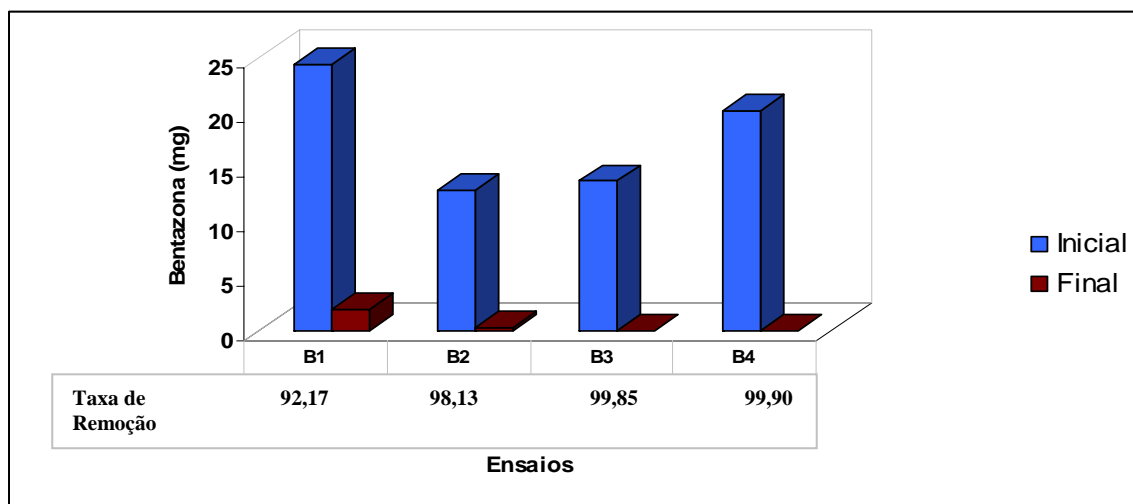


Figura 10.13 Quantidade de bentazona (mg) presente no solo, no início e no final dos ensaios electrocinéticos, e taxa de remoção obtida (%)

Para obter explicações que possam justificar o comportamento da bentazona durante os ensaios foram cruzados diversos dados, obtendo-se uma boa correlação entre o rácio da bentazona não contabilizada vs. a bentazona contabilizada, e a média dos valores de pH obtidos para cada ensaio (Figura 10.14).

Foram estimadas duas linhas de tendência, uma linear e outra logarítmica, obtendo-se correlações de 76% e 87% respectivamente.

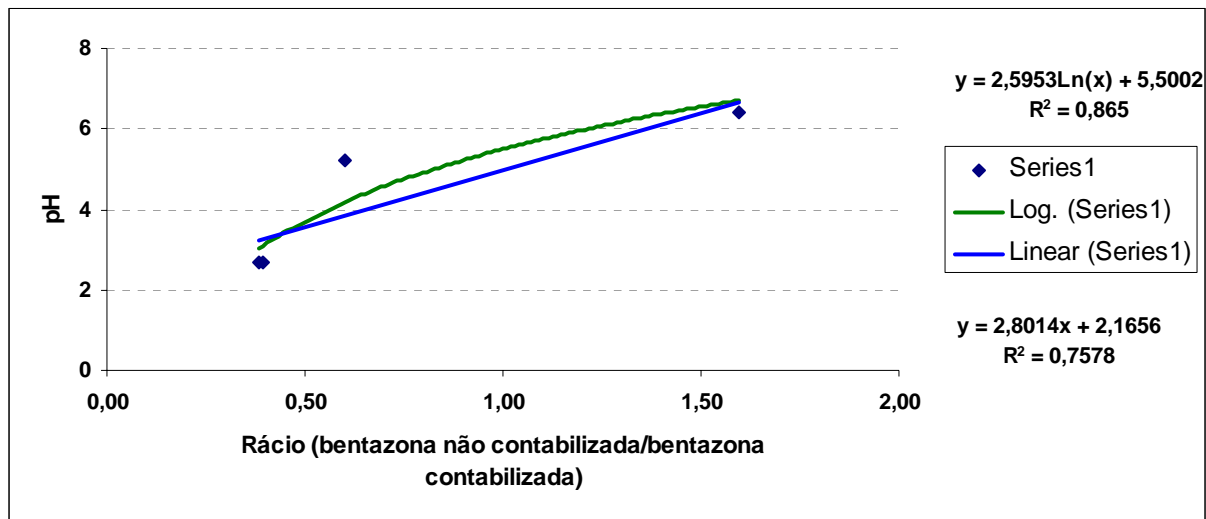


Figura 10.14 Correlação entre o rácio bentazona contabilizada/bentazona não contabilizada e as médias dos pH's nos ensaios

Segundo os critérios recomendados por Cohen e Holliday, para avaliação do grau de correlação, estes são fortes.

É interessante (mas não conclusivo) verificar que o facto de não se conseguir fechar o balanço de massas, parece ter a ver com o diferencial de pH envolvido. Quanto maior o diferencial médio de pH existente entre os dois compartimentos, menos conseguimos fechar o balanço.

11. Conclusões e desenvolvimentos futuros

A avaliação e remediação de locais contaminados é uma área ambiental emergente, visto que muitos locais contaminados representam um risco para os ecossistemas e populações humanas. O número de planos de remediação tem vindo a crescer, salientando-se a importância e a necessidade de se desenvolverem técnicas de remediação que obtenham bons resultados em termos de custo-eficácia ambiental.

A cultura do arroz é uma actividade que leva à contaminação de solos e águas subterrâneas, especialmente devido aos pesticidas a que recorre, entre eles a bentazona. Este herbicida, de estrutura molecular complexa, ainda pouco estudado, não tem sido passível de ser atacado por microorganismos presentes no solo, o que aponta no sentido da dificuldade de este poder ser tratado por métodos biológicos.

O processo electrocinético é uma técnica de remediação de solos, que tem vindo a revelar boas eficiências na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Neste trabalho estudou-se o comportamento da bentazona num solo de arrozal, quando submetido à acção dum campo eléctrico. Os resultados mostraram que o campo eléctrico conseguiu mobilizar a bentazona presente no solo, para os compartimentos dos eléctrodos, e que este herbicida sofria um decaimento grande quando submetido ao processo electrocinético, atingindo-se elevadas eficiências de remoção (> 92%). Os resultados obtidos indiciam uma potencial relação do diferencial de pH existente entre os compartimentos dos eléctrodos com o decaimento da bentazona.

Os resultados obtidos, apesar de promissores, apontam no entanto para a necessidade de se desenvolverem estudos complementares, que permitam identificar e caracterizar outras causas do decaimento da bentazona no sistema, (ex: oxidação electroquímica). O estudo de outros fenómenos, para além da monitorização da mobilização da bentazona existentes no sistema, permitirá uma melhor compreensão e contabilização das taxas de remoção da bentazona pelo processo electrocinético e, conseqüentemente, a sua optimização.

12. Bibliografia

- Abernathy, J. R.; Wax, L. M. 1973. Bentazon mobility and absorption in twelve Illinois soils. *Weed Sci.* **21**: 224–227.
- Acar, Y. B.; Alshawabkeh, A. N. 1993. Principles of Electrokinetic Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13): 2638-2647.
- Acar, Y. B.; Alshawabkeh, A. N. 1996. Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite. *J. Geotech. Eng., ASCE*, **122**(3): 173-185.
- Alshawabkeh, A. N.; Acar, Y. B. 1996. Electrokinetic remediation. II: Theoretical model. *J. Geotech. Eng., ASCE*, **122**(3): 186-197.
- Ania, C.O.; Béguin, F. 2007. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions, *Water Res.*, **41**: 3372-3380.
- Barceló, D.; Santos, T.C.R.; Rocha, J.C. 2000. Determination of rice herbicides, their transformation products and chloric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, **879**: 3-12.
- Barriuso, E.; Calvet, R. 1992. Soil type and herbicide adsorption. *Int. J. Environ. An. Ch.* **46**: 117-128.
- Blum, W. E. 2005. Functions of soil society and the environment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **4**(3): 75-79.
- Boivin, A.; Cherrier, R.; Perrin-Ganier, C.; Schiavon, M. 2004. Time effect of bentazone sorption and degradation in soil. *Pest. Manag. Sci.*, **60**: 809-814.
- Boivin A.; Cherrier R.; Schiavon M. 2005. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere* **61**: 668–676.
- Botelho da Costa, J.V. 1995. *Caracterização e Constituição do Solo*. 5ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 527 pp.

- Bremner, J. M.; Mulvaney, C. S. 1982. Total nitrogen. In: *Methods of Soil Analysis. 2. Chemical and Microbiological Properties* (eds. A. L. Page et al.). American Society of Agronomy Inc., Madison, pp. 595-624.
- Buchholz, C. 2007. *Chromatography method and sample preparation for the analysis of pesticides*. Diploma Thesis, Hochschule Magdeburg-Stendal (FH), Institut Chemie/Pharmatechnik, Vertiefungsrichtung Analytische Chemie, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 88 pp.
- Calamari, D.; Vighi, M. 1990. Quantitative Structure Activity Relationships in Ecotoxicology: Value and Limitations. *Chemosphere*, **40**(8): 875-883.
- Calha, I.M.; Osuna M.D.; De Prado, R.; Moreira, I.; Rocha, F. 2004. Bensulfuron-methyl resistance in Portuguese rice paddy fields. In: *Proceedings of the conference Challenges and Opportunities for Sustainable Rice-Based Production Systems*, 13-15 September, Torino, Italy, 7 pp.
- Castilho, M. C.; Ramos, F.; Silveira, M. I. N. 1995. Extração em fase sólida (EFS): Tipos de enchimento; *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **59**: 38-45.
- Cazes, J. 2004. *Encyclopedia of Chromatography* (eds. J. Cazes). 2nd edition, Marcel Decker, New York, USA, 1928 pp.
- Cerejeira, M. J. 1993. *Estudo da Distribuição e Destino Final dos Pesticidas no Ambiente numa Abordagem Integrada. Caso da Atrazina na Zona Agrária da Chamusca*. Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Agronomia da Universidade Dissertação de Doutoramento, Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, pp. 1-45
- Christensen, I. V.; Pedersen, A. J.; Ottosen, L. M.; Ribeiro, A. B. 2006. Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in a 2 m³ pilot plant. *Sci. Total Environ.*, **364**(1-3): 45-54.
- Cienfuegos, F. 2005. *Estatística Aplicada ao Laboratório*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 200 pp.
- COM(2002)179. 2002. Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões. *Para uma*

estratégia temática de protecção do solo. Comissão das Comunidades Europeias, Bruxelas, 35 pp.

COM(2006)231. 2006. Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões. *Estratégia temática de Protecção do Solo*. Comissão das Comunidades Europeias, Bruxelas, 12 pp.

COM(2006)232. 2006. Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho que estabelece um quadro para a protecção do solo e altera a Directiva 2004/35/CE. Comissão das Comunidades Europeias, Bruxelas, 30 pp.

Dousset, S. ; Babut, M. ; Andreux, F. ; Schiavon, M. 2004. Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *J Environ. Qual.* **33**: 294-301.

EPA. 2004. *Reregistration Eligibility Decision: bentazon*. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs and reregistration division, USA, pp. 1-55

Eurostat - Dados relativos aos anos de 1995 a 2006: <http://faostat.fao.org>

FAO – Food and Agriculture Organization (acedido em Dezembro de 2007): <http://www.fao.org>

Faostat - Dados relativos aos anos de 1995 a 2006: <http://www.eurostat.com>

Ferreira, C.; Jensen, P.; Ottosen, L. M.; Ribeiro, A. B. 2005. Effect of Major Constituents of MSW Fly Ash During Electrodialytic Remediation of Heavy Metals, *Separ. Sci. Technol.*, **40**: 2007–2019.

Fifield, F. W.; Kealey, D. 2000. *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. 5th Edition, Blackwell Science Ltd., 576 pp.

Fontanals N.; Marcé R.M.; Borrull F. 2004; Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent. *J. Chromatogr. A*, **1030**; 63–68

FOOTPRINT Pesticide Properties database; acedido em 28.03.2007 www.herts.ac.uk/aeru/footprint

Gan, J. Y.; Koskinen, W. C. 1998. Pesticide Fate and Behavior in Soil at Elevated Concentrations. In: *Pesticide Remediation in Soils and Water* (eds. P. C.

- Kearney e Terry Roberts). Wiley Series in Agrochemicals and Plant Protection, John Wiley & Sons, pp. 59 - 84.
- Gomes, M. P.; Silva, A. A. 1962. Um novo diagrama triangular para a determinação básica da textura do solo. *Estação Agronómica*, **3**(1): 1-9.
- Gomes, H. 2000. *Estudo da remoção de herbicidas de solos contaminados pelo processo electrodialítico: caso da atrazina*. Relatório de estágio, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova, Monte de Caparica, 71 pp.
- Hamaker, J.W.; Thompson, J.M. 1972. *Adsorption*. Marcel Dekker, New York, pp. 49-143.
- Hansen, H. K.; Rojo, A.; Ottosen, L. M. 2005. Electrodialytic remediation of copper mine tailings, *J. Hazard. Mater.*, **B117**: 179–183.
- Hansen, H. K.; Rojo, A.; Ottosen, L. M.; Ribeiro, A. B. 2008. Electrodialytic remediation of suspended mine tailings. *J. Environ. Sci. Heal. – Part A*, **43**(8): (aceite para publicação).
- Harris, D. 1999. *Quantitative Chemical Analysis*. 5th Edition, W.H. Freeman & Company; New York, 928 pp.
- Harvey, D. 1999. *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill Science, pp. 564-580.
- Hennion, M. C. 1999. MC Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, **856**(1-2): 3–54.
- IRRI – International Rice Research Institute (acedido em Fevereiro de 2008): <http://www.irri.org>
- IUSS. 2006. Relatórios apresentados no 18th World Congress of Soil Science, International Union of Soil Sciences, 9 e 14 de Julho de 2006, Philadelphia, USA.
- Kearney, P. C.; Wauchope, R. D. 1998. Disposal Options Based on Properties of Pesticides in Soil and Water. In: *Pesticide Remediation in Soils and Water* (eds. P. C. Kearney e Terry Roberts). Wiley Series in Agrochemicals and Plant Protection. John Wiley & Sons, USA, pp. 35 - 58.

- Keith H.L. 1996. *Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods Compilation of EPA's sampling and analysis methods*. 2nd Edition, Lewis Publishers, USA, 1692 pp.
- Kromidas, S. 2000. *Practical Problem Solving in HPLC*. Wiley-VCH, Weinheim, pp.13-14.
- Li, K., Liu, W., Xu, D., Lee, S. 2003. Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils. *J. Agric. Food Chem.*, **51**:5362-5366
- Marks, R. E.; Acar, Y. B.; Gale, R. J. 1994. In situ remediation of contaminated soils containing hazardous mixed wastes by bio-electrokinetic remediation and other competitive technologies. In: *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*. D. L. Wise & D. J. Trantolo (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 405-436.
- Mateus, E. 2007. Comunicação pessoal.
- Mckay, D; Shiu, W.Y. 1981. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environment interest. *J. Phys. Chem. Data*, **10**: 1175-1199.
- Mehlich, A. 1953. Rapid determination of cation and anion exchange properties and pH of soils. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **36**:445-457.
- Ministério da Agricultura (acedido em Janeiro de 2008): <http://projovem.drapc.min-agricultura.pt/base/documentos/arroz.htm>
- Mitchell, J.K. 1993. *Fundamentals of Soil Behavior*. 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 436 pp.
- Nguyen, N.V.; Ferrero, A., 2004. Meeting the Challenges of Global Rice Production. In: *Proceedings of the conference Challenges and Opportunities for Sustainable Rice-Based Production Systems*. 13-15 September, Torino, Italy, 14 pp.
- Nogueira, J. 2004. Novas perspectivas na preparação de amostras para análise cromatográfica. *Química*, **95**: 69-77.
- Nunes, O. 2007. *Relatório do projecto POCI/AMB/59836/2004*. Porto, 57pp.
- Nystroem, G.M.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. 2005. Electrodialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from harbour sediment – The influence of changing experimental conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **39**: 2906–2911.

- Ottosen, L. M.; Hansen, H. K. 1992. *Electrokinetic cleaning of heavy metals polluted soil*. Internal Report, Fysisk-Kemisk Institut for Geologi og Geoteknik, Technical University of Denmark, Denmark, 9 pp.
- Ottosen, L. M. 1995. *Electrokinetic Remediation – Application to soils polluted from wood preservation*. Ph.D. Thesis, Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Dinamarca, 217 pp.
- Ottosen, L. M.; Hansen, H. K.; Laursen, S.; Villumsen, A. 1997. Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 1711-1715.
- Ottosen, L. M.; Kristensen, I. V.; Pedersen, A. J.; Hansen, H. K.; Villumsen, A.; Ribeiro, A. B. 2003. Electrodialytic removal of heavy metals from different solid waste products. *Separ. Sci. Technol.*, **38**(6): 1269-1289.
- Ottosen, L. M.; Lima, A. T.; Pedersen, A. J.; Ribeiro, A. B. 2006. Electrodialytic extraction of Cu, Pb and Cl from municipal solid waste incineration fly ash suspended in water. *J. Chem. Technol. Biot.*, **81**: 553–559.
- Ottosen, L. M.; Pedersen, A. J.; Hansen, H. K.; Ribeiro, A. B. 2007. Screening the possibility for removing cadmium and other heavy metals from wastewater sludge and bio-ashes by an electrodialytic method. *Electrochim. Acta*, **52**: 3420-3426.
- Pamukcu, S.; Wittle J. K. 1994. Electrokinetically Enhanced In Situ Soil Decontamination. In: *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils* (Eds. Donald L. Wise e Debra J. Trantolo). Marcel Dekker, Inc. New York, pp. 245 – 298.
- Phenomenex (acedido a Novembro de 2007): <http://www.phenomenex.com>
- Pedersen, A. J.; Ottosen, L. M.; Villumsen, A. 2003. Electrodialytic removal of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash, *J. Hazard. Mater.*, **B100**: 65-78.
- Pereira, A. R. 2006. *Validação de um método de ensaio para análise de Paraquato e Diquato em águas por SPE-HPLC-DAD*. Relatório de estágio da Licenciatura em Química Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Lisboa, 129 pp.

- Pike, D. (s. d.). *Reducing Herbicide Movement to Surface and Groundwater*. Department of Crop Sciences. University of Illinois. Extension: <http://ext.agn.uiuc.edu/extension/wsp.htm>
- Pike, D. 2000. Environmental Toxicities and Properties of Common Herbicides. In: *2000 Illinois Agricultural Pest Management Handbook*. Department of Crop Sciences. University of Illinois. USA, pp. 317-335
- Poole, C. F.; Schuette S. A. 1984. *Contemporary Practice of Chromatography*. Elsevier, Amsterdam; pp. 584.
- Portugal, F. C. 2004. *Validação de um método de ensaio para análise de pesticidas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa utilizando como método de preparação da amostra a extracção de fase sólida*. Relatório de estágio da Licenciatura em Química Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 140 pp.
- Probstein, R. F.; Hicks, R. E. 1993. Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. *Science*, **260**: 498 – 503.
- Queiroz, S. 2001. Métodos de extracção e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica, *Química Nova*, **24**(1): 68-76.
- Radcliffe's IPM World Textbook (acedido de Junho a Dezembro de 2007): <http://www.ipmworld.unm.edu/chapters/whitacreherb.htm>
- Reddy, K.R., Saichek, R.E. 2003. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere* **51**; 273-287.
- Réffega, A.A.G. 1998. *Acerca da evolução do conceito de solo* (Revisto), Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, pp. 2-21.
- Rhoades, J. D. 1982. Soluble salts. In: *Methods of Soil Analysis*, Part 2, Chemical and Microbiological Properties. A. L. Page (Ed.), Agronomy Monograph N.º. 9, American Society of Agronomy Publisher, Madison, Wisconsin, USA, 2nd edition, pp. 167-179.
- Ribeiro, A. B. 1992. *Contribuição para o estudo da contaminação de solos por metais pesados. Caso do cobre num Regossolo psamítico*. Dissertação de

- Mestrado em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, pp. 46-55.
- Ribeiro, A. B. 1998. *Use of electro-dialytic remediation technique for removal of selected heavy metals and metalloids from soils*. Ph. D. Thesis, Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Dinamarca, ISBN 87-986871-0-7, 320 pp.
- Ribeiro, A. B.; Réffega, A. J. M.; Vieira e Silva, A.; Villumsen; Bech-Nielsen G. 1999. O Processo Electro-dialítico na Remediação de Solos Contaminados por Metais Pesados. Comunicação apresentada na 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente realizada de 20 a 22 de Outubro em Lisboa.
- Ribeiro, A. B.; Mateus, E. P.; Ottosen, L. M.; Bech-Nielsen, G. 2000. Electro-dialytic removal of Cu, Cr and As from chromated copper arsenate-treated timber waste. *Environ. Sci. Technol.*, **34**(5): 784-788.
- Ribeiro, A. B.; Rodríguez-Maroto, J. M.; Mateus, E. P.; Gomes, H. 2005. Removal of organic contaminants from soils by an electrokinetic process: the case of atrazine. Experimental and modeling. *Chemosphere*, **59**(9): 1229-1239.
- Ribeiro, A. B.; Rodríguez-Maroto, J. M. 2006. Electroremediation of heavy metal-contaminated soils. Processes and applications. Cap. 18 *In*: M.N.V. Prasad, K.S. Sajwan, Ravi Naidu (Eds.), *Trace elements in the environment: Biogeochemistry, Biotechnology and Bioremediation*, Taylor & Francis, CRC Press, Florida, USA, ISBN 1-56670-685-8, pp. 341-368.
- Ribeiro, A. B.; Rodríguez-Maroto, J. M.; Mateus, E. P.; Velizarova, E.; Ottosen, L. M. 2007. Modeling of electro-dialytic and dialytic removal of Cr, Cu and As from CCA-treated wood chips. *Chemosphere*, **66**(9): 1716-1726.
- Ricardo, R.P. 1969. *Génese e evolução dos solos*. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, pp. 1-54.
- Rocha, F. 1989. *Comportamento dos Resíduos de Atrazina em Solos Portugueses*. Dissertação de Doutoramento, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. XX pp.
- Seminário em HPLC: www.jascofrance.fr/pdf/hplc.pdf
- Silva, A. A. 1967. Determinação da textura do solo. *Pedologia, Oeiras* **2**:129-139.

- Silva, E.; Fialho, A.M.; Sá-Correia, I.; Burns, R.G.; Shaw, J. 2004a. Combined bioaugmentation and biostimulation to cleanup soil contaminated with high concentrations of atrazine. *Environ. Sci. Technol.* **38**: 632-637.
- Silva, E.; Batista, S.; Viana, P.; Antunes, P.; Serôdio, L.; Cardoso, A.T., Cerejeira, M.J. 2006. Pesticides and nitrates in groundwater from oriziculture areas of the 'Baixo Sado' region (Portugal). *Intern. J. Environ. An. Ch.* **86**:955-972.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch S. R. 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; 8th Edition; Thomson Brooks Cole, USA, 1168 pp.
- Somenath, M. 2003. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. Wiley Interscience, New Jersey, pp. 57-58.
- Souza, M. V., 2002. *Transporte eletrocinético de gasolina e óleo através de um solo residual gnáissico e borra de petróleo da bacia de campos*. Dissertação apresentada à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Civil. Rio de Janeiro, Brasil, 137 pp.
- Sposito, G. 1984. *Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA, 234 pp.
- Sposito, G. 1981. *The Thermodynamics of Soil Solution*. Oxford Clarendon Press, New York, USA 223 pp.
- Thorstensen, C.; Lode, O.; Eklo, O.M.; Christiansen, A. 2001. Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in reference soils from Norway. *J. Environ. Qual.* **30**:2046-2052.
- Wackett, L.P., Hershberger, C.D. 2001. *Biocatalysis and biodegradation: microbial transformations of organic compounds*. ASM Press, Washington D.C., USA, 228 pp.
- Ware, G. W.; Whitacre, D. M. 2004. *The Pesticide Book*. 6th edition. Meister Media Worldwide, Willoughby, Ohio, USA, 488 pp.
- Whatman: <http://www.whatman.com>

ANEXOS

Anexo I - Valores da voltagem e da corrente ao longo dos ensaios

Ensaio B1

Quadro I.1 Valores de voltagem e corrente no ensaio B1

Dia/Hora	Tempo de ensaio	Voltagem (V)	Corrente (mA)
20-3-07 3:15 PM	0:00:00	11,3	10
20-3-07 4:40 PM	1:25:00	11,1	10
20-3-07 5:06 PM	1:51:00	10,3	10
20-3-07 5:40 PM	2:25:00	10,3	10
20-3-07 6:00 PM	2:45:00	10,1	10
21-3-07 10:00 AM	18:45:00	9,9	10
21-3-07 12:00 PM	20:45:00	9,9	10
21-3-07 12:45 PM	21:30:00	9,9	10
21-3-07 3:15 PM	24:00:00	16,5	10
21-3-07 3:20 PM	24:05:00	16,5	10
21-3-07 3:37 PM	24:22:00	14,2	10
21-3-07 3:48 PM	24:33:00	12,8	10
21-3-07 3:56 PM	24:41:00	12,6	10
21-3-07 4:17 PM	25:02:00	12,5	10
21-3-07 6:20 PM	27:05:00	12,5	10
21-3-07 6:23 PM	27:08:00	12,5	10
21-3-07 6:38 PM	27:23:00	12,5	10
21-3-07 7:00 PM	27:45:00	12,3	10
22-3-07 12:40 PM	45:25:00	12,9	10
22-3-07 1:00 PM	45:45:00	16,7	10
22-3-07 1:37 PM	46:22:00	15,6	10
22-3-07 2:40 PM	47:25:00	14,9	10
23-3-07 9:59 AM	66:44:00	14,9	10
23-3-07 10:23 AM	67:08:00	15,8	10
23-3-07 2:00 PM	70:45:00	15,1	10
23-3-07 2:45 PM	71:30:00	14,8	10
23-3-07 6:15 PM	75:00:00	14,6	10
24-3-07 5:50 PM	98:35:00	16,5	10
24-3-07 6:20 PM	99:05:00	16,7	10
25-3-07 5:00 PM	121:45:00	16,9	10
25-3-07 5:13 PM	121:58:00	17,1	10
26-3-07 9:35 AM	138:20:00	19,5	10
26-3-07 11:45 AM	140:30:00	22,8	10
26-3-07 1:06 PM	141:51:00	20,8	10
26-3-07 1:43 PM	142:28:00	20,8	10
26-3-07 2:27 PM	143:12:00	20,8	10
26-3-07 4:44 PM	145:29:00	18,9	10
26-3-07 5:05 PM	145:50:00	19,7	10
26-3-07 5:57 PM	146:42:00	21,4	10
26-3-07 6:40 PM	147:25:00	23,8	10
26-3-07 7:00 PM	147:45:00	23,9	10
27-3-07 11:18 AM	164:03:00	21,3	10
27-3-07 12:23 PM	165:08:00	20,6	10
27-3-07 3:43 PM	168:28:00	19,8	10

Ensaio B2

Quadro I.2 Valores de voltagem e corrente no ensaio B2

Dia/Hora	Tempo de ensaio	Voltagem (V)	Corrente (mA)
24-4-07 7:20 PM	0:00:00	18.8	10
24-4-07 7:25 PM	0:05:00	19.3	10
24-4-07 7:50 PM	0:30:00	20.8	10
24-4-07 8:20 PM	1:00:00	21.7	10
25-4-07 12:55 PM	17:35:00	20.8	10
25-4-07 1:10 PM	17:50:00	20.9	10
26-4-07 8:45 AM	37:25:00	20.3	10
26-4-07 12:15 PM	40:55:00	18.4	10
26-4-07 12:23 PM	41:03:00	19.9	10
26-4-07 12:33 PM	41:13:00	20.7	10
26-4-07 12:50 PM	41:30:00	28.1	20
26-4-07 1:20 PM	42:00:00	28.8	20
26-4-07 2:10 PM	42:50:00	27.8	20
26-4-07 2:31 PM	43:11:00	27.8	20
26-4-07 3:18 PM	43:58:00	28.1	20
26-4-07 3:51 PM	44:31:00	28.5	20
26-4-07 4:41 PM	45:21:00	29.1	20
26-4-07 4:57 PM	45:37:00	28.6	20
26-4-07 5:35 PM	46:15:00	28.9	20
26-4-07 6:00 PM	46:40:00	29.2	20
27-4-07 1:50 PM	66:30:00	33.6	20
27-4-07 2:20 PM	67:00:00	33.4	20
27-4-07 2:30 PM	67:10:00	33.8	20
27-4-07 2:44 PM	67:24:00	33.9	20
27-4-07 3:39 PM	68:19:00	33.6	20
27-4-07 5:00 PM	69:40:00	33.8	20
27-4-07 5:29 PM	70:09:00	33.9	20
27-4-07 6:00 PM	70:40:00	33.1	20
28-4-07 12:00 PM	88:40:00	134.5	1
28-4-07 4:14 PM	92:54:00	30.1	20
28-4-07 4:28 PM	93:08:00	31.0	20
28-4-07 4:50 PM	93:30:00	31.4	20
28-4-07 5:00 PM	93:40:00	31.4	20
29-4-07 4:00 PM	116:40:00	25.0	20
29-4-07 4:30 PM	117:10:00	26.1	20
30-4-07 11:54 AM	136:34:00	27.2	20
30-4-07 12:23 PM	137:03:00	27.0	20
30-4-07 12:44 PM	137:24:00	26.9	20
30-4-07 1:14 PM	137:54:00	27.2	20
30-4-07 1:30 PM	138:10:00	27.0	20
30-4-07 2:29 PM	139:09:00	27.1	20
30-4-07 4:25 PM	141:05:00	27.3	20
30-4-07 5:30 PM	142:10:00	29.5	20
1-5-07 12:25 PM	161:05:00	25.5	20
1-5-07 1:15 PM	161:55:00	25.8	20

Quadro I.2 Valores de voltagem e corrente no ensaio B2 (cont.)

Dia/Hora	Tempo de ensaio	Voltagem (V)	Corrente (mA)
2-5-07 2:18 PM	186:58:00	25.6	20
2-5-07 2:50 PM	187:30:00	25.3	20
2-5-07 3:25 PM	188:05:00	26.0	20
3-5-07 12:54 PM	209:34:00	26.9	20
3-5-07 1:45 PM	210:25:00	26.6	20
3-5-07 2:48 PM	211:28:00	26.8	20
3-5-07 3:00 PM	211:40:00	25.3	20
3-5-07 3:05 PM	211:45:00	26.9	20
3-5-07 4:00 PM	212:40:00	26.3	20
4-5-07 2:10 PM	234:50:00	25.5	20
4-5-07 2:35 PM	235:15:00	26.3	20
4-5-07 2:50 PM	235:30:00	25.4	20
4-5-07 3:30 PM	236:10:00	24.9	20
4-5-07 3:40 PM	236:20:00	24.4	20
4-5-07 4:05 PM	236:45:00	25.3	20
5-5-07 12:28 PM	257:08:00	24.7	20
5-5-07 12:52 PM	257:32:00	24.7	20
6-5-07 9:55 AM	278:35:00	24.3	20
6-5-07 10:07 AM	278:47:00	24.9	20
7-5-07 9:00 AM	301:40:00	22.8	20
7-5-07 11:50 AM	304:30:00	23.3	20
7-5-07 1:00 PM	305:40:00	24.2	20
7-5-07 3:42 PM	308:22:00	26.9	20
7-5-07 5:00 PM	309:40:00	27.4	20
8-5-07 10:15 AM	326:55:00	24.0	20
8-5-07 12:15 PM	328:55:00	22.7	20
8-5-07 3:45 PM	332:25:00	22.5	20
9-5-07 8:45 AM	349:25:00	22.5	20
9-5-07 11:20 AM	352:00:00	22.2	20
9-5-07 12:00 PM	352:40:00	22.8	20
9-5-07 4:30 PM	357:10:00	20.8	20
9-5-07 5:45 PM	358:25:00	20.6	20
9-5-07 6:20 PM	359:00:00	22.4	20
9-5-07 7:15 PM	359:55:00	21.4	20
10-5-07 8:50 AM	373:30:00	21.5	20
10-5-07 5:20 PM	382:00:00	21.2	20
11-5-07 8:40 AM	397:20:00	21.6	20
11-5-07 10:20 AM	399:00:00	21.6	20
11-5-07 10:50 AM	399:30:00	21.4	20
11-5-07 11:05 AM	399:45:00	21.5	20
11-5-07 12:00 PM	400:40:00	20.9	20
11-5-07 12:40 PM	401:20:00	21.1	20
11-5-07 2:50 PM	403:30:00	20.9	20
11-5-07 5:30 PM	406:10:00	20.8	20
11-5-07 6:25 PM	407:05:00	21.8	20
11-5-07 6:45 PM	407:25:00	20.7	20

Quadro I.2 Valores de voltagem e corrente no ensaio B2 (cont.)

Dia/Hora	Tempo de ensaio	Voltagem (V)	Corrente (mA)
13-5-07 11:55 AM	448:35:00	21.4	20
13-5-07 12:15 PM	448:55:00	22.3	20
14-5-07 12:00 PM	472:40:00	23.1	20
14-5-07 1:20 PM	474:00:00	22.5	20
14-5-07 2:35 PM	475:15:00	22.4	20
14-5-07 3:10 PM	475:50:00	22.1	20
14-5-07 3:30 PM	476:10:00	25.0	20
15-5-07 8:50 AM	493:30:00	23.6	20
15-5-07 12:00 PM	496:40:00	23.3	20
15-5-07 1:10 PM	497:50:00	28.0	20
15-5-07 4:00 PM	500:40:00	23.8	20
16-5-07 10:55 AM	519:35:00	22.7	20

Ensaio B3

Quadro I.3 Valores de voltagem e corrente no ensaio B3

Dia/Hora	Tempo de ensaio	Voltagem (V)	Corrente (mA)
7-6-07 5:00 PM	0:00:00	20	32,3
7-6-07 5:15 PM	0:15:00	20	33,5
7-6-07 5:35 PM	0:35:00	20	32,9
7-6-07 8:30 PM	3:30:00	20	26,2
7-6-07 9:30 PM	4:30:00	20	30
8-6-07 12:00 AM	7:00:00	20	28,7
8-6-07 1:15 AM	8:15:00	20	28,3
8-6-07 8:15 AM	15:15:00	20	26,8
8-6-07 10:45 AM	17:45:00	20	25,8
8-6-07 3:00 PM	22:00:00	20	25,8
9-6-07 5:45 PM	48:45:00	20	27,1
9-6-07 6:00 PM	49:00:00	20	28
9-6-07 7:00 PM	50:00:00	20	28,4
9-6-07 7:17 PM	50:17:00	20	27,1
9-6-07 7:35 PM	50:35:00	20	26,2
9-6-07 8:15 PM	51:15:00	20	26,4
10-6-07 4:45 PM	71:45:00	20	27,3
10-6-07 5:15 PM	72:15:00	20	31,7
10-6-07 5:45 PM	72:45:00	20	31,6
10-6-07 6:25 PM	73:25:00	20	31,5
10-6-07 7:50 PM	74:50:00	20	31,2
11-6-07 8:30 AM	87:30:00	20	29,6
11-6-07 8:15 PM	99:15:00	20	29,6
11-6-07 8:45 PM	99:45:00	20	29,8
11-6-07 9:30 PM	100:30:00	20	29,6
11-6-07 9:45 PM	100:45:00	20	29,6
11-6-07 10:00 PM	101:00:00	20	29,5
12-6-07 10:35 AM	113:35:00	20	32,3
12-6-07 12:00 PM	115:00:00	20	31,7
13-6-07 2:25 PM	141:25:00	20	31,4

Ensaio B4

Quadro I.4 Valores de voltagem e corrente no ensaio B4

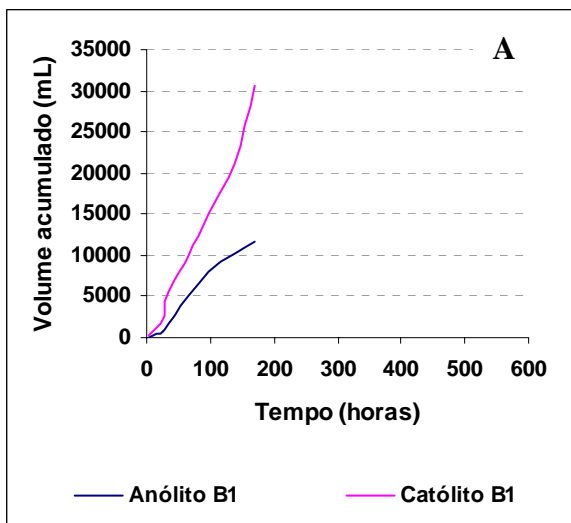
Dia/Hora	Tempo de ensaio	Voltagem (V)	Corrente (mA)
30-11-07 3:50 PM	0:00:00	10	10,1
30-11-07 4:05 PM	0:15:00	10	9,2
30-11-07 5:20 PM	1:30:00	10	9,3
30-11-07 6:16 PM	2:26:00	10	9,1
30-11-07 7:40 PM	3:50:00	10	8,9
1-12-07 11:00 AM	19:10:00	10	8,7
1-12-07 12:00 PM	20:10:00	10	8,8
1-12-07 12:30 PM	20:40:00	10	8,8
1-12-07 1:00 PM	21:10:00	10	8,7
1-12-07 8:00 PM	28:10:00	10	8,7
2-12-07 8:40 AM	40:50:00	10	9
2-12-07 9:00 AM	41:10:00	10	9,1
2-12-07 9:30 AM	41:40:00	10	9,1
2-12-07 10:00 AM	42:10:00	10	9,2
2-12-07 10:40 AM	42:50:00	10	9
2-12-07 7:00 PM	51:10:00	10	9,2
2-12-07 8:10 PM	52:20:00	10	9,4
2-12-07 8:45 PM	52:55:00	10	9,5
3-12-07 8:45 AM	64:55:00	10	9,5
3-12-07 10:30 AM	66:40:00	10	9,5
3-12-07 11:30 AM	67:40:00	10	9,5
3-12-07 1:35 PM	69:45:00	10	9,4
3-12-07 2:56 PM	71:06:00	10	10,2
3-12-07 3:40 PM	71:50:00	10	10,4
3-12-07 4:55 PM	73:05:00	10	10,4
4-12-07 8:45 AM	88:55:00	10	11
4-12-07 9:45 AM	89:55:00	10	10,9
4-12-07 12:20 PM	92:30:00	10	9,1
4-12-07 2:20 PM	94:30:00	10	11,6
4-12-07 2:30 PM	94:40:00	10	11,5
4-12-07 6:00 PM	98:10:00	10	9,2
5-12-07 8:45 AM	112:55:00	10	9
5-12-07 9:30 AM	113:40:00	10	9
5-12-07 11:35 AM	115:45:00	10	9
5-12-07 12:05 PM	116:15:00	10	9
5-12-07 12:20 PM	116:30:00	10	9
5-12-07 12:40 PM	116:50:00	10	9,1
5-12-07 3:15 PM	119:25:00	10	9,3
5-12-07 7:30 PM	123:40:00	10	9,4
6-12-07 8:45 AM	136:55:00	10	9,5
6-12-07 12:00 PM	140:10:00	10	9,6
6-12-07 1:30 PM	141:40:00	10	11,3
6-12-07 3:50 PM	144:00:00	10	9,5

Quadro I.4 Valores de voltagem e corrente no ensaio B4 (cont.)

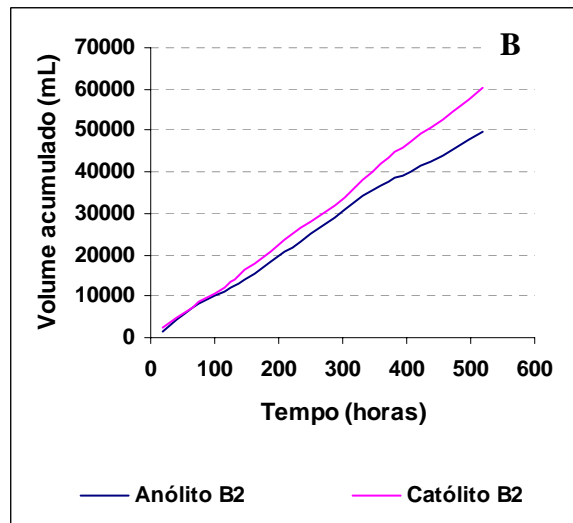
Dia/Hora	Tempo de ensaio	Voltagem (V)	Corrente (mA)
6-12-07 5:30 PM	145:40:00	10	11,8
7-12-07 11:50 AM	164:00:00	10	10,2
7-12-07 3:50 PM	168:00:00	10	9,6
7-12-07 4:20 PM	168:30:00	10	9,3
8-12-07 4:00 PM	192:10:00	10	9,2
8-12-07 4:30 PM	192:40:00	10	11,2
9-12-07 4:20 PM	216:30:00	10	10,4
9-12-07 4:40 PM	216:50:00	10	11,1
10-12-07 8:45 AM	232:55:00	10	11,4
10-12-07 12:30 PM	236:40:00	10	11,6

Anexo II – Volumes acumulados (ml) por ensaio

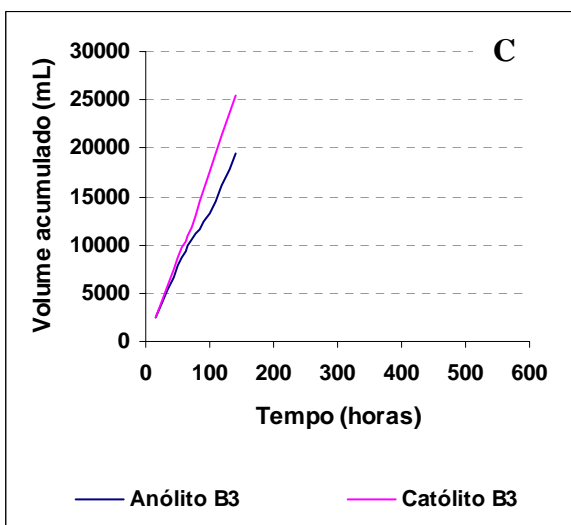
Ensaio B1



Ensaio B2



Ensaio B3



Ensaio B4

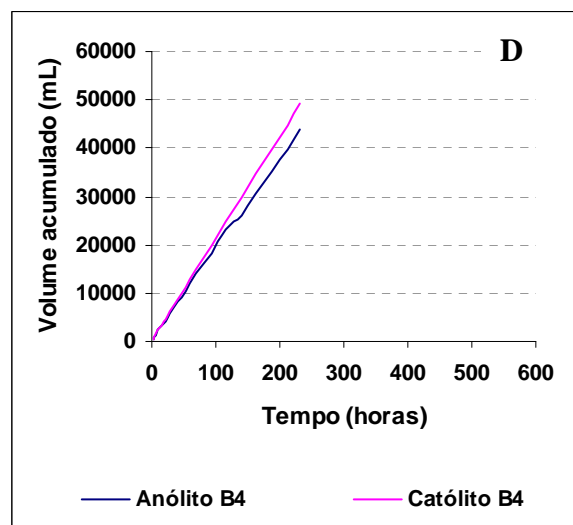
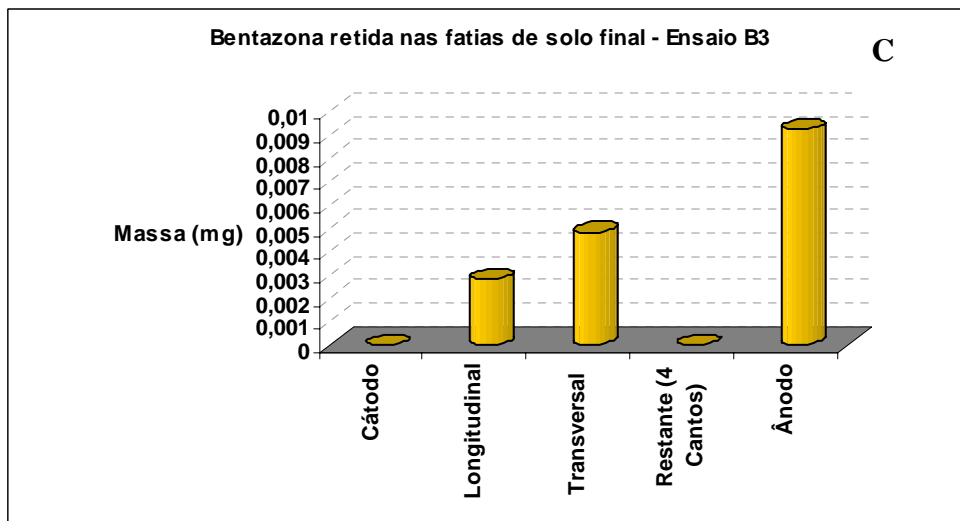
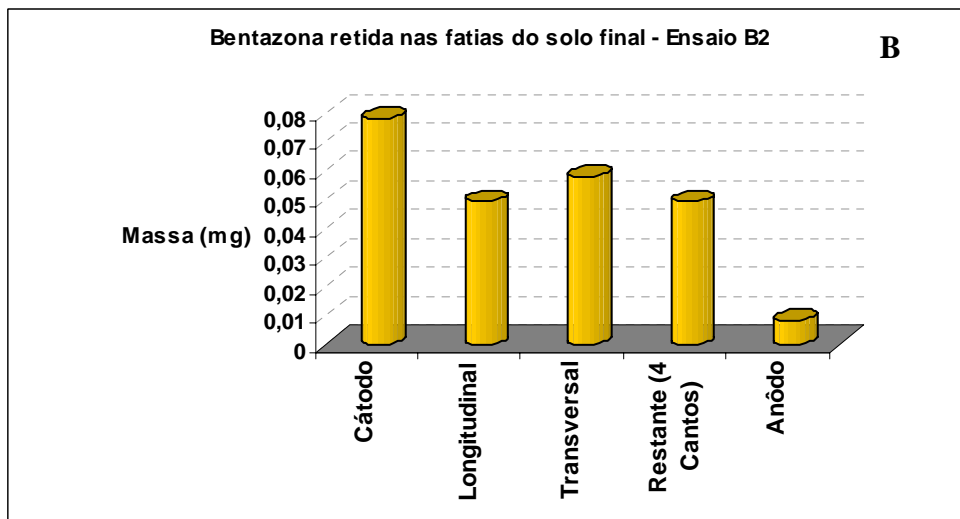
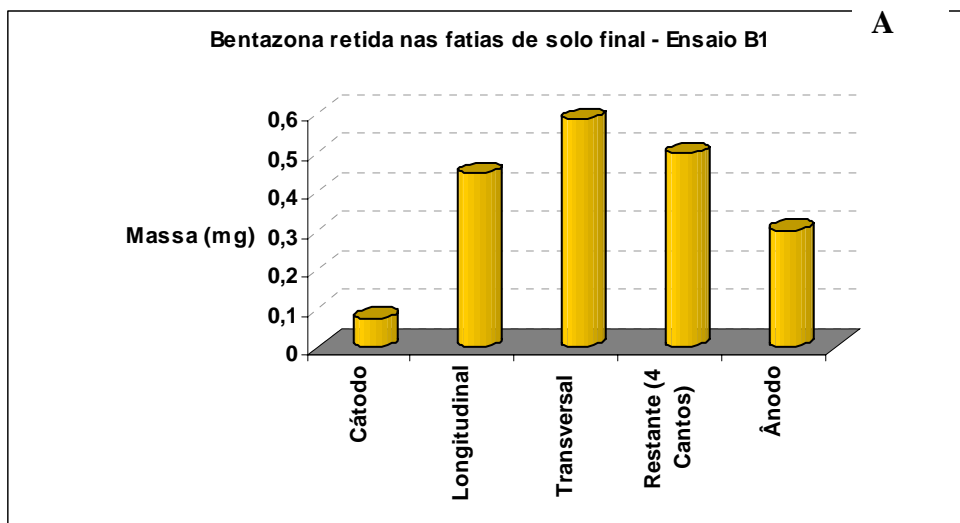


Figura II.1 Volumes acumulados (mL) por ensaio (A - Ensaio B1; B - Ensaio B2; C- Ensaio B3; D - Ensaio B4)

Anexo III – Bentazona retida nas fatias de solo final



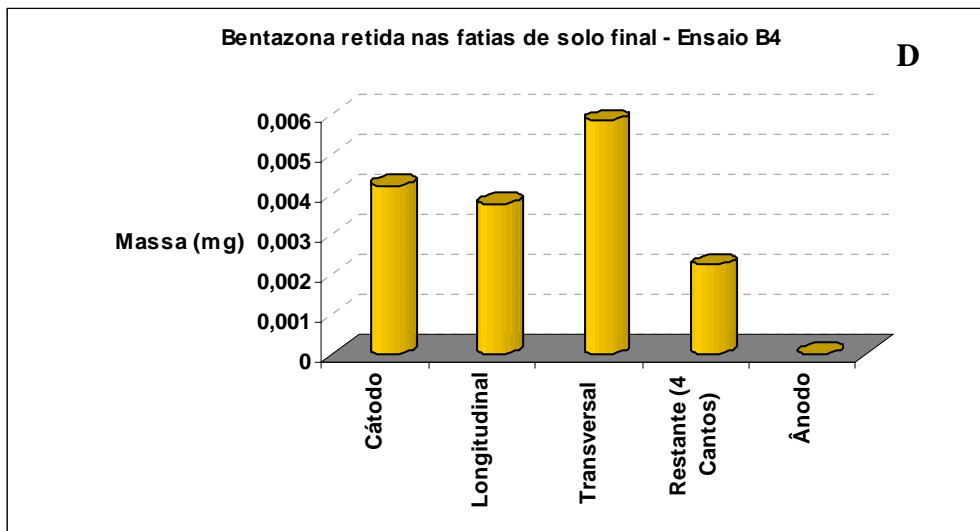


Figura III.1 Bentazona retida nas fatias de solo final, por ensaio (A - Ensaio B1; B - Ensaio B2; C- Ensaio B3; D - Ensaio B4)

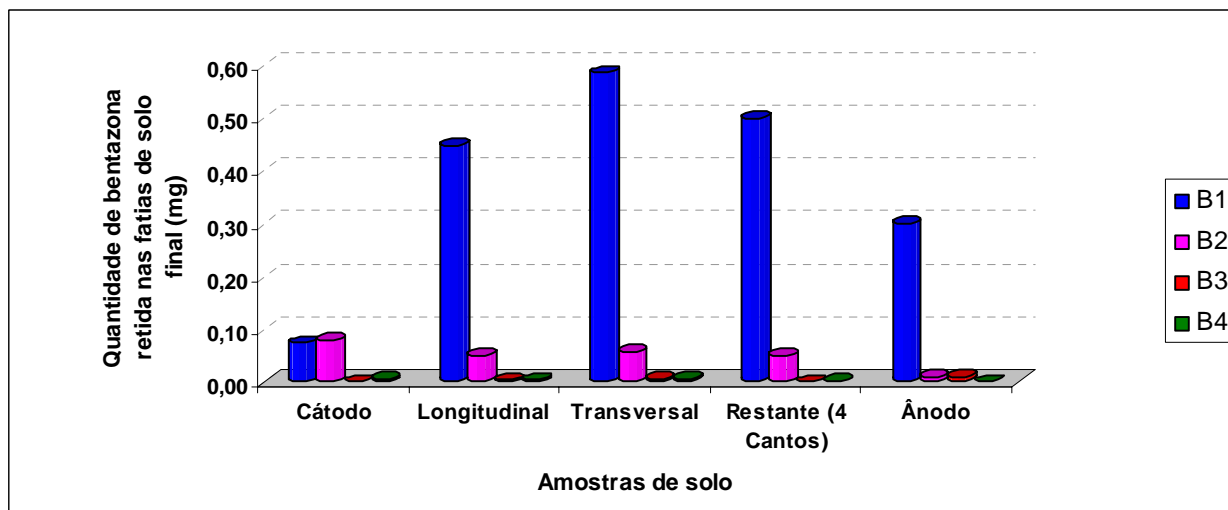
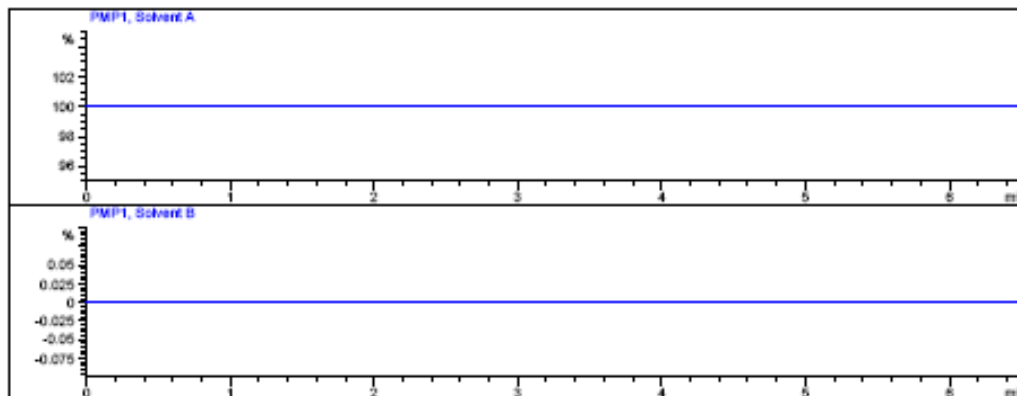
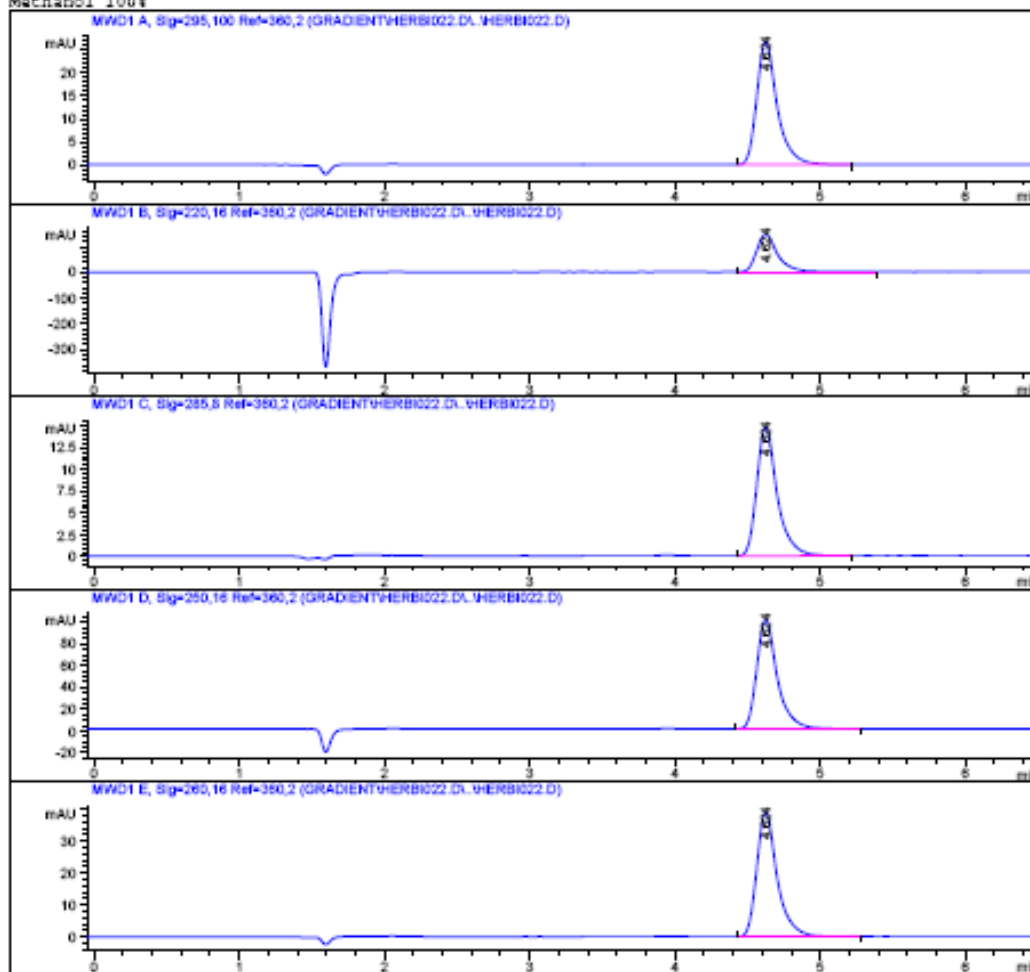


Figura III.2 Comparação entre a quantidade de bentazona retida nas fatias de solo final, em cada ensaio

Anexo IV – Exemplo de um registo obtido por HPLC

Injection Date : 4/23/2007 5:48:36 PM
Sample Name : four Location : Vial 1
Acq. Operator : Christoph
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\21_4GRAD.M
Last changed : 4/23/2007 5:48:13 PM by Christoph
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\21_4GRAD.M
Last changed : 4/26/2007 11:41:15 AM by Christoph
(modified after loading)

21.04 Herbicides
Gradient
pH=2
Methanol/Water 50%/50%
to
Methanol 100%



 Area Percent Report

Sorted By : Signal
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: MWD1 A, Sig=295,100 Ref=360,2

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.624	BP	0.1482	260.48697	26.62043	100.0000
Totals :				260.48697	26.62043	

Results obtained with enhanced integrator!

Signal 2: MWD1 B, Sig=220,16 Ref=360,2

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.624	FB	0.1514	1466.96448	145.72118	100.0000
Totals :				1466.96448	145.72118	

Results obtained with enhanced integrator!

Signal 3: MWD1 C, Sig=285,8 Ref=360,2

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.624	BP	0.1483	145.14694	14.82147	100.0000
Totals :				145.14694	14.82147	

Results obtained with enhanced integrator!

Signal 4: MWD1 D, Sig=250,16 Ref=360,2

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.624	BB	0.1481	982.07959	100.39559	100.0000
Totals :				982.07959	100.39559	

Results obtained with enhanced integrator!

Signal 5: MWD1 E, Sig=260,16 Ref=360,2

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.624	BP	0.1482	382.01517	39.01772	100.0000
Totals :				382.01517	39.01772	

Results obtained with enhanced integrator!

 Summed Peaks Report

Signal 1: MWD1 A, Sig=295,100 Ref=360,2
 Signal 2: MWD1 B, Sig=220,16 Ref=360,2
 Signal 3: MWD1 C, Sig=285,8 Ref=360,2
 Signal 4: MWD1 D, Sig=250,16 Ref=360,2
 Signal 5: MWD1 E, Sig=260,16 Ref=360,2

 Final Summed Peaks Report

Signal 1: MWD1 A, Sig=295,100 Ref=360,2
 Signal 2: MWD1 B, Sig=220,16 Ref=360,2
 Signal 3: MWD1 C, Sig=285,8 Ref=360,2
 Signal 4: MWD1 D, Sig=250,16 Ref=360,2
 Signal 5: MWD1 E, Sig=260,16 Ref=360,2

*** End of Report ***