



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de
Engenharia

UTILIZAÇÃO DE CASCA DE PINHEIRO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE PENTACLOROFENOL DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Isabel Paula Lopes Brás

Mestre em Engenharia do Ambiente
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**

Orientação

Professora Doutora Maria Arminda Costa Alves
(LEPAE – DEQ - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Co-Orientação

Professor Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira
(LCM – DEQ - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

e

Professor Doutor Luís Eugénio Pinto Teixeira de Lemos
(Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Viseu)

Porto, 2005

Aos meus pais

*Ao Jorge e aos meus filhotes,
Mariana e Alexandre*

Agradecimentos

Antes de mais quero manifestar aos meus orientadores a minha gratidão pela presença constante, a dedicação, a confiança, a disponibilidade e, sobretudo, pelos estímulos com que sempre me incentivaram a prosseguir os objectivos a atingir no período que envolveu a execução do trabalho experimental e a escrita desta dissertação. Sem a vossa ajuda não teria sido possível chegar até aqui.

À Professora Doutora Arminda Alves agradeço verdadeiramente todo o empenho científico e pessoal que me ajudou a superar as metas propostas. Sem ela este trabalho não tinha sentido.

Nunca poderei exprimir plenamente a minha gratidão ao Professor Doutor Fernando Pereira pela disponibilidade constante que sempre manifestou, a ajuda que me cedeu e em particular à sua crítica construtiva que foi um auxílio precioso na escrita da tese.

Ao Professor Luís Teixeira de Lemos gostaria de deixar uma palavra de reconhecimento pela sua amizade e co-orientação. Agradeço a oportunidade e as portas que abriu para que eu conseguisse empenhar-me ainda mais a construir este projecto.

Gostaria de agradecer aos colegas do Departamento de Ambiente o apoio e a compreensão demonstrada pela minha ausência das actividades lectivas que se reflectiu na sobrecarga do respectivo serviço. Aos colegas Artur Figueirinha, Romeu Videira e Sérgio Lopes queria deixar uma palavra de apreço pelo companheirismo, pelos debates de ideias e a ajuda prestada na resolução de alguns problemas surgidos no decorrer do trabalho. À Elsa, ao Pedro e ao Miguel, obrigada pelo vosso apoio sempre solícito.

Estou igualmente grata à Professora Lúcia Santos e ao Nuno Ratola pelo seu pronto auxílio, que foi fundamental em momentos de incertezas. Ao Luís Carlos, ao Zé Luis e à Berta do Departamento de Engenharia Química quero agradecer-lhes a ajuda concedida.

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, ao LEPAE (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia) e ao LCM (Laboratório de Catálise e Materiais), da FEUP, e à Escola Superior de Tecnologia do Instituto

Politécnico de Viseu, agradeço as facilidades concedidas para a execução deste trabalho. A realização do trabalho só foi possível, na fase inicial, devido à atribuição da Bolsa de Doutoramento PRAXIS XXI BD/9045/96, pela Fundação da Ciência e Tecnologia, e posteriormente, devido à dispensa das minhas actividades lectivas no IPV, ao abrigo do Programa PRODEP. Por esta razão quero agradecer a todas as instituições e respectivos responsáveis envolvidos neste processo.

Quero agradecer à empresa Casca SA, Mangualde, pela disponibilidade para me receber, pelas informações prestadas e pelas amostras de efluentes industriais para análise no laboratório.

Ao Dr. Carlos Sá do Centro de Materiais da Universidade do Porto agradeço a disponibilidade em receber-me e o apoio prestado no ensinamento de funcionamento do programa XPSPEAK 40.

Não posso deixar de referir a simpatia e a versatilidade da D. Branca Gonçalves da secção de Pós-Graduação da secretaria da FEUP, onde cada problema tem sempre uma solução simples.

Uma palavra especial para a minha querida amiga Elisabete Silva pelo apoio, compreensão, incentivo e, essencialmente, pela sua amizade.

Obrigada à minha família, marido, pais, sogros, irmãos e a todos os meus muito queridos amigos pelo apoio nos momentos menos fáceis, pelos altos e os baixos e fundamentalmente por me ajudarem a construir um futuro que espero que seja sempre melhor.

Resumo

A exposição a doses elevadas de substâncias perigosas pode resultar num conjunto de efeitos indesejáveis nos recursos hídricos e na saúde das populações humanas e animais em geral. O PCP está classificado como uma substância perigosa (Directiva do Conselho 76/464/CEE) e substância perigosa prioritária pela Decisão nº 2455/2001/CE, e apesar dos esforços para banir a sua utilização ainda continua a ser utilizado, especialmente na indústria da madeira.

O presente trabalho tem como principal motivação desenvolver uma metodologia capaz de minimizar a descarga deste poluente para o meio hídrico, considerando os mecanismos que lhe estão inerentes, bem como equacionar todos os parâmetros que maximizam este objectivo. O processo proposto é a sorção em casca de pinheiro, um sub-produto natural da indústria de processamento da madeira que demonstrou em trabalhos anteriores a sua adequabilidade na aplicação em sistemas de sorção de poluentes orgânicos em efluentes líquidos.

As várias tarefas que estão descritas ao longo deste texto envolvem a modelação do processo de sorção, recorrendo ao estudo da cinética do processo e dos parâmetros de equilíbrio entre o PCP e a casca de pinheiro, bem como de outros materiais como o carvão activado, serrim de pinheiro e várias fracções da casca entretanto processada. Adicionalmente, procura-se analisar o sistema em funcionamento contínuo, de forma a avaliar a sua capacidade de saturação em condições dinâmicas. A progressão do trabalho envolveu, numa fase inicial, o desenvolvimento e validação do método analítico para a quantificação do PCP em matrizes aquosas e a caracterização dos materiais de sorção objecto de estudo, pretendendo desta forma relacionar os grupos superficiais presentes com a extensão da sorção.

A caracterização da casca de pinheiro permitiu verificar que é um material bastante heterogéneo com área superficial específica muito reduzida e que tem maior teor de carbono e maior aromaticidade do que o serrim de pinheiro, a casca tratada e o extracto alcalino, assim como menor percentagem de grupos hidroxilo, comportando-se como um material ácido. A cinética da sorção de PCP na casca de pinheiro, assim como nos restantes materiais, com a excepção do carvão activado, é bem descrita pelo modelo de 2ª ordem. O processo tem uma fase inicial bastante rápida, fundamentalmente na gama de pH ácido, onde predomina a espécie molecular. É também nesta região que a extensão da sorção é maior devido à menor solubilidade do PCP. O equilíbrio de sorção de PCP em casca de pinheiro é bem representado por uma isotérmica linear, onde os mecanismos que estão envolvidos na retenção da molécula de PCP na superfície da casca de pinheiro prendem-se com a formação de ligações hidrofóbicas e pontes de hidrogénio com os grupos funcionais superficiais da casca de pinheiro. Os resultados obtidos nos ensaios em coluna são razoavelmente descritos pelo modelo de Thomas, tendo-se verificado que, com as condições mantidas nos ensaios, as necessidades de regeneração do sorvente são 0,106 kg por minuto e por metro quadrado de área transversal da coluna de sorção.

Abstract

The exposure to high levels of toxic substances may produce several undesirable effects in the watercourses and in the human and wildlife in general. The pentachlorophenol is classified as a dangerous substance (76/464/EEC Council Directive) and as priority dangerous substance by the Decision n°2455/2001/EC. Although several efforts had been done to eliminate its use, there are still several evidences of its utilization, specially in the wood related economic activities.

The main purpose of this work was the development of a methodology capable of minimising the environmental discharge of pentachlorophenol by wastewaters, taking into account the involved mechanisms as well as all the parameters that maximize this purpose. The proposed system is the sorption in pine bark, a by-product from the wood industry, that previously showed excellent capability to adsorb similar organic pollutants from wastewaters.

The tasks performed for modeling the sorption process, involved the study of the process kinetics and the equilibrium parameters between the pentachlorophenol and the pine bark. A comparative study was performed with other materials, as activated carbon, pine wood and two fractions of treated pine bark with alkaline solution. Preliminary studies of the hydrodynamic behavior of pine bark in columns were also performed. Previously to the sorption study, the bulk and the surface characterization of the sorbents were done, attempting to correlate the sorption extension with the sorbent characteristics. To quantify the pentachlorophenol in aqueous solutions, a solid-phase-micro-extraction and gas-chromatography with mass spectrometry detection was validated.

The pine bark characterization showed a material with a complex and heterogeneous surface, with extremely low specific surface area, higher carbon content and higher aromaticity than that of pine wood, the treated pine bark and alkaline extract. It also showed a lower content of hydroxyl groups than that of the other material, and an acidic behavior. The sorption kinetics of pentachlorophenol by pine bark, as well as all the other materials, was well described by a second order model. The process has an initial fast evolution, markedly at the acidic range, where the pentachlorophenol is in the molecular form. It is also in this range that the sorption extension is higher, due to the lower solubility of the neutral pentachlorophenol. The sorption equilibrium is represented by a linear isotherm, where the interactions between the pentachlorophenol molecule and the surface groups are probably hydrogen and hydrophobic bonding. The preliminary experimental results with the pine bark columns are well described by the Thomas model. The estimated need of sorbent regeneration was 0,106 kg per minute and square meter of the column cross area.

Résumé

L'exposition à des doses élevées de substances dangereuses peut être à l'origine de toute une série d'effets indésirables pour les ressources hydriques ainsi que pour la santé humaine et animale. Le PCP est classé comme substance dangereuse (Directive du Conseil 76/464/CEE) et comme substance prioritaire par la Décision n° 2455/2001/CE et, malgré les efforts, pour éradiquer son utilisation, il continue d'être utilisé, particulièrement dans l'industrie du bois.

Ce travail a comme principale motivation le développement d'une méthodologie capable de minimiser la décharge de ce polluant dans le milieu hydrique, en considérant les mécanismes qui lui sont attachés ainsi que d'équationner tous les paramètres qui maximisent cet objectif. La méthode proposée est la sorption par l'écorce du pin, un sous-produit naturel de l'industrie du bois dont l'application dans des systèmes de sorption de polluants organiques dans des effluents liquides, a été démontré comme adéquate par des travaux antérieurs.

Les différentes tâches décrites tout au long de ce texte impliquent la modélisation du processus de sorption à travers l'étude de sa cinétique et des paramètres de l'équilibre entre le PCP et l'écorce du pin ainsi que d'autres matériaux tels que le charbon activé, la sciure de pin et plusieurs fractions de l'écorce entre-temps traitées. En plus, on cherche d'analyser le système en opération continue de façon à évaluer ses capacités de saturation dans des conditions dynamiques. La progression du travail a impliqué, dans une phase initiale, le développement et la validation de la méthode analytique pour la quantification du PCP dans des matrices aqueuses et la caractérisation des matériaux de sorption qui font l'objet de cet étude, avec l'objectif de mettre en rapport les groupes superficiels présentes avec l'extension de la sorption.

La caractérisation de l'écorce du pin a permis de vérifier qu'il s'agit d'un matériel très hétérogène avec une surface superficiel spécifique très réduite et qui a des teneurs en carbone et en aromaticité plus importantes que la sciure de pin, l'écorce traitée et l'extrait alcalin, ainsi qu'une pourcentage des groupes hydroxyle plus faible, avec un comportement de matériel acide. La cinétique de la sorption du PCP par de l'écorce du pin ainsi que par les autres matériaux, avec l'exception du charbon activé, est bien décrite par le model de deuxième ordre. Le processus a une phase initiale très rapide, fondamentalement dans la gamme du pH acide où prédomine l'espèce moléculaire. C'est aussi dans cette région que l'extension de la sorption est plus importante due à la plus faible solubilité du PCP. L'équilibre de la sorption du PCP par l'écorce du pin est bien représenté par une isotherme linéaire où les mécanismes qui sont impliqués dans la rétention de la molécule du PCP à la surface de l'écorce du pin sont attachées à la formation de liens hydrophobiques et des ponts d'hydrogène avec des groupes fonctionnelles superficielles de l'écorce du pin. Les essais préliminaires avec des colonnes ont permis de vérifier la bonne corrélation des résultats avec le model de Thomas. Dans les conditions maintenues au cours des essais, avec des colonnes de différentes hauteurs de l'écorce du pin, on a vérifié la nécessité de régénération de 0,106 kg de sorbant par minute et mètre carré de section.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xxi
NOMENCLATURA.....	xxvii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1. OS PESTICIDAS E O PENTACLOROFENOL.....	1
1.1 Os compostos tóxicos no ambiente – poluentes orgânicos	1
1.2 O pentaclorofenol – um poluente prioritário	3
1.2.1 Produção e Utilização	4
1.2.2 Fontes de Exposição	7
1.2.3 Efeitos nos microorganismos, organismos humanos e ambiente	13
1.3 Propriedades Físicas e Químicas.....	18
1.3.1 Propriedades do pentaclorofenol e do seu sal de sódio.....	18
1.3.2 Propriedades do pentaclorofenol em solução	19
1.4 Métodos de Quantificação de PCP	21
1.4.1 Parâmetros de desempenho dos métodos analíticos	23
1.4.2 Evolução das metodologias analíticas para a determinação de PCP.....	24
1.5 Métodos de tratamento de PCP em água contaminada	34
2. SORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	39
2.1 Definições gerais	39
2.2 Equilíbrio de sorção.....	42
2.2.1 Sistema de classificação do processo de sorção	43
2.2.2 Modelos de equilíbrio de sorção.....	45
2.2.3 Cinética do processo de sorção	51
2.3 Factores que afectam a sorção	55
2.3.1 Características da solução	55
2.3.2 Área superficial do sorvente.....	57
2.3.3 Propriedade químicas do sorvente	57
2.4 Sorção de compostos orgânicos em materiais naturais	59
2.4.1 Sorção em solos	60
2.4.1.1 Compostos não iónicos	60

2.4.1.2	Compostos iônicos.....	61
2.4.2	Sorção em materiais orgânicos.....	62
2.5	Histerese	64
2.6	Aplicação de sistemas de sorção na remoção de pentaclorofenol em água	66
2.7	Sistemas de sorção: descontínuo e em coluna	70
2.8	Utilização de materiais alternativos na descontaminação de efluentes líquidos.....	73
2.8.1	Aplicações com materiais de origem orgânica.....	74
2.8.2	Aplicações com materiais inorgânicos	75
3.	CASCA DE PINHEIRO	77
3.1	Química da casca e da Madeira	77
3.1.1	Composição estrutural	77
3.1.2	Características de casca de árvores de diferentes origens	86
3.2	Caracterização química da casca de <i>Pinus pinaster</i>	89
3.3	Composição da superfície da casca de pinheiro	92
3.3.1	Aplicação da técnica de espectroscopia de fotoelectrões de Raios-X em materiais lenhinocelulósicos.....	92
3.3.2	Aplicação de XPS ao estudo da superfície da madeira e casca de árvores	94
3.3.3	Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho.....	97
3.4	Potencial e utilização da casca de pinheiro.....	101
	CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL	105
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	105
4.1	Amostragem.....	105
4.1.1	Casca de pinheiro e serrim de pinheiro	105
4.1.2	Tratamento alcalino da casca de pinheiro	105
4.1.3	Amostras de água.....	106
4.2	Reagentes.....	106
4.3	Caracterização dos materiais.....	106
4.3.1	Determinação da massa específica real.....	106
4.3.2	Determinação da massa específica aparente, porosidade e área superficial	107
4.3.3	Determinação da basicidade e acidez.....	107
4.3.4	Determinação do pH no ponto de carga nula (pH_{pcn}).....	108
4.3.5	Análise imediata	108
4.3.6	Análise elementar.....	108

4.3.7	Espectroscopia de Fotoelectrões de Raio X (XPS)	109
4.3.8	Microscopia electrónica de Varrimento (SEM)	110
4.3.9	Espectroscopia de infravermelho associado a transformadas de Fourier	110
4.3.10	Características do carvão activado utilizado no trabalho	110
4.4	Procedimento experimental de quantificação do PCP nas amostras aquosas	111
4.4.1	Preparação de padrões	111
4.4.2	Microextracção em fase sólida (SPME)	111
4.4.3	Separação e quantificação cromatográfica	111
4.4.4	Validação do método	112
4.4.4.1	Cálculo da Incerteza Global, U	113
4.5	Ensaio de sorção	114
4.5.1	Ensaio descontínuo	114
4.5.1.1	Cinética de sorção do PCP	114
4.5.1.2	Isotérmicas de equilíbrio	115
4.5.1.3	Ensaio de avaliação de histerese	116
4.5.2	Ensaio em coluna	116
4.5.3	Regras de segurança e protecção ambiental	117
CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO		119
5.	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE DETERMINAÇÃO DE PCP	119
5.1	Identificação do PCP através do cromatograma obtido por GC-MS	119
5.2	Parâmetros de validação do método analítico	121
5.3	Incerteza global do método	123
5.4	Análise de amostras reais	128
6.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	131
6.1	Morfologia da casca de pinheiro	131
6.1.1	Propriedades texturais	131
6.1.2	Microscopia electrónica de varrimento	132
6.2	Caracterização química dos materiais	133
6.2.1	Análise Elementar	133
6.2.2	Análise Imediata	134
6.2.3	Aplicação da espectroscopia de infravermelho	137
6.2.4	Aplicação de espectroscopia de fotoelectrões de raios X	140
6.3	Conclusão	147

7.	ESTUDOS DE SORÇÃO	149
7.1	Cinética da sorção	150
7.1.1	Efeito do pH	151
7.1.2	Efeito do tamanho da partícula	158
7.1.3	Efeito da concentração inicial de PCP	159
7.1.4	Sorção do PCP em diferentes materiais	161
7.1.5	Conclusão.....	165
7.2	Equilíbrio da sorção.....	167
7.2.1	Efeito do pH	167
7.2.2	Efeito do tamanho da partícula	171
7.2.3	Efeito da temperatura	172
7.2.4	Comparação de vários materiais	174
7.2.5	Ensaio de histerese.....	181
7.2.6	Conclusão.....	184
7.3	Ensaio em coluna	186
IV.	CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....	195
8.	CONCLUSÕES GERAIS	195
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	197
	BIBLIOGRAFIA.....	199
	ANEXOS	225
	ANEXO A - DADOS RELATIVOS À VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE DETERMINAÇÃO DE PCP	227
	ANEXO B – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	233
	ANEXO C. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA.....	237
	ANEXO D. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO.....	241
	ANEXO E. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE HISTERESE.....	245
	ANEXO F. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS EM COLUNA.....	247

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação esquemática do grau de associação em função do pH para o PCP - descrição das espécies em solução.....	20
Figura 2.1 Sistema de classificação de isotérmicas (Adaptado de Giles <i>et al.</i> , 1974a).....	44
Figura 2.2 Representação esquemática da isotérmica de Langmuir.....	47
Figura 2.3 Representação esquemática da isotérmica BET.....	48
Figura 2.4 Representação esquemática da isotérmica de Freundlich.....	50
Figura 3.1 Compostos aromáticos precursores da lenhina, (I) – álcool <i>p</i> -coumarílico; (II) – álcool coniferílico; (III) – álcool sinapílico. Representação esquemática da isotérmica BET.	78
Figura 3.2 Nomes triviais para grupos aromáticos: (I) – <i>p</i> -hidroxifenilo (H); II – guaiacilo (G); III- seringilo (S).	78
Figura 3.3 Exemplo de ligação β -O-4 dos monómeros da lenhina.	78
Figura 3.4 Modelo desenhado por computador da estrutura química da lenhina (adaptado de Fengel e Wegener, 1989).....	79
Figura 3.5 Estrutura da β glucose (β -D-glucopirranose): (I) projecção de Fischer; (II) conformação em cadeira (β).	80
Figura 3.6 Polímero de β -D-glucopirranose formando a celulose com a ligação glicosídea β -1-4.	80
Figura 3.7 Exemplos de monómeros constituintes da hemicelulose: (I) xilose e (II) arabinose.	81
Figura 3.8 Estrutura da unidade básica dos terpenos – isopreno.....	82
Figura 3.9 Estruturas extraídas da madeira: (I) triglicerídeo; (II) monoglicerídeo; (II) ceras.....	82
Figura 3.10 Exemplo de fenóis simples encontrados em gimnospermas: (I) <i>p</i> -hidroxibenzaldeído; (II) vanilina; (III) <i>p</i> -etilfenol.....	83
Figura 3.11 Exemplos de estilbenos isolados de gimnospermas: (I) 4-hidroxiestilbeno, (II) 4-metoxiestilbeno.	83
Figura 3.12 Estrutura de um galotanino (adaptado de Pasch e Pizzi, 2001).....	84
Figura 3.13 Estrutura de uma unidade flavanol dos taninos condensados (ressorcinol: $R_1=H$, $R_2=R_3=OH$; catequina: $R_1=R_3=OH$, $R_2=H$; galhocatequina: $R_1=R_2=R_3=OH$).	84
Figura 3.14 Estrutura do catecol (1,2-diidroxibenzeno).....	84
Figura 3.15 Estrutura de poliflavanois (adaptado de Fengel e Wegener, 1989).....	85

Figura 3.16 Análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama de monómeros isolados da lenhina. Pt: <i>p</i> -hidrofenilpropano; Gc guacilpropano isómero <i>cis</i> ; Gt: isómero <i>trans</i> . (adapatdo de Lu e Ralph, 1998).....	91
Figura 5.1 Cromatograma, em modo scan de um padrão de 40 µg/L de PCP, com extracção prévia por SPME, e espectro do PCP com identificação dos respectivos fragmentos.	120
Figura 5.2 Cromatograma em modo <i>scan</i> de uma amostra de água residual proveniente de uma indústria de produção de placas de aglomerados de fibras de média densidade.	121
Figura 5.3 Recta de calibração do PCP desenvolvida com padrões extraídos por SPME com concentração entre 0,8 e 40 µg/L.....	122
Figura 5.4 Curva de Horwitz (extraída de Meyer, 2002).....	125
Figura 5.5 Variação da incerteza do resultado analítico com a concentração dos padrões.....	127
Figura 5.6 Análise efectuada à Amostra2: (a) cromatograma; (b) espectro de massa do pico; e (c) cromatograma dos iões extraídos correspondentes ao PCP.....	129
Figura 6.1 Imagens SEM da casca de pinheiro com (a) e (b) amplificadas 5000 vezes e (c) e (d) 10000 vezes.....	133
Figura 6.2 Curvas de termogravimetria dos vários materiais em estudo (incremento de temperatura a 25°C/min em azoto a 200 cm ³ /min).....	136
Figura 6.3 Espectro de DRIFT dos materiais em estudo.....	138
Figura 6.4 Espectros de XPS de (a) casca de pinheiro, (b) serrim de pinheiro, (c) extracto alcalino e (d) casca tratada.	142
Figura 6.5 Desconvolução do pico (a) C1s acrescidos da energia de electrização da superfície de 4.37 eV, (b) O e (c) N.....	143
Figura 6.6 Determinação da carga superficial de vários materiais pelo método de variação do pH.	146
Figura 7.1 Representação dos modelos de cinética e dos pontos experimentais de sorção de PCP em casca de pinheiro a pH 2, com $C_0 = 1 \text{ mg/L}$, $m_{\text{sorvente}} = 5 \text{ g}$ e $V_{\text{solução}} = 0,5 \text{ L}$: (a) período total do ensaio e (b) pormenor do período inicial do ensaio.....	152
Figura 7.2 Influência do pH na sorção de PCP na casca de pinheiro: (a) na gama total do tempo; (b) no período inicial do ensaio ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$, $m_{\text{casca}} = 5 \text{ g}$, $V_{\text{solução}} = 0,5 \text{ L}$).	153
Figura 7.3 Ajuste linear do modelo de difusão intraparticular aos dados da sorção de PCP na casca de pinheiro a (a) pH 2 e (b) pH 7.....	154
Figura 7.4 Variação da concetração de PCP na fase aquosa com o tempo a diferentes valores de pH ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$, $m_{\text{casca}} = 5 \text{ g}$, $V_{\text{solução}} = 0,5 \text{ L}$).....	156

Figura 7.5 Influência do tamanho da partícula na sorção de PCP na casca de pinheiro ($C_0=1$ mg/L, $m_{\text{casca}}=5\text{g}$, $V_{\text{solução}}=0,5\text{ L}$).	158
Figura 7.6 Comparação da variação da concentração de PCP na casca de diferentes granulometrias com o tempo, normalizada pelo diâmetro das partículas.	159
Figura 7.7 Influência da concentração inicial de PCP no processo de sorção ($m_{\text{casca}}=5\text{g}$, $V_{\text{solução}}=0,5\text{ L}$, $\text{pH}=4,6$).	160
Figura 7.8 Variação da velocidade da sorção com a concentração inicial de PCP.	161
Figura 7.9 Modelação cinética de sorção de PCP no carvão activado.....	163
Figura 7.10 Variação da quantidade de PCP sorvido em vários materiais com o tempo: (a) todos os materiais e (b) sem a representação da cinética do carvão activado ($C_0=1\text{ mg/L}$, $V_{\text{solução}}=0,5\text{ L}$, $m_{\text{sorvente}}=5\text{ g}$, com excepção do carvão, que foi 0,1 g).....	165
Figura 7.11 Equilíbrio de sorção do PCP em casca de pinheiro a diferentes valores de pH.	168
Figura 7.12 Efeito do tamanho da partícula no equilíbrio de PCP com a casca de pinheiro a pH 2.	171
Figura 7.13 Efeito da temperatura no equilíbrio de PCP com a casca de pinheiro a pH 2.....	172
Figura 7.14 Isotérmicas de equilíbrio de PCP a pH 2 em diferentes materiais.	175
Figura 7.15 Relação entre a fracção atómica dos elementos presentes nos materiais e o coeficiente de distribuição K_d	178
Figura 7.16 Capacidade de sorção de vários materiais em ensaios com 0,1 g de sorvente, concentração inicial de PCP de 0,5 mg/L e volume de solução de 50 mL.....	179
Figura 7.17 Representação esquemática das interacções do soluto com as grupos funcionais da superfície da casca de pinheiro: (a) ligações de van der Waals com as estruturas aromáticas e lipofílicas, e (b) pontes de hidrogénio do soluto com os grupos hidroxilo.	181
Figura 7.18 Equilíbrio de sorção e dessorção do PCP na casca de pinheiro a 25°C.	183
Figura 7.19 Ajuste de vários modelos que prevêem o comportamento dinâmico de uma coluna de casca de pinheiro ($H=12,6\text{ cm}$, $C_0=0,1\text{ mg/L}$, tamanho da partícula=0,15 a 0,45 mm, $\text{pH}=4,6$).	189
Figura 7.20 Comparação das curvas de ruptura experimentais e previstas pelo modelo de Thomas a diferentes alturas do leito de casca de pinheiro ($Q=8,8\text{ mL/min}$, $C_0=0,1\text{ mg/L}$, tamanho da partícula=0,15-0,45 mm, $\text{pH}=4,6$).	190
Figura 7.21 Variações dos parâmetros do modelo de Thomas com a altura do leito de casca de pinheiro.....	191

Figura 7.22 Variação do tempo de ruptura, t_b , com a altura do leito de casca de pinheiro com $C_0=0,1$ mg/L e $Q=8,8$ mL/min.	193
Figura B.1 Desconvolução dos picos de (a) carbono e (b) oxigénio obtidos por XPS do serrim de pinheiro.	234
Figura B.2 Desconvolução do pico de (a) carbono e (b) oxigénio obtidos por XPS da casca de pinheiro tratada	235
Figura B.3 Desconvolução dos picos de (a) carbono e (b) oxigénio obtidos por XPS do extracto alcalino.....	236

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Utilização de PCP e seus sais (adaptado de WHO,1987; Crosby, 1981).	5
Tabela 1.2 Emissões de PCP por sectores de actividade em 2002 nos EUA.....	9
Tabela 1.3 Concentração de PCP encontrada em efluentes das indústrias mencionadas e estações e tratamento de efluentes líquidos e resíduos (Irwin <i>et al.</i> , 1997).	11
Tabela 1.4 Critérios de qualidade da água e do solo no que diz respeito à presença de PCP.....	12
Tabela 1.5 Dados apresentados por vários autores referentes à concentração de PCP em diferentes amostras ambientais às quais os indivíduos estão directamente expostos. .	14
Tabela 1.6 Concentração de PCP em fluidos biológicos.....	16
Tabela 1.7 Toxicidade aguda ao PCP medida como DL ₅₀ (Adaptado de Crosby, 1981)	17
Tabela 1.8 Propriedades físicas e químicas do PCP e seu sal de sódio (Crosby, 1981)	19
Tabela 1.9 Alguns métodos e respectivos parâmetros de qualidade para a determinação de PCP em água.....	26
Tabela 2.1 Modelos matemáticos referidos na bibliografia para a representação do equilíbrio de adsorção de clorofenóis em vários tipos de sorventes.....	51
Tabela 2.2 Parâmetros das isotérmicas indicados por vários autores na sorção de PCP.....	66
Tabela 2.3 Parâmetros da isotérmica linear na sorção de PCP.....	68
Tabela 2.4 Parâmetros da isotérmica de Freundlich na sorção de PCP	68
Tabela 2.5 Parâmetros dos modelos das isotérmicas obtidos por vários autores para o PCP.....	69
Tabela 3.1 Teor dos vários componentes que constituem a casca de várias espécies de árvores (% m/m), em base seca.....	88
Tabela 3.2 Composição da casca de pinheiro (adaptado de Fradinho <i>et al.</i> , 2002).....	89
Tabela 3.3.Elementos metálicos da casca de <i>Pinus pinaster</i> (adaptado de Vasconcelos, 1989).	91
Tabela 3.4 Classes e energias de ligação do átomo de carbono (adaptado de Sinn <i>et al.</i> , 2001)	93
Tabela 3.5 Classes e energias de ligação do átomo de oxigénio	94
Tabela 3.6 Percentagem das ligações químicas determinadas por XPS da casca e interface entre a madeira e a casca de uma faia preta (adaptado de Shchukarev <i>et al.</i> , 2002)	95
Tabela 3.7 Percentagem das ligações químicas determinadas por XPS de lenhina e de celulose de referência (adaptado de Shchukarev <i>et al.</i> , 2002).....	95
Tabela 3.8 Bandas de absorção de infravermelho para materiais lenhocelulósicos (Pine, 1987; Liu e Rials, 1998 ; Vázques <i>et al.</i> , 2000; Matuana <i>et al.</i> , 2001; Haussard <i>et al.</i> , 2003 e Nuopponen <i>et al.</i> , 2003).	100

Tabela 5.1 Parâmetros calculados das concentrações mínima e máxima da recta de calibração para introduzir na curva de Horwitz.....	125
Tabela 5.2 Resultados do cálculo das incertezas calculadas para os vários padrões.....	126
Tabela 6.1 Propriedades físicas da casca e do serrim de pinheiro.....	132
Tabela 6.2 Análise elementar dos materiais em percentagem mássica (base seca e sem cinzas) ..	134
Tabela 6.3 Análise imediata dos materiais em estudo, com as fracções representadas em base seca.	135
Tabela 6.4 Análise sumária da composição à superfície obtida por XPS.....	141
Tabela 6.5 Percentagem do tipo de ligação estabelecida pelo átomo de carbono nas estruturas à superfície dos materiais, obtida pela desconvolução do pico do espectro de XPS.....	144
Tabela 6.6 Percentagem do tipo de ligação estabelecida pelo átomo de oxigénio nas estruturas à superfície dos materiais, obtida pela desconvolução do pico do espectro de XPS.....	144
Tabela 6.7 Valores determinados para a acidez e basicidade dos materiais em estudo.....	146
Tabela 7.1 Parâmetros obtidos para os diferentes modelos ajustados aos resultados experimentais a diferentes pH da solução.	153
Tabela 7.2 Parâmetros do modelo de cinética de 2ª ordem em casca de pinheiro a diferentes valores de pH.....	156
Tabela 7.3 Parâmetros do modelo cinético de 2ª ordem em casca de pinheiro a diferentes granulometrias.	159
Tabela 7.4 Parâmetros do modelo de cinética de 2ª ordem em casca de pinheiro a diferente concentração inicial de PCP.	160
Tabela 7.5 Parâmetros obtidos para os diferentes modelos ajustados aos resultados experimentais dos diferentes materiais.....	162
Tabela 7.6 Parâmetros do modelo de cinética de 2ª ordem relativa à sorção de PCP em vários materiais.....	164
Tabela 7.7 Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos das isotérmicas de equilíbrio de sorção aos dados experimentais obtidos a diferentes valores de pH.....	169
Tabela 7.8 Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos das isotérmicas de equilíbrio de sorção aos dados experimentais obtidos a diferentes tamanhos de partícula de casca de pinheiro a pH 2	172
Tabela 7.9 Efeito da temperatura nos parâmetros das isotérmicas linear e de Freundlich do equilíbrio do PCP e a casca de pinheiro	173
Tabela 7.10 Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos das isotérmicas do equilíbrio de sorção aos dados experimentais obtidos a diferentes materiais a pH 2.....	175

Tabela 7.11 Comparação entre os coeficientes estimados pela Equação 7.3 e os obtidos experimentalmente.....	177
Tabela 7.12 Coeficientes de distribuição obtidos no equilíbrio de sorção e dessorção do PCP na casca de pinheiro.....	183
Tabela 7.13 Equações de alguns modelos matemáticos que representam a curva de ruptura.....	187
Tabela 7.14 Ajuste de vários modelos de comportamento dinâmico da coluna de casca de pinheiro na sorção de PCP.....	188
Tabela 7.15 Parâmetros do modelo de Thomas aplicado a diferentes alturas do leito de casca de pinheiro.....	190
Tabela 7.16 Comparação da capacidade máxima dos sorvente obtido pelo modelo de Thomas e calculado pela integração dos dados experimentais.	191
Tabela A.1 Determinação da repetibilidade para o padrão de concentração de 4 µg/L.....	228
Tabela A.2 Determinação da precisão intermédia para o padrão de concentração de 4 µg/L, com determinação em 6 dias diferentes.....	228
Tabela A.3 Determinação da exactidão por intermédio de ensaios de recuperação, do padrão com a concentração de 4 µg/L.....	229
Tabela A.4 Erros (Δm) do equipamento de medida.....	229
Tabela A. 5 Cálculo de n_{st} relativa à preparação do padrão de 40 µg/L.....	230
Tabela A.6 Parâmetros para o cálculo de U_2	230
Tabela A.7 Áreas cromatográficas resultantes dos ensaios de recuperação.....	231
Tabela A. 8 Parâmetros das rectas obtidas pela adição de padrão às amostras e valores de validação da concentração determinadas nas amostras.	231
Tabela B.1 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro da casca de pinheiro	233
Tabela B.2 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro do serrim de pinheiro	233
Tabela B.3 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro da casca de pinheiro tratada	234
Tabela B.4 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro do extracto alcalino.....	235

Tabela C.1 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 2, com massa de sorvente de 10,004 g/L.....	237
Tabela C.2 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 4,6 com massa de sorvente de 10,006 g/L.....	237
Tabela C.3 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 7 com massa de sorvente de 9,9414 g/L.....	238
Tabela C.4 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com carvão activado a pH 2, com massa de sorvente de 0,2038 g/L.....	238
Tabela C.5 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com o serrim de pinheiro a pH 2, com massa de sorvente de 10,0472 g/L.....	239
Tabela C.6 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com extracto alcalino a pH 2, com massa de sorvente de 10,0200 g/L.....	239
Tabela C.7 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro tratada a pH 2, com massa de sorvente de 10,0040 g/L.....	240
Tabela C.8 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 2, com o tamanho da partícula de 0,60 a 1,18 mm	240
Tabela D.1 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 2	241
Tabela D.2 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 4,6	242
Tabela D.3 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 7	242
Tabela D.4 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com o carvão activado a pH 2	243
Tabela D.5 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro tratada a pH 2	243
Tabela D.6 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com o serrim de pinheiro a pH 2	244
Tabela D.7 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 2, com o tamanho da partícula de 0,60 a 1,18 mm ...	244

Tabela E.1 Resultados experimentais obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmica de sorção com a casca de pinheiro a pH 2 para avaliação do fenómeno de histerese da sorção	245
Tabela E.2 Resultados experimentais obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmica de dessorção com a casca de pinheiro a pH 2 para avaliação do fenómeno de histerese da sorção	245
Tabela F.1 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 5,1 cm de altura.....	247
Tabela F.2 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 6,6 cm de altura.....	248
Tabela F.3 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 9,4 cm de altura.....	248
Tabela F.4 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 12,6 cm de altura.....	249

NOMENCLATURA¹

A	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Astakhov
a	ordenada na origem da recta de calibração (5)
a_{FS}	parâmetro da isotérmica de Fritz-Schlunder
a_i	actividade do componente i
a_R	parâmetro da isotérmica de Radke-Prausnitz
a_{RP}	parâmetro da isotérmica de Redlich-Peterson
B	constante que exprime a interacção energética das moléculas com a superfície
b	coeficiente de sorção relacionado com a entalpia de sorção (2)
b	declive da regressão linear dos pontos experimentais
C_0	concentração inicial do soluto
C_b	concentração definida de ruptura
C_e	concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida
C_L	concentração na fase líquida
C_s	concentração na fase sólida
D	difusividade intraparticular do soluto
D_m	energia mínima das ligações químicas entre moléculas
E	constante da Lei de Coloumb
E'	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Astakhov
f_{lin}	fracção de lenhina na madeira
f_{oc}	fracção de carbono orgânico
H	altura do leito
h	velocidade de sorção inicial da cinética de 2ª ordem
IH	índice de histerese
Ka	constante de acidez do PCP
K_d	coeficiente de distribuição da isotérmica linear
K_d^d	coeficiente de distribuição da dessorção
K_d^s	coeficiente de distribuição da sorção
K_F	constante da isotérmica de Freundlich
K_{FS}	parâmetro da isotérmica de Fritz-Schlunder

¹ Os números em parênteses referem-se ao capítulo no qual o símbolo é utilizado. Quando não é feita nenhuma referência a um capítulo, os símbolos são comuns nos vários capítulos.

K_{lin}	coeficiente de partição lenhina-água
K_{mad}	coeficiente de partição madeira-água
K_{ow}	coeficiente de partição octanol-água
$K_{ow,HA}$	coeficiente de partição octanol-água do PCP neutro
$K_{ow,t}$	coeficiente de partição octanol-água das espécies em solução
K_p	coeficiente de partição
K_R	parâmetro da isotérmica de Radke-Prausnitz
K_{RP}	parâmetro da isotérmica de Redlich-Peterson
k	constante cinética
k_L	coeficiente de transferência de massa do soluto no filme
k_{Tb}	coeficiente cinético do modelo de Thomas
k_{AB}	coeficiente cinético do modelo de Adams-Bohart
k_{YN}	coeficiente cinético do modelo de Yoon-Nelson
m	número de réplicas de y_i obtidos para cada x_i (4)
m	constante na relação de Morse (2)
m_i	valor medido pelo equipamento i
$m_{sorvente}$	massa de sorvente
N_0	capacidade de sorção do leito
n	número de amostras
n_R	número de réplicas na determinação da incerteza associada à repetibilidade
n_i	número de padrões injectados para construir a curva de calibração (4)
n_1	parâmetro da isotérmica de Dubinin-Astakhov
Q^0	concentração de máxima de soluto por unidade de massa de sorvente
q	quantidade do soluto na fase sólida em qualquer instante t
q_e	quantidade de equilíbrio do soluto na fase sólida
r	metade da distância entre duas moléculas
R	raio médio da partícula esférica do sorvente
s	desvio padrão, da injeção do padrão x_0
$s(\eta)$	desvio padrão relativo da percentagem de recuperação
s_a	desvio padrão da ordenada na origem da regressão dos pontos experimentais
s_b	desvio padrão do declive da regressão dos pontos experimentais
S_{HLA}	solubilidade da espécie neutra (PCP)
S_{total}	solubilidade de ambas as espécies (PCP e PCPO) em solução
s_{x_0}	desvio padrão para a concentração

$s_{y/x}$	desvio padrão da regressão linear dos pontos experimentais da recta de calibração
T	temperatura
t	tempo
t_b	tempo de serviço da coluna até atingir a concentração de ruptura
U	incerteza global
U_1	incerteza associada aos equipamentos de medida na preparação dos padrões
U_2	incerteza associada à linearidade do método
U_3	incerteza associada à precisão global
U_4	incerteza associada à recuperação
u_e	desvio padrão relativo dos ensaios de recuperação com amostras adicionadas
u_p	desvio padrão relativo da precisão lida como reputeabilidade
u_{st}	incerteza individual da preparação de cada padrão
v	carga hidráulica ou velocidade linear do fluido na coluna
$V_{solução}$	volume de solução
$\bar{x}$	média dos valor de x_i no cálculo da incerteza associada à calibração
x_0	concentração calculada pela curva de calibração
x_i	concentração do padrão i para construir a curva de calibração
$\bar{y}$	média dos valores experimentais de y no cálculo da incerteza associada à calibração
y_0	valor de y calculado pela curva de calibração para cada valor de x_0
z_i	carga da espécie i envolvida em reacções de permuta iónica, adimensional
z_{tm}	zona de transferência de massa
Δm_i	erro do equipamento de medida i
ΔH	variação de entalpia da sorção
$1/n$	parâmetro da isotérmica de Freundlich que se relaciona com a intensidade da sorção

Letras gregas

σ	metade da distância entre as moléculas quando Ψ_{LJ} é igual a zero
ε	nível mínimo de energia para o qual as forças atractivas entre moléculas correspondem a um potencial negativo (2)
ε	porosidade do leito de casca de pinheiro na coluna de sorção
α	parâmetro da isotérmica de Radke-Prausnitz
δ	parâmetro da isotérmica de Fritz-Schlunder

β	parâmetro da isotérmica de Redlich-Peterson
α_i	ordem da reacção de cinética de sorção
γ	tensão superficial
γ_1	parâmetro da isotérmica de Fritz-Schlunder
Γ_i	excesso do componente i na superfície
Ψ_{LJ}	potencial Lennard-Jones correspondente ao potencial energético de ligação das moléculas
ϕ_n	grau de associação da molécula
ρ	massa volúmica aparente do sorvente
τ	tempo correspondente a 50% de saturação no modelo de Yoon-Nelson

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1. OS PESTICIDAS E O PENTACLOROFENOL

Os pesticidas, e especificamente o pentaclorofenol (PCP – *pentachlorophenol*), são compostos introduzidos no ambiente para controlo de pragas mas que paralelamente têm acção nefasta sobre o Homem. Ao longo deste capítulo faz-se uma resenha da informação existente sobre o pentaclorofenol, nomeadamente relativamente à sua produção e utilização, vectores da sua dispersão no ambiente e consequências para o Homem. É feita uma compilação da informação relativa aos métodos de quantificação de PCP em amostras aquosas e das suas propriedades físicas e químicas que são determinantes para o estudo da eliminação do PCP das matrizes ambientais. Termina-se com a exposição de algumas metodologias apresentadas por diferentes autores no sentido de minimizar a concentração de PCP no ambiente.

1.1 OS COMPOSTOS TÓXICOS NO AMBIENTE – POLUENTES ORGÂNICOS

Cerca de 70 000 compostos sintéticos são utilizados em todo o mundo e entram nos cursos de água ou na atmosfera, sendo desta forma dispersos no ambiente (Fent, 1996). Apenas uma fracção destes compostos pode provocar efeitos, agudos ou crónicos, adversos nos organismos, com os últimos a despertar especial atenção, uma vez que são mais subtis e só reconhecíveis após longos períodos de exposição. Tais compostos têm três propriedades críticas:

1. Elevada actividade biológica com correspondente elevada toxicidade;
2. Elevada persistência e mobilidade no ambiente; e
3. Tendência para se bioacumularem, com reflexos a nível da cadeia alimentar.

Os principais factores que estão subjacentes à toxicidade dos micropoluentes são a dosagem e a sensibilidade dos organismos, exercendo efeitos crónicos a todos os níveis biológicos. Por exemplo, micropoluentes como os metais pesados, pesticidas, hidrocarbonetos poliaromáticos, organoestanhosos, alquilfenóis, etc. têm acção:

1. a nível molecular, podendo provocar mutações, tumores ou inibições enzimáticas;

2. a nível da célula, afectando as membranas; e
3. nos organismos afectando os órgãos, o crescimento e desenvolvimento, alterações de comportamento, a imunidade ou o aparelho reprodutivo.

Consequentemente, há um reflexo a nível das populações e ecossistemas incidindo na composição e densidade das espécies (Fent, 1996).

Na década de 70 do século XX alguns organismos dos Estados Unidos da América (EUA), liderados pela *Environmental Protection Agency* (EPA), elaboraram uma lista de 65 compostos tóxicos e uma lista mais alargada contendo 129 compostos prioritários no sentido de avaliar as suas concentrações nos efluentes descarregados pelas diferentes actividades industriais (Keith e Telliard, 1979). Esta problemática surge porque a exposição humana aos compostos tóxicos pode ocorrer de forma directa ou indirecta, esta bastante mais silenciosa e geralmente involuntária, cuja trajectória mais comum será a contaminação do ar ou água, passando para a erva e plantas, e posteriormente em toda a cadeia alimentar.

Existe um conjunto de compostos orgânicos que são muito estáveis e quimicamente pouco reactivos às condições ambientais comuns, pelo que são considerados Poluentes Orgânicos Persistentes – POP (Jones e Voogt, 1999). Os compostos deste grupo são utilizados como herbicidas, pesticidas, fungicidas e como matérias primas na produção de outros compostos químicos. A UNEP - *United Nations Environment Programme* considera doze compostos pertencentes a esta categoria, a saber: Aldrina, Hexaclorobenzeno, Clordano, Mirex, Dieldrina, Toxafeno, DDT, Endrina, Heptacloro, a família dos Policlorobifenilos (PCBs) das Dioxinas e dos Furanos (Fisher, 1999). Estes dois últimos grupos de compostos resultam da incineração de outros produtos químicos ou são produtos secundários de várias reacções químicas (Wittich, 1998). Outros compostos químicos estão a ser considerados como potenciais candidatos a incluir nesta lista incluindo pesticidas organoclorados, o PCP, parafinas policloradas, o cloreto de vinilo (monómero), o pentabromodifenileter e bifenilos polibromados (extintores de incêndios), nonilfenol e etoxilatos de nonilfenol e por fim hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) (UNIDO, 2003).

Os compostos acima referidos são lipofílicos, essencialmente não voláteis e extremamente difíceis de degradar, tendendo a bioacumular na biosfera. Em ambientes aquáticos e nos solos, tendem a ficar fortemente sorvidos nos sólidos, predominantemente mais ricos em matéria

orgânica, evitando a fase aquosa. Nos organismos, a sua afinidade pelas fases orgânicas estimula a acumulação nos tecidos adiposos. Consideram-se persistentes porque têm tempos de semi-vida longos em solos, sedimentos, ar e organismos em geral, apesar de não haver consenso sobre a definição de “persistente”. Na prática, considera-se que estes compostos podem ter tempos de semi-vida de vários anos em solos ou sedimentos e de vários dias na atmosfera (UNIDO, 2003).

1.2 O PENTACLOROFENOL – UM POLUENTE PRIORITÁRIO

Englobado no conjunto de compostos cujas propriedades de persistência no ambiente estão em avaliação, está o PCP. É um produto sintético cujo primeiro registo da sua síntese data de 1872 (Merz e Weith, 1872, referência cruzada de WHO, 1987). Desta forma, todo o composto detectado no ambiente provém exclusivamente de actividades humanas. O PCP puro é um cristal branco em forma de agulha com um odor forte a fenol que se acentua quando é aquecido. A utilização do PCP a nível industrial não é feita nesta forma mas sim como PCP comercial ou o seu sal de sódio, Na-PCP, ou, em menor representatividade, em sal de potássio, K-PCP, ou éster de ácido láurico, L-PCP. A utilização industrial de PCP teve início na década de 1930 como fungicida no tratamento da madeira mas posteriormente viu alargado o seu campo de aplicação como biocida num conjunto de indústrias transformadoras e na agricultura.

De acordo com a União Europeia (UE), o PCP é uma substância prioritária (Decisão N° 2455/2001/CE de 20 de Novembro) e perigosa devido à sua toxicidade, persistência e bioacumulação (Directiva do Conselho 86/280/CE de 12 de Junho, Decreto Lei n°56/99 de 26 de Fevereiro) pelo que a sua utilização está restringida pela Directiva 91/173/CEE do Conselho de 21 de Março a aplicações industriais que a utilizem em formulações com concentrações inferiores a 0,1%.

As vantagens principais que impulsionaram a utilização de produtos com PCP e seus derivados relacionam-se com a sua eficiência e largo espectro de acção, a solubilidade em óleo (PCP) ou em água (Na-PCP), a persistência limitada no ambiente e baixo custo económico (WHO, 1987; Crosby, 1981). Em climas temperados, um produto de madeira que apresente garantia funcional de 5 anos pode aumentar a sua funcionalidade 8 vezes após tratamento com PCP (Crosby, 1981). Por estas razões, o PCP e os seus sais têm uma variedade de aplicações na indústria, na agricultura, e em aplicações domésticos onde têm sido usados como algicidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas e moluscicidas.

A produção de PCP comercial baseia-se em dois métodos distintos: a cloração sequencial de fenol com aumento de temperatura na presença de catalisador, ou a hidrólise alcalina do hexaclorobenzeno em metanol e outros álcoois dihidricos numa mistura aquosa de solventes, em autoclave a 130-170°C. Relativamente ao Na-PCP, actualmente é produzido por dissolução de flocos de PCP numa solução de hidróxido de sódio. Na sequência dos processos produtivos, formam-se numerosos sub-produtos clorofenólicos, devido às reacções de cloração incompletas, mas também microcontaminantes tóxicos, particularmente éteres clorados, dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos, cujo aparecimento é favorecido em condições de temperatura e pressão elevadas. De facto, a incineração não controlada de PCP comercial ou de materiais impregnados com este composto é uma fonte significativa de furanos e de dioxinas no ambiente.

1.2.1 Produção e Utilização

Historicamente, o PCP e os seus derivados foram utilizados a nível industrial e doméstico. A Tabela 1.1 refere-se às várias funções a que se destinavam estes compostos. Embora o PCP e os seus sais tenham tido variadas aplicações, a mais significativa era, e continua a ser, a utilização na preservação de madeira para construção. Dados de 1981, referem que das 23 000 toneladas de PCP consumidas nos Estados Unidos da América, 80% eram utilizadas na indústria de tratamento da madeira, enquanto 6% seriam aplicados na redução de biofilme na indústria de pasta e de papel e apenas 3% destinavam-se a outros fins como a preservação de tintas, controlo de ervas daninhas, entre outros. Os restantes 11% eram utilizados na produção de Na-PCP, cuja aplicação é essencialmente antimicrobiana. (Crosby, 1981).

Actualmente, na União UE e nos EUA, as principais aplicações de químicos contendo PCP são a prevenção de aparecimento de fungos na madeira verde, como anti-fúngico em produtos de madeira e na produção de produtos têxteis específicos (lonas e produtos afins) (Penta Task Force, 1999). Há ainda registos actualizados que apontam para a utilização de PCP como agente amaciante e preservante na produção de borracha (http://www.scorecard.org/chemical-profiles/uses.tcl?edf_substance_id=87%2d86%2d5). Este biocida é comercializado sob várias designações que correspondem a produtos com diferentes concentrações de PCP. Por exemplo o *PCP-100 ANTIMICROBLAL*, apresenta-se com um teor de PCP de 99,99%, o *DOWICIDE *7*, onde cerca de 96% corresponde a PCP ou o *POLETOP FLUID* com 10% (http://www.scorecard.org/chemical-profiles/pesticides.tcl?edf_substance_id=87%2d86%2d5).

Tabela 1.1 Utilização de PCP e seus sais (adaptado de WHO,1987; Crosby, 1981).

Utilização	Composto específico
Herbicida para ervas daninhas	PCP
Insecticida para colmeias e uso em estufas	PCP
Anti-microbiano em fluidos de arrefecimento	Na-PCP
Lavagem de frutos após colheita	Na-PCP
Microbiocida para cordas, serapilheiras, lonas, algodão	PCP
Microbiocida no tratamento de peles	K-PCP, PCP
Microbiocida e insecticida para tratamento da madeira	PCP
Microbiocida para lamas de prospeção de petróleo	PCP
Fumigante para interiores de contentores de transporte	PCP
Herbicida para controlo de vegetação não alimentar	PCP
Anti-míldio na indústria de processamento de lãs	L-PCP, Na-PCP
Anti-traça na limpeza de tecidos	L-PCP
Aditivos da tinta	PCP
Agente anti-microbiano em papel e painéis	PCP
Anti-fungo em têxteis exceptuando a lã	L-PCP
Impregnação de cabos	L-PCP
Fungicidas em produtos adesivos	Na-PCP
Controlo de biofilme na indústria da pasta e do papel	K-PCP, Na-PCP
Preservante em cimento	Na-PCP
Agentes anti-espuma	Na-PCP
Papel para alimentos líquidos e sólidos	Na-PCP
Cola para contentores	Na-PCP
Preservante de produtos de madeira	PCP, Na-PCP, L-PCP
Preservante de revestimentos	Na-PCP
Anti-oxidante da borracha	Na-PCP
Preservante de alginato de amónia	Na-PCP

A partir de 1991, através da Directiva 91/173/CEE do Conselho de 21 de Março, foi decretada a proibição de produção de PCP nos países da UE, passando a ser totalmente importado, principalmente dos EUA. Entre 1983 e 1986, a produção de PCP nos EUA decresceu de 20 000 para 14 500 toneladas, das quais 12 700 toneladas destinaram-se ao consumo interno e apenas cerca de 1 000 toneladas foram exportadas. Dados de 1987 relativos à produção de PCP indicam que apenas uma empresa dos Estados Unidos dedicava-se à produção de PCP, tendo nesse ano produzido cerca de 10 900 toneladas (Toxicological Profile, 2001).

Na UE, os níveis de utilização totais de PCP estão em declínio desde 1980. Em 1996, a importação por países europeus estimava-se em cerca de 426 toneladas, um valor bastante inferior ao reportado no início dos anos 80 do século passado, 2500 toneladas. Dados de 1996 indicam que o Reino Unido importou cerca de 30 toneladas de PCP, enquanto que em Portugal, Espanha e França entraram 108, 144 e 126 toneladas de Na-PCP, respectivamente (Muir e Edulje, 1999). Nos restantes Estados membros e países que limitam os mares do Norte e Báltico, no geral, houve proibição da utilização de produtos contendo PCP (Penta Task Force, 1999). De

facto, a Directiva 1999/51/CE de 26 de Maio de 1999 que adapta ao progresso técnico pela quinta vez o anexo I da Directiva 76/769/CEE, estabelece que países como a França, Irlanda, Portugal, Espanha e o Reino Unido podem utilizar substâncias ou preparações de pentaclorofenol, seus sais e ésteres, em concentração ponderal superior a 0,1% em instalações industriais onde seja garantido que não ocorre a emissão e/ou descarga do PCP em quantidades superiores à estabelecida pela legislação em vigor. Estes compostos poderão apenas ser aplicados no tratamento de madeira, a qual não pode ser utilizada no interior de edifícios, no fabrico e reparação de recipientes para culturas, embalagens que possam estar em contacto com matérias-primas, produtos intermédios ou produtos acabados destinados à alimentação humana e/ou animal ou outros materiais que possam estar em contacto com os produtos referidos anteriormente. Para além do tratamento da madeira, também é autorizada a utilização do PCP ou seus derivados na impregnação de fibras e têxteis pesados não destinados à confecção de vestuário ou à utilização em mobiliário e decoração, ou também em situações pontuais no tratamento de madeiras e alvenarias infectadas por fungos em edifícios de interesse cultural, artístico ou histórico. Em qualquer caso, as preparações utilizadas devem ter um teor total de hexaclorodibenzoparadioxina não superior a duas partes por milhão (ppm). Estabelece ainda a mesma directiva que as embalagens dos preparados de PCP ou derivados não podem ter capacidade inferior a 20 litros nem podem ser vendidas ao público em geral.

Apesar das indicações da UE para a cessação de produção de PCP e L-PCP, parte do PCP importado pelo Reino Unido é transformado em L-PCP, que é consumido internamente, exportado para França (Muir e Eduljee, 1999) e para países tropicais e semi-tropicais destinando-se a aplicações domésticas e na indústria têxtil (WHO, 1987).

Além da UE, também tem sido feito um esforço por outros países para minimizar a utilização destes compostos. O Canadá, o Japão e os Estados Unidos impuseram a eliminação da sua utilização em aplicações que não sejam o tratamento da madeira e inclusive a EPA determinou a cessação das aplicações em tratamento de madeira que esteja em contacto directo com humanos, animais domésticos ou gado bem como com rações animais (WHO, 1987). Apesar de todos os esforços encetados para minimizar a introdução de PCP no ambiente, há que ter em consideração que a importação de produtos para a UE de países terceiros é ainda um factor de risco elevado de exposição a estes compostos. A preocupação centra-se nomeadamente na importação de têxteis do sudoeste Asiático, de madeira da Malásia e do Chile e de curtumes de vários países nos quais a legislação não é restritiva (Muir e Eduljee, 1999).

Vários produtos alternativos ao PCP foram testados como agentes de preservação da madeira, mas poucos ganharam proeminência comercial. Os que efectivamente foram consolidados como tal, o creosote, os produtos à base de arsénio e os organoestânicos, apresentam igualmente propriedades toxicológicas e perigosas para o ambiente. Estes problemas têm sido minimizados uma vez que a madeira tratada apresenta vantagens de custo, conservação de energia, compatibilidade ambiental e utilização de recursos renováveis comparativamente com as alternativas actuais, o metal ou o cimento (Crosby, 1981).

A impregnação da madeira com PCP é efectuada maioritariamente em sistemas pressurizados, com soluções a 5%, ficando uma pequena parcela para tratamento em banhos de imersão em soluções de 0,1% em fuel N°2 ou querosene (Crosby, 1981; WHO, 1987), desta forma, a lixiviação de PCP da madeira tratada é minimizada pela aplicação feita por intermédio de um óleo. A utilização na agricultura ou fins relacionados envolve soluções aquosas de maior concentração. Existem ainda produtos biocidas nos quais o PCP é adicionado como agente activo secundário podendo o seu teor atingir valores próximos de 10% (WHO, 1987). Nestas situações, os agentes principais são o 2,4-dinitrofenol, o fluoreto de sódio, sais de dicromato, arsenato de sódio, ou óxido de arsénio (Irwin *et al.*, 1997).

O tratamento da madeira com PCP dissolvido em querosene ou fuel provoca a sua penetração nas células, particularmente as do interior. Se por um lado parte do composto é lixiviado ou vaporiza, com o tempo a actividade biológica diminui e o PCP livre é minimizado. A aplicação do PCP faz com que este fique ligado às paredes celulares, principalmente à lamela média, talvez por ligações de hidrogénio à lenhina, formação de complexos de transferência de carga ou por formação de acetal ou ésteres (Crosby, 1981).

1.2.2 Fontes de Exposição

O PCP contamina as águas superficiais e subterrâneas a partir de instalações de tratamento de madeira e de locais de tratamento de resíduos perigosos. Também contamina os solos como resultado de derrames, deposição incontrolada ou pelo seu uso comum como pesticida. As fontes de contaminação atmosférica mais significativas são a evaporação da madeira tratada e a aplicação por pulverização na agricultura.

No ar, solos, e águas superficiais, o PCP tem um período de vida de horas a dias. O composto é degradado por microrganismos no solo e água superficial e nesta última, assim como no ar, também sofre fotodegradação por luz solar, decompondo-se em outros compostos também prejudiciais. Por exemplo, a *p*-tetraclorohidroquinona (TCH), um metabolito da degradação ambiental do PCP, é mais tóxico em células cultivadas que o PCP, uma vez que provoca fracturas na cadeia de DNA (Irwin *et al.*, 1997). As hidroquinonas são tóxicas para o sangue e sistema cardiovascular, pele, aparelho respiratório e reprodutivo, rins, fígado e sistema gastrointestinal e imunitário, classificando-se também como suspeitas de ser carcinogénicas (http://www.scorecard.org/chemical-profiles/summary.tcl?edf_substance_id=123%2d31%2d9). Outro mecanismo de biodegradação é a metilação do PCP, cujo produto final é o pentacloroanisol (PCA) que é suspeito de ser carcinogénico, pertencendo ao grupo de 2B de acordo com a IARC (*International Agency for Research on Cancer*). Este composto é tóxico para os rins, fígado, sistema gastrointestinal, sistema imunitário e endócrino. (http://www.scorecard.org/chemical-profiles/summary.tcl?edf_substance_id=1825%2d21%2d4#ranking). Desta forma, a contaminação ambiental e consequências para os organismos vivos não resulta apenas do efeito directo do PCP mas também dos compostos aos quais dá origem por acção de agentes naturais.

A contaminação ambiental com o PCP ou respectivos sais e ésteres tem origem no próprio processo produtivo ou nas suas utilizações. No primeiro caso, a poluição é localizada e potencialmente mais acentuada. Alguns dados referentes aos anos de 1985 e 1986, apontam para emissões atmosféricas de PCP de cerca de 18 kg/ano na produção de 2000 ton PCP/ano e 65 kg/ano na produção de 2000 ton NaPCP/ano. Nos efluentes líquidos, a descarga de Na-PCP é semelhante, enquanto que a produção de PCP não gera águas residuais (WHO, 1987). Já no que concerne aos resíduos, a produção de PCP e do seu sal de sódio são responsáveis pela libertação de PCP para o ambiente de 1350 kg/ano e 900 kg/ano, respectivamente.

Actualmente, a utilização de PCP nos países europeus ocorre maioritariamente sob a forma de Na-PCP, cuja pressão de vapor é muito baixa supondo-se que apresenta menor risco para o ambiente (CSTE.EEC, 1998). Contudo, o PCP e o seu sal de sódio co-existem no meio dependendo da acidez (*pKa* de 4.7). Acresce o facto da madeira ser normalmente ácida, pelo que, após a aplicação de Na-PCP, a espécie activa no ambiente é o PCP. Consequentemente vaporiza-se da superfície da madeira, apresentando elevado risco de exposição por inalação, principalmente em ambientes interiores. O mesmo sucede com a contaminação de solos, que sendo

predominantemente ácidos, induzem a presença de PCP molecular, que é mais volátil e hidrofóbico que o Na-PCP original. Desta forma, fica adsorvido reversivelmente às partículas, pela afinidade com a matéria orgânica do solo, lixiviando para as águas superficiais e subterrâneas ao longo de períodos bastante alargados. Na realidade, embora seja possível identificar a origem das emissões para o ambiente, é importante recordar que as componentes ambientais estão inter-relacionadas por uma tendência de partição dos poluentes, não havendo estagnação e limites definidos para a sua migração. A partição esperada do PCP na água, solo, sedimentos e ar é 74.2%, 12.3%, 11.5% e 2.1%, respectivamente (Penta Task Force, 1999 que refere Mackay *et al.*, 1992).

No ano de 2002, nos EUA, foram descarregados aproximadamente 1200 kg de PCP para o ambiente, com origem nos sectores industriais referidos na Tabela 1.2. Actualmente, a volatilização do PCP é um dos meios mais importantes de dispersão no ambiente. Na fase de aplicação industrial, e dependendo do processo utilizado, há a volatilização de quantidades significativas de PCP, o que também acontece a uma fracção importante do PCP que é aplicado no controlo de biofilme em torres de arrefecimento, sendo transportado para o ar com o vapor. Mas a fracção correspondente à emissão atmosférica de PCP das madeiras tratadas representa um elevado risco uma vez que a exposição do Homem é directa e prolongada. Isto porque entre 30 e 80% do PCP aplicado em madeiras coníferas volatiliza em 12 meses, dependendo da temperatura e dos solventes utilizados na aplicação (Toxicological Profile, 2001). A incineração de produtos com cloro assim como a incineração de madeira tratada é igualmente fonte de contaminação atmosférica de PCP, sendo esta última também um veículo importante de emissão de dioxinas e furanos para o ambiente. (Toxicological Profile, 2001)

Tabela 1.2 Emissões de PCP por sectores de actividade em 2002 nos EUA.

Sector industrial	Fracção da descarga de PCP
Madeira	89,4%
Eléctrico, gás e serviços sanitários	9,7%
Retalhistas	0,5%
Produtos de pedra, argila e vidro	0,4%

http://www.scorecard.org/chemical-profiles/rank-industrial-sectors.tcl?edf_substance_id=87%2d86%2d5&edf_chem_name=PENTACHLOROPHENOL&type=mass&category=total_env&modifier=na&fips_state_code=Entire%20United%20States&how_many=100

Uma das consequências da volatilização de PCP é a poluição indirecta dos solos e sedimentos através da deposição pela precipitação (chuva e neve). Contudo, a libertação directa para os solos

pela aplicação como herbicida, pela lixiviação de produtos tratados com PCP ou por derrames industriais e deposição de resíduos são fontes significativas deste poluente no solo. Após a aplicação de PCP em estufas a níveis de 15 e de 45 kg/ha, encontram-se resíduos no solo de 20,4 e 69,1 mg/kg, respectivamente (Irwin *et al.*, 1997). A avaliação da dispersão de poluentes nos EUA em 1999 indicou que 97,5% das emissões totais de PCP para o meio ambiente tiveram como receptor final o solo. (Toxicological Profile, 2001).

Na Europa existe alguma informação relativa à contaminação de solos com PCP. Wennrich *et al.* (2000) determinaram valores de PCP em solos da Alemanha, na região de Bitterfeld, de 2615 e 1611 µg/kg, em terrenos junto ao rio Mulde, que durante décadas serviram como esgoto da indústria química da região. Na Finlândia foram analisadas amostras de terrenos abandonados próximos de uma unidade de preservação de madeira e detectaram-se concentrações da ordem de 390 ppm (Kitunen *et al.*, 1990). A avaliação feita a sedimentos de cursos de água de rios da Holanda mostra que a concentração de PCP tem vindo a decrescer. Por exemplo, análise a amostras em 1991 apresentaram um valor médio de 29,70 µg/kg, com um máximo de 200 µg/kg, mas nos anos de 1995 a 1997, o mesmo controlo não detectou PCP nos sedimentos. Esta tendência também foi observada para sedimentos costeiros, mas tipicamente a concentração de PCP nos sedimentos marinhos da Holanda encontra-se no limiar da contaminação, 25 µg/kg, um valor igual ao determinado para o valor de concentração sem efeito nos organismos, PNEC – *predicted no effect concentration*. (Muir e Edulje, 1999).

Relativamente a França, país no qual ainda se verifica a aplicação industrial de PCP, sedimentos analisados da região nordeste mostraram a contaminação com valores entre 20 e 63 mg/kg de sedimento, enquanto as amostras de água superficial e matéria em suspensão apresentaram níveis de PCP entre 0,005-3,3 µg/L e 1,6-179 µg/kg, respectivamente. Já na região de Landes e Gironde, em meios receptores de efluentes de indústria de tratamento de madeira, registaram-se concentrações médias de 500 mg/L, com um máximo de 2500 mg/L (Muir e Eduljee, 1999).

Em Portugal, onde a importação de PCP em 1996 rondou as 108 toneladas (Muir e Eduljee, 1999), não há dados relativos à sua monitorização no ambiente. Já no Reino Unido existem registos de valores de PCP em águas marinhas e superficiais, de 0,001 µg/L e 0,02 µg/L, respectivamente. Relativamente a Espanha, os dados existentes referem-se à concentração de PCP no mar Mediterrâneo, com valores inferiores ao limite de detecção (0,001 µg/L), embora a aplicação de Na-PCP no tratamento anti-fúngico em pinhais esteja associado a áreas da zona da

costa Atlântica. Ainda relativamente a regiões da Europa, neste caso para a Alemanha, dados recentes apontam para concentrações de 79,50 µg/L e 3,53 µg/L em água subterrânea da região de Bitterfeld e Antonie, respectivamente (Schellin e Popp, 2004).

A água é, de facto, um meio de disseminação do PCP, havendo registo de descargas em sistemas municipais e águas superficiais de efluentes industriais relacionados com as actividades de tratamento da madeira, produção de energia, da indústria têxtil e curtimento de peles (Toxicological Profile, 2001). Na Tabela 1.3 são apresentados alguns dados relativos a emissões de PCP através de efluentes líquidos de diferentes actividades. A informação relativa ao ano de 1999, indica que nos EUA uma fracção de 1,25% do PCP descarregado no ambiente ocorreu por intermédio de efluentes líquidos (Toxicological Profile, 2001).

Tabela 1.3 Concentração de PCP encontrada em efluentes das indústrias mencionadas e estações e tratamento de efluentes líquidos e resíduos (Irwin *et al.*, 1997).

Origem do efluente	Concentração máxima ⁽¹⁾ (ppb)
Lavandarias (automáticas e outras)	27
Minas de carvão	3
Metalomecânicas (transformação de ferro e aço)	25
Tratamento e tingimento de curtumes	3100
Componentes eléctricos e electrónicos	10
Fundições	140
Equipamento fotográfico	350
Farmacêuticas	110
Formulação de tintas	490
Produção de papel e pasta de papel	1400
Processamento de borracha	10
Centrais termoeléctricas	6,5
Têxteis	15
Processamento de produtos em madeira	8300
Produção de polímeros (plásticos)	4,6 ⁽²⁾
ETAR de uma fábrica de papel e pasta de papel	
Afluente à ETAR	3,1
Lagoa de arejamento	1,3
Efluente na descarga para o rio	0,6

⁽¹⁾ Ref. USEPA: Treatability Manual 1:8.5.1-8.5.5, USEPA-600/2-82-001a (1981)

⁽²⁾ Concentração média

A preocupação com a contaminação ambiental por PCP promoveu um estudo de análise de risco no ambiente marinho por parte dos representantes da indústria de cloro e alcali da região do Mar do Norte - Euro Chlor (Penta Task Force, 1999). Este trabalho envolveu a recolha de dados relativos à análise de PCP em amostras aquosas e de sedimentos de rios, estuários e zonas costeiras da Alemanha, Holanda e Reino Unido. De 1983 a 1997 as concentrações de PCP em águas costeiras e de

estuário indicaram uma média inferior a 1 µg/L, com a gama de concentrações entre o não detectado e 0,79 µg/L. Ao longo destes anos houve uma tendência para a diminuição da concentração que reflecte a melhor gestão ambiental por parte das indústrias e a restrição à utilização de PCP e seus derivados. Também nos rios houve uma tendência de diminuição entre 1976 e 1997, com os dados a apontar para valores médios entre 0,01 µg/L e 0,34 µg/L, onde cerca de 67% das amostras tinham concentrações inferiores a 0,1 µg/L.

Tabela 1.4 Critérios de qualidade da água e do solo no que diz respeito à presença de PCP.

	Concentração	Entidade
Solo		
Agrícola	7,6 (mg/kg)	Canada Environmental Quality Guidelines ⁽¹⁾
Residencial/Parque	7,6 (mg/kg)	Canada Environmental Quality Guidelines ⁽¹⁾
Comercial	7,6 (mg/kg)	Canada Environmental Quality Guidelines ⁽¹⁾
Industrial	7,6 (mg/kg)	Canada Environmental Quality Guidelines ⁽¹⁾
Parques infantis	50 (mg/kg)	BUM ⁽²⁾
Área residenciais	100 (mg/kg)	BUM ⁽²⁾
Áreas recreativas	250 (mg/kg)	BUM ⁽²⁾
Áreas comerciais /industriais	400 (mg/kg)	BUM ⁽²⁾
Água		
Superficiais (junto a pontos de descarga)	2 µg/L	Decreto Lei nº236/98 de 1 de Agosto ⁽³⁾
Superficiais (junto a pontos de descarga)	2 µg/L	Decreto Lei nº56/99 de 22 de Fevereiro (transposição da Directiva 86/280/CE)
Águas interiores de superfície, de estuário e marítimas territoriais (junto a pontos de descarga)	2 µg/L	Directiva 86/280/CE de 12 de Junho
Consumo humano		Decreto Lei nº243/2001 de 5 de Setembro ⁽⁴⁾
Pesticidas - por substância	0,1 µg/L	e Directiva do Conselho 98/83/CE de 3 de Novembro
- Total	0,5 µg/L	
Superficiais “frescas”	1 µg/L	Muir e Eduljee, 1999 cita CSTE 1994
Comunitária (Community)	60 µg/L	Canada Environmental Quality Guidelines ⁽¹⁾
Superficial (Aquatic life, freshwater)	0,5 µg/L	Canada Environmental Quality Guidelines ⁽¹⁾
Água (USEPA)	1 µg/L	2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ http://www.ccme.ca/assets/pdf/e1_062.pdf

⁽²⁾ http://www.bmu.de/files/bbodschr_uk.pdf

⁽³⁾ Método de referência cromatografia em fase líquida de alta pressão ou cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões após extracção com solventes adequados e purificação;

⁽⁴⁾ Método de referência cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões após extracção com solventes adequados e purificação;

⁽⁵⁾ <http://www.epa.gov/ost/drinking/standards/dwstandards.pdf>

Os dados disponíveis sobre a concentração de PCP em sedimentos de zonas costeiras e estuários referem que amostras analisadas entre 1991 e 1994 apresentavam, em termos médios, 26,5 µg/kg. Amostras recolhidas nas mesmas zonas entre 1995 e 1997 indicaram a presença de PCP abaixo do limite de detecção (inferior a 10 µg/kg). Em sedimentos de rios a tendência é a mesma uma vez que as 244 amostras recolhidas e analisadas entre 1985 e 1994 apresentaram um valor médio de 29,7 µg/kg, e entre 1995 e 1997, 40 amostras dos mesmos locais apresentavam concentrações abaixo do

limite de detecção (Penta Task Force, 1999). Para minimizar as consequências do PCP no ambiente alguns organismos oficiais definiram níveis máximos para a sua concentração em várias matrizes, valores esses apresentados na Tabela 1.4.

1.2.3 Efeitos nos microorganismos, organismos humanos e ambiente

O PCP é tóxico para os microorganismos (bactericida e fungicida), plantas (algicida e herbicida), animais invertebrados e vertebrados (insecticida e moluscicida) e para o Homem. De acordo com a IARC, o PCP é classificado no grupo 2B, o que significa que é possivelmente carcinogénico para os humanos, e segundo a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) encontra-se no grupo B2, provavelmente carcinogénico para humanos. Por outro lado, o PCP está referenciado como carcinogénico pela *California's Proposition 65*, a lista actual de produtos que reconhecidamente provocam o cancro emitida pelo Estado da California, EUA, (<http://www.oehha.ca.gov/prop65/pdf/P65single123104.pdf>). A classificação europeia atribui ao PCP os símbolos T+ (muito tóxico) e N (perigoso para o ambiente), enquanto a classificação estabelecida pelas Nações Unidas indica que o PCP encontra-se na Classe 6.1, que engloba as substâncias tóxicas que podem causar a morte ou produzir efeitos muito graves para a saúde do ser humano se forem ingeridas ou inaladas, ou se entrarem em contacto com a pele.

A exposição difusa do Homem a PCP, anterior à proibição da produção e comercialização, ocorria principalmente por ingestão de alimentos de água contaminada e pela exposição a produtos de uso doméstico (EEA, 2003). A alimentação como veículo de contaminação surge não apenas pela aplicação de PCP na produção dos alimentos mas também pela sua utilização em materiais das embalagens e transporte (Crosby, 1981). Após a proibição da produção e comercialização do PCP, a causa principal de intoxicação é a inalação em ambientes contaminados, exteriores ou interiores, onde existe madeira tratada com PCP. Em 1995 foi publicado um trabalho que apresentou dados relativos a determinações de PCP em amostras de madeira de caixas, paletes, painéis, aparas de madeira, materiais de decoração de interiores de habitações e restos de caixilharia de janelas (Pohlandt *et al.*, 1995). As amostras de caixas e paletes tinham origem em países como a Argentina, Alemanha, Índia, Itália e Espanha, onde 4 de 39 amostras foram identificadas com contaminação. A madeira de materiais de decoração e caixilharias de janelas apresentavam elevadas concentrações de PCP considerando que o limite permitido para PCP neste tipo de materiais na Alemanha é de 5 mg/kg. Em peças de decoração interior o valor mais elevado encontrado foi 11,6 mg/kg mas em caixilhos foi determinado um

valor de 163 mg/kg. Outros dados preocupantes emergem de análises efectuadas a 65 tintas utilizadas em brinquedos, que mostraram que 9 destas tinham concentrações de PCP entre 100 e 2700 mg/kg, ou da avaliação desenvolvida em aparas de madeira utilizadas nas camas de aviários, onde foi verificada que em camas frescas a concentração de PCP variava entre 0,6 e 83 mg/kg e em camas de 8 semanas os valores desciam para 0 a 4,1 mg/kg (Irwin *et al.*, 1997). Na Tabela 1.5 está apresentada mais alguma informação relativa à monitorização de PCP em diferentes amostras ambientais.

Tabela 1.5 Dados apresentados por vários autores referentes à concentração de PCP em diferentes amostras ambientais às quais os indivíduos estão directamente expostos.

Amostra	Concentração	Observações	Fonte
Ar exterior	0,63 ng/m ³	Monitorização junto a uma incineradora, média em ambiente urbano e rural; Detroit; Canadá	Cessna <i>et al.</i> , 1997
Ar exterior	3,68 ng/m ³ (máximo) (> 0,43 – 3,68 ng/m ³)	Local afastado de possíveis fontes; Yellowknife, Canadá	Cessna <i>et al.</i> , 1997
Ar interior	25,3 ng/m ³ (<0,3 - 576 ng/m ³)	Análise a 75 habitações de 30 prédios (com aplicação anterior de produtos com PCP); Alemanha	Schenelle-Kreis <i>et al.</i> , 2000
Partículas suspensas no ar interior	3,5 µg/g (0,083 - 79 µg/g)	Análise a 75 habitações de 30 prédios (com aplicação anterior de produtos com PCP); Alemanha	Schenelle-Kreis <i>et al.</i> , 2000
Madeira (construção de estábulos)	10 - 320 000 pg/g	Estudo não foi conclusivo mas sugere contaminação da carne animal pela madeira tratada com PCP (por inalação e ingestão ao ruminar pedaços de madeira); vários Estados, EUA	Fries <i>et al.</i> , 2002
Alimentação animal, solos e outras amostras	< limite de detecção	Vários Estados; EUA.	Fries <i>et al.</i> , 2002
Bivalves	745 µg/kg (máximo)	Região marinha a 300 m de local de armazenamento de madeiras tratadas; Grécia	Machera <i>et al.</i> , 1997
Sedimentos	371 µg/kg (máximo)	Idem	Machera <i>et al.</i> , 1997
Água marinha	18 µg/kg (máximo)	Idem	Machera <i>et al.</i> , 1997
Sedimentos	1,44 – 34,4 µg/g	Delta do rio Pearl; China	Hong <i>et al.</i> , 2005

A avaliação da concentração de compostos semi-voláteis em partículas depositadas funciona como um método simples de avaliação de contaminação de interiores de edifícios, considerando a concentração de 1 µg/g de PCP em partículas recentemente depositadas um indicador dessa contaminação (Shenelle-Kreis *et al.*, 2000). Meißener e Schweinsberg (1996) relacionam o PCP em

atmosferas interiores com o excretado pela urina como uma forma de medir o grau de exposição dos indivíduos.

Um aspecto bastante interessante e preocupante prende-se com a detecção de resíduos de PCP ou seus metabolitos não apenas em materiais de embalagens em madeira, mas também em produtos relacionados, uma vez que o PCP é também utilizado como fungicida em madeira verde ou directamente nas árvores. É o caso do aparecimento de tricloroanisol em rolhas de cortiça como resultado da degradação do PCP aplicado nos sobreiros, ou ainda a detecção de PCP em papel para condicionar alimentos, PCP esse aplicado no tratamento das árvores e refractário em todo o processo de produção de papel (Fleet, 1992).

Porém, qualquer impacto adverso de exposição a PCP na saúde humana ou vida selvagem não é fácil de confirmar. Isto porque há um grande número de factores que não são controlados sendo por tal difícil estabelecer relações causais. Por exemplo a variabilidade na dieta dos indivíduos, os diferentes padrões de exposição, a exposição a produtos de degradação e principalmente o período de tempo entre a exposição e a observação dos efeitos tornam os estudos conduzidos com falhas a nível da sua conclusão.

Os níveis mais elevados de exposição com consequências mais drásticas estão associadas a saúde ocupacional na actividade de processamento e tratamento da madeira, onde os trabalhadores apresentam valores de PCP dos fluidos orgânicos superiores a 1 parte por milhão e onde os casos letais estão associados a concentrações na gama das 100 partes por milhão. A exposição profissional a PCP depende da tecnologia usada. Por exemplo na aplicação por imersão foi calculada a exposição a 0,272 mg de PCP/(kg.dia), em aplicações por pulverização com NaPCP (1% w/w) de 0,059 mg de PCP/(kg.dia), para aplicação de pulverização industrial de 0,674 mg de PCP/(kg.dia). A *Occupational Safety & Health Administration* (OSHA) definiu como o Nível de Exposição Permitida para o PCP – a quantidade que um trabalhador pode estar exposto a um químico durante oito horas por dia e 40 horas por semana sem protecção respiratória, de 0,5 mg/m³ (Irwin *et al.*, 1997). Alguns dados da avaliação de PCP em fluidos biológicos estão apresentados na Tabela 1.6.

O PCP é absorvido rapidamente através da pele, pulmões e mucosa gastrointestinal, ligando-se às proteínas do plasma sanguíneo distribuindo-se assim por todo o organismo (Irwin *et al.*, 1997; Toxicological Profile, 2001). A elevada solubilidade em solventes orgânicos é determinante na sua

toxicidade uma vez que controla a capacidade de ligação às estruturas celulares lipofílicas. Nos animais, a DL_{50} (dose letal a 50% dos animais testados em 30 dias) por exposição dérmica é da mesma ordem de grandeza da encontrada com a exposição por ingestão (Tabela 1.7).

Tabela 1.6 Concentração de PCP em fluidos biológicos

Amostra	Concentração	Observações	Fonte
Leite materno	2,15 ng/g (média)	11 mulheres; Guangzhou, China	Hong <i>et al.</i> , 2005
Urina	6,7 µg/L (pc ¹ 98)	691 indivíduos; Alemanha	Becker <i>et al.</i> , 2003
	5,0 µg/L (pc 95)		
	1,9 µg/L (média) ou		
	1,13 µg/g creatinina		
Urina	1,2 µg/g creatinina	População em geral; EUA	Hill <i>et al.</i> , 1995a (referência cruzada de Becker <i>et al.</i> , 2003)
Urina	1,6 µg/L (média)	87 indivíduos; Canadá	Thompson e Treble (1994) referência cruzada de Cessna <i>et al.</i> , 1997
Urina	3,4 µg/L	População em geral; EUA	Cline <i>et al.</i> , 1989 (referência cruzada de Cessna <i>et al.</i> , 1997)
Urina	6,3 µg/L	6000 amostras; <i>National Health and Nutrition Examination Survey</i> ; EUA	DHHS, 1994 (referência cruzada de Cessna <i>et al.</i> , 1997)
Urina	142 µg/L	Exposição ocupacional	Colosio <i>et al.</i> , 1993 (referência cruzada de Colosio <i>et al.</i> , 1999)
Urina	> 10 µg/g creatinina (9% das pessoas)	Habitações com painéis de madeira tratada com PCP, onde a análise das partículas em suspensão no ar tinham cerca de 40 µg/g	Meißener e Schweinsberg, 1996
	> 15 µg/g creatinina (6% das pessoas)		
Soros orgânicos	35,9 µg/L (média) (20,7 - 133 µg/L)	Mulheres com exposição crônica; Heidelberg, Alemanha	Gerhard <i>et al.</i> , 1999
Sangue	Média de 10 µg/L	Exposição ocupacional (> 6 meses)	Daniel <i>et al.</i> , 1995
Sangue	713,7 ng/g gordura (pc 95)	200 mulheres de 50 a 65 anos de idade; Antuérpia e Peer, Bélgica	Koppen <i>et al.</i> , 2002
	395,4 - 960,3 ng/g gordura		
Sangue	170 a 1800 ng/g gordura	Homens; Suécia	Referência cruzada de Koppen <i>et al.</i> , 2002
Plasma	6,1 µg/L (pc 95)	623 indivíduos; Frankfurt, Alemanha	Heudorf <i>et al.</i> , 2000
Plasma	17,32 µg/g (pc 95, máximo)	130 crianças e jovens; região urbana, Alemanha	Heudorf <i>et al.</i> , 2003
	2,08 - 2,69 µg/g (pc 95)		
Plasma	207 µg/L	Exposição ocupacional	Colosio <i>et al.</i> , 1993 referência cruzada de Colosio <i>et al.</i> (1999)

¹pc: percentil

Tabela 1.7 Toxicidade aguda ao PCP medida como DL₅₀ (Adaptado de Crosby, 1981)

Espécie	Exposição	Dosagem tóxica (mg/kg)
Ratos (M, F)	Ingestão	146
(M)	Dérmica	320
(M)	Inalação	11,7
(M, F)	Intraperitoneal	420
Coelhos	Ingestão	550
Ovelhas	Ingestão	120
Bezerros	Ingestão	140
Salmão	Água ⁽¹⁾	0,15 mg/L ⁽²⁾
Peixe vermelho	Água ⁽³⁾	0,22 mg/L ⁽³⁾

⁽¹⁾ K-PCP⁽²⁾ Nesta situação é medida a concentração letal na água;⁽³⁾ Na-PCP

Em situações de exposição aguda ao PCP, este pode ser rapidamente metabolizado e excretado pelo organismo, principalmente através da urina. Mas existem registos de mortes relacionadas com a exposição intensiva em ambientes quentes (Crosby, 1981; EPA, 1999). Em situações de exposições crónicas, o tempo de semi-vida no organismo é bastante grande, até 20 dias (EPA, 1999), distribuindo-se pelos tecidos dos rins, coração e glândulas renais. Existem também registos de acção a nível do sistema nervoso central e sistema imunitário (Irwin *et al.*, 1997), do aumento do tamanho do fígado, anemia e diminuição do número de glóbulos brancos no sangue de indivíduos intensivamente expostos a ambientes com PCP (EPA, 1999). Mas os efeitos mais comuns são irritações do nariz, garganta e olhos provocando a obstrução das vias respiratórias, irritação da garganta e olhos lacrimijantes. A exposição dérmica é comum e origina irritações, dermatites, e mais raramente urticária e infecções das glândulas sebáceas. Situações de envenenamento e morte ocorreram em exposição intensa a PCP que é distribuído por todo o organismo através do sangue, uma vez que se liga às proteínas do sangue, podendo provocar paragem cardíaca (Irwin *et al.*, 1997). Os sintomas associados ao envenenamento são espasmos musculares, tremores, hipertremia, respiração intensa, taquicardia e aperto do peito, dores abdominais, vómitos, dificuldades em dormir e confusão mental. O mecanismo toxicológico primário é a aceleração do metabolismo oxidativo das células resultante do desemparelhamento da fosforilação oxidativa. A produção de calor aumenta e desencadeia um processo de hipertermia clínica. Outros sintomas relacionados com o envenenamento sistémico envolvem o aparecimento de suores, fraqueza, tonturas, anorexia e sede intensa.

O PCP inibe o sistema imunitário. Estudos efectuados a trabalhadores expostos mostram que há um aumento de marcadores sanguíneos (células específicas para combater determinadas infecções) mas em que a resposta dos linfócitos é reduzida, provavelmente devido à sua imaturidade (Colosio *et al.*, 1999).

De acordo com ensaios laboratoriais efectuados em animais, o PCP mostrou ter propriedades tóxicas para fetos e embriões e ligar-se a vários receptores hormonais, mas não foram colhidas evidências de ser mutagénico ou teratogénico (Crosby, 1981). Evidências epidemiológicas sugerem que mulheres expostas a ambientes com PCP têm maior risco de abortar e que os bebés poderão ter menor peso à nascença e outras mal formações. Mas os vários efeitos adversos são agravados pela presença de impurezas do produto comercial, como os clorofenóis inferiores (4-12%), hexaclorobenzeno, furanos e dioxinas. Gerhard *et al.* (1999) conduziram um estudo sobre os efeitos da exposição de mulheres a PCP, mulheres com concentração de PCP em soros orgânicos com valores superiores a 20 µg/L, e concluíram que pode actuar a nível endócrino, a nível do hipotálamo e supra-hipotálamo induzindo a diminuição da fertilidade. Outro aspecto bastante interessante relacionado com a presença de PCP em soros orgânicos prende-se com o facto de ser em grupos etários mais jovens que são detectadas concentrações superiores de xenobiótico (Heudorf *et al.*, 2000 ; Heudorf *et al.*, 2003).

O valor de avaliação de risco (Risk assessment values -RAVs) do PCP apresentado pela EPA (*National Center for Environmental Assessment. Integrated Risk Information System. IRIS*), valor que é indicador de potenciar o aparecimento de cancro em indivíduos, é $3,4 \times 10^{-5}$ µg/m³, para contaminação por inalação, e 0,12 µg/kg-dia por ingestão. O mesmo organismo define que a exposição a 0,03 µg/kg-dia corresponde a uma dose de referência diária até à qual o risco de aparecimento de cancro é muito baixa. Estes valores ajudam a definir o nível de risco para a saúde pela exposição crónica a este químico.

1.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

1.3.1 Propriedades do pentaclorofenol e do seu sal de sódio.

O PCP (CAS 87-86-5) e o seu sal de sódio, Na-PCP, pentaclorofenolato de sódio anidro (CAS 131-52-2) ou monohidratado (CAS 27735-64-4) são as formas mais importantes de PCP em

termos de produção e utilização, como já foi apontado anteriormente. Por esta razão na Tabela 1.8 apresentam-se as propriedades destes dois compostos químicos.

Tabela 1.8 Propriedades físicas e químicas do PCP e seu sal de sódio (Crosby, 1981)

	PCP	Na-PCP
Fórmula molecular	C ₆ HCl ₅ O	NaC ₆ Cl ₅ O
Massa molecular relativa	266,4	288,3
Ponto de ebulição	300,6 °C	
Ponto de fusão	190,2 °C	
Massa volúmica (d ₄ ²²) ⁽¹⁾	1,987 g/mL	2 g/mL
Pressão de vapor 20°C	1,7x10 ⁻⁴ mmHg	
Massa volúmica de saturação do vapor ⁽¹⁾	220 µg/m ³	
Volatilidade do vapor a 100°C ⁽¹⁾	0,167 g/100 g de vapor de água	
Solubilidade em gordura 37°C ⁽¹⁾	213 g/kg ⁽¹⁾	
Solubilidade em água		
0°C	0,005 g/L	
20°C	0,014 g/L	22,4 g/L
Solubilidade em solventes orgânicos (25°C)		
Metanol	180 g/L	22 g/L
Acetona	50 g/L	37 g/L
benzeno	15 g/L	Insolúvel
Coeficiente de partição octanol/água, log K _{ow} ⁽¹⁾	4,84 (pH=1,2) 3,56 (pH=6,5) 3,32 (pH=7,2)	
Coeficiente de partição carbono orgânico, log K _{oc} ⁽²⁾	4,5	
pKa	4,7	
Constante de Henry 25°C	3,4x10 ⁻⁶ atm-m ³ /mol	
Fotólise	t _{1/2} = 48 h	t _{1/2} = 0,70 h
Factor de Bioconcentração em peixes ⁽³⁾	770 L/kg	

⁽¹⁾EHC 71, 1987

⁽²⁾Schellenberg *et al.*, 1984

⁽³⁾LaGrega *et al.*, 1994

1.3.2 Propriedades do pentaclorofenol em solução

Os clorofenóis são compostos orgânicos hidrofóbicos ionizáveis (COHI) e ácidos orgânicos, uma vez que perdem o protão H⁺ do grupo hidroxilo. Desta família, o PCP é o ácido mais “forte” com o *pKa* de 4,70 (Crosby, 1981). O número de átomos de cloro que substituem o anel aromático aumenta a sua hidrofobicidade e a acidez relativamente a outros clorofenóis (Lee *et al.*, 1990). A fracção de clorofenol neutro, pode ser avaliada pelo grau de associação da molécula, ϕ_n , que depende do pH da solução de acordo com a Equação 1.1 (Schellenberg *et al.*, 1984).

$$\phi_n = \frac{1}{(1 + 10^{pH - pKa})} \quad \text{Equação 1.1}$$

De acordo com a equação anterior, a predominância de cada uma das espécies depende do pH do meio e do pKa . A distribuição das espécies de PCP neutro ou pentaclorofenolato, $PCPO^-$, em função do pH está representada na Figura 1.1.

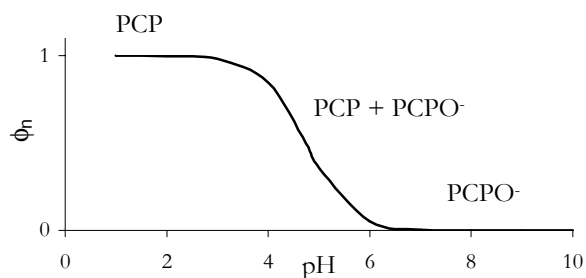


Figura 1.1 Representação esquemática do grau de associação em função do pH para o PCP - descrição das espécies em solução.

Como consequência, a solubilidade em água do PCP é também uma função de ϕ_n , estando a respectiva relação descrita na Equação 1.2.

$$S_{total} = \frac{S_{HA}}{\phi_n} \quad \text{Equação 1.2}$$

Nesta equação, S_{total} representa a solubilidade de ambas as espécies em solução e S_{HA} a solubilidade da espécie neutra. Contudo, Wightman and Fein (1999) estudaram as variações da solubilidade com o pH e com a temperatura e concluíram que abaixo do valor do pKa a solubilidade é constante, aumentando para valores superiores de pH de forma linear. Este aumento resulta da formação de complexos aquosos de pentaclorofenolato de sódio ou devido às actividades dos iões, que aumentam a solubilidade total do clorofenol. Estes autores também mostraram que a solubilidade aumenta com a temperatura com um factor de 2,4 de 25°C para 55°C, mas apenas na gama de pH superior ao pKa . Esta situação pode ser um resultado do efeito da temperatura na polaridade da molécula de água, que diminui com o aumento da temperatura sustentando a solvatação das espécies neutras aquosas. Outro facto demonstrado pelos mesmos

autores foi que o pK_a tende a deslocar-se para valores mais baixos com o aumento da temperatura.

Para além da solubilidade em água, também o coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} , é um parâmetro importante ao qual se faz referência para avaliar a distribuição ambiental dos poluentes orgânicos, uma vez que quantifica a hidrofobicidade da molécula (Nowosielski and Fein, 1998). Como a solubilidade, também o K_{ow} é dependente do pH . Para valores de pH inferiores ao pK_a a distribuição entre as fases orgânica e aquosa não varia ($\log K_{ow} \sim 5$), para valores superiores de pH o K_{ow} diminui com o pH até um valor constante ($\log K_{ow} \sim 1,8$) a pH s superiores a 9. Na gama intermédia os valores de K_{ow} podem ser determinados a partir da Equação 1.3 (Westall *et al.*, 1985).

$$K_{ow,t} = \frac{K_{ow,HA}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \quad \text{Equação 1.3}$$

Na Equação 1.3, $K_{ow,t}$ é o coeficiente de partição octanol-água das espécies em solução, o $K_{ow,HA}$ é o coeficiente de partição octanol-água do PCP neutro e K_a é a constante de acidez do PCP.

Estas propriedades dos compostos, conciliadas com as características do meio são fundamentais no desenvolvimento quer de metodologias para a quantificação, quer de tecnologias para a redução ou eliminação deste poluente no ambiente. Estes temas serão salientados nos capítulos seguintes.

1.4 MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE PCP

A presença de PCP em teores muito baixos nas amostras ambientais requer que a sua determinação envolva um passo para preparação das amostras, normalmente associado à concentração do analito, e um segundo passo de separação e determinação. À técnica mais clássica de preparação de amostras, a extracção com solvente líquido, vão sucedendo-se técnicas que tendem a ultrapassar as desvantagens inerentes a este método, como a extracção em fase sólida (*Solid Phase Extraction* – SPE), a microextracção em fase sólida (*Solid Phase Micro-extraction* – SPME) entre outras. Esta evolução ocorre no sentido de otimizar as condições de

operacionalidade e consequências para o ambiente. Se assim é para amostras aquosas, para amostras sólidas o progresso também avança no mesmo sentido com o surgimento de técnicas como a extracção com fluidos supercríticos (*Supercritic Fluid Extraction* – SFE), ou extracção com água seguida de SPME.

Relativamente à fase de determinação de PCP os métodos sugeridos na bibliografia são: potenciométricos, espectrofotométricos, imunológicos e separativos. Dentro destes últimos existem aplicações em cromatografia em camada fina (*Thin-layer Chromatography*– TLC), em fase gasosa (*Gas chromatography* – GC) com detecção de PCP por captura de electrões (*Electron Capture Detector* - ECD), por ionização de chama (*Flame Ionization Detection* – FID) ou espectrometria de massa (*Mass Spectrometry* – MS), e electroforese capilar (*Capillary Electrophoresis* – EC) com detecção por MS ou detector de matriz de diodos (*Diode Array Dector* – DAD). Dos métodos separativos, a cromatografia em fase líquida (*Liquid Chromatography* – LC) é normalmente indicada para a quantificação de compostos fenólicos, que devido à sua polaridade em GC apresentam picos largos e com cauda, necessitando de ser derivatizados para diminuir a sua polaridade. Os detectores que normalmente estão acoplados ao cromatógrafo em fase líquida para quantificar o PCP são o DAD, o MS, a detecção electroquímica (*Electrochemical Detection* – ED) e também o detector de radiação ultravioleta – UV. Apesar de estar mais indicada para este tipo de compostos, a cromatografia em fase líquida envolve a utilização de grandes quantidades de solventes orgânicos o que gera posteriormente problemas de deposição e, principalmente, não está equipada com detectores específicos como a cromatografia em fase gasosa, cujo melhor exemplo é o ECD, que permitem atingir limites de detecção inferiores (Bagheri e Saraji, 2001).

Dada a variedade de metodologias com vantagens e desvantagens associadas, neste capítulo pretende oferecer-se uma visão das técnicas apresentadas por vários autores na determinação de PCP, apostando para a prossecução do presente trabalho na que mais se adequa aos objectivos enquadrando fiabilidade, qualidade dos resultados, rapidez e menor impacte ambiental.

Antes de apresentar a revisão bibliográfica sobre a determinação de PCP é importante definir uma série de parâmetros determinantes para avaliar o desempenho dos métodos analíticos no intuito de uniformizar os critérios de verificação da conformidade do método aos objectivos.

1.4.1 Parâmetros de desempenho dos métodos analíticos

A adequação dos métodos analíticos aplicados a testes de rotina é, de forma geral, avaliada por estudos de validação de métodos (Eurachem, 2000). Estes estudos assentam na determinação de parâmetros de desempenho obtidos durante o desenvolvimento do método.

Sem apresentar exaustivamente nesta fase a metodologia a seguir para proceder à validação do método, o que será feito numa fase posterior, faz-se de seguida uma abordagem aos parâmetros decisivos na sua avaliação. Normalmente, a validação de um método analítico envolve a avaliação de parâmetros de caracterização, como a selectividade e especificidade, parâmetros de quantificação, como a gama de linearidade, os limites de detecção e de quantificação, e os parâmetros de fiabilidade, como a precisão, a exactidão e a robustez.

A linearidade é uma propriedade importante dos métodos, usada para fazer medições numa determinada gama de concentrações. Esta propriedade corresponde à capacidade do método fornecer resultados directamente proporcionais à concentração da substância em padrões puros ou amostras reais e está relacionada com a variação da inclinação da recta de calibração. A gama de linearidade corresponde ao intervalo entre o valor inferior e o valor superior da substância em análise com as unidades equivalentes às dos resultados obtidos para o método em questão.

É a partir da recta de calibração que podem avaliar-se o limite de detecção, o limite de determinação e o limite de quantificação (Miller e Miller, 1988). O limite de detecção está associado à quantidade ou concentração mais pequena que difere qualitativamente da concentração zero, com a probabilidade de 99% (método EPA 604). Os limites de determinação e de quantificação prendem-se com a certeza dos resultados e são múltiplos do limite de detecção.

Outros autores fazem estes cálculos a partir da resposta do equipamento de detecção ao analito em causa, estabelecendo uma razão entre o que pode ser considerado o sinal de resposta do detector ao analito e do ruído do próprio equipamento. De acordo com este critério, o limite de detecção pode ser determinado pela razão sinal:ruído de 3, o limite de determinação pela mesma razão com o valor de 6, enquanto no limite de quantificação a razão estabelecida é de 10 (Vidal *et al.*, 2004; [http://www.eurachem.fc.ul.pt/Vocabulario % 20.htm](http://www.eurachem.fc.ul.pt/Vocabulario%20.htm)).

Os parâmetros de avaliação da fiabilidade de um método envolvem a precisão e a exactidão. A primeira é medida pela repetibilidade e pela precisão intermédia, representando a variabilidade entre os resultados de análises individuais quando o procedimento é aplicado diversas vezes numa mesma amostra homogénea, em idênticas condições. Enquanto a repetibilidade é determinada num curto intervalo de tempo, considerando-se este intervalo um dia, a precisão intermédia aponta para a variação dos resultados quando há a alteração de um ou mais factores, nomeadamente o período de análise estendido a vários dias. A precisão é normalmente expressa através do coeficiente de variação (CV%) num número significativo de amostras, calculado pela razão entre o desvio padrão e a média de todos os resultados de uma dada análise.

Por outro lado, a exactidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados e um valor aceite como referência, podendo ser avaliada por intermédio de ensaios de recuperação ou utilizando materiais de referência certificados. Este parâmetro é expresso sob a forma percentual, correspondendo à percentagem de recuperação relativamente à concentração esperada.

Parte ou todos estes parâmetros são normalmente apontados pelos autores por forma a apresentar as características dos métodos que reportam. E é de acordo com eles que no próximo capítulo é feito um exame da evolução das metodologias analíticas para a quantificação de PCP em amostras ambientais.

1.4.2 Evolução das metodologias analíticas para a determinação de PCP

O primeiro método descrito para a quantificação de PCP em água foi publicado por Deichmann e Schefer (1942) e envolvia a digestão das amostras com ácido nítrico fumante com posterior determinação espectrofotométrica a 460 nm. De acordo com os autores, este método também era aplicável a material biológico, como tecidos orgânicos, sangue e urina, tendo como princípio a formação de um pigmento vermelho-amarelado pela acção de ácido nítrico fumante no PCP. O método servia para determinar quantidades de PCP entre 0 e 50 mg em 5 mL de amostra, ou seja grandes quantidades de PCP.

As restrições à produção, comercialização e utilização de PCP, bem como a sua avaliação como substância orgânica prioritária com limites máximos admissíveis no ambiente da ordem das partes

por bilião, obrigam à utilização de metodologias que oferecessem níveis de detecção da mesma ordem.

Em amostras de solos, sedimentos, ou resíduos sólidos, a determinação de PCP passa necessariamente pela extracção com um solvente apropriado. A técnica de extracção de compostos orgânicos de amostras baseia-se na maior afinidade destes para um solvente orgânico, quando ambas as fases estão em contacto. Estabelecido o equilíbrio entre as fases, o analito na fracção orgânica é quantificado pelo método apropriado. Um dos problemas que se levanta com a aplicação desta metodologia é a dificuldade de separar emulsões que eventualmente se formem entre as fases (Rodríguez *et al.*, 2000).

O método EPA 8151, cujos parâmetros de qualidade estão referidos na Tabela 1.9, está indicado para a determinação de PCP em solos e resíduos sólidos. A orientação definida pela legislação europeia relativa à descarga de PCP para o meio ambiente, define como limite de determinação de PCP em solos e organismos a concentração de 1 µg/kg. (Directiva 86/280/CE).

Alguns trabalhos relativos à determinação do teor de PCP em solos apresentam a mistura metanol/água como líquido de extracção, obtendo recuperações na ordem dos 80-90% (Oubina *et al.*, 1997; Vidal *et al.*, 2004). Outros solventes indicados para a extracção em matrizes sólidas, solos, madeira ou curtumes, são o tolueno, n-hexano, acetona, cloreto de metileno ou misturas de tolueno/ácido sulfúrico, metanol/acetona, n-hexano/cloreto de metileno e n-hexano/acetona (Fischer *et al.*, 1996; Polese e Ribeiro, 1998; Voogt *et al.*, 1998; Buhr *et al.*, 2000; Abbas *et al.*, 2001; Becker *et al.*, 2002). De acordo com Buhr *et al.* (2000), a extracção pode ser optimizada se for executada em banho de ultra sons.

Wennrich *et al.* (2000) apresentam uma variação da extracção convencional com solvente, onde o solo é extraído com água (com 3 a 5% de metanol, acetona ou acetonitrilo e 3% ácido fosfórico) a 125°C durante 10 min, com posterior exposição a uma microfibrilha para microextracção em fase sólida e detecção por GC-MS. Com esta metodologia, os autores alcançaram o rendimento de extração do solo de 45%, com limite de detecção de 6,7 µg/kg e a repetibilidade de 11,6%.

A extracção com fluidos supercríticos, nomeadamente dióxido de carbono, foi apresentada por Leblanc *et al.* (1999) e Meyer e Kleiböhmer (1995) aplicada à determinação de PCP por GC-ECD em madeira e curtumes, respectivamente, obtendo recuperações de cerca de 100%. Leblanc *et al.*

(1999) reportam o limite de detecção em amostras de madeira de 0,6 mg/kg com esta metodologia.

Relativamente à análise de PCP em matrizes aquosas, a UE, com a Directiva 86/280/CE de 12 de Junho, indica que a preparação das amostras de águas superficiais deve passar pela extracção com solvente apropriado e subsequente determinação em cromatografia em fase líquida de alta pressão ou cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões. De acordo com a mesma directiva, os parâmetros de qualidade mínimos para aplicação do método, a exactidão e a precisão, devem ser de 50 % para uma concentração que represente duas vezes o valor do limite de determinação, valor este definido de 2 µg/L para efluentes e 0,1 µg/L para águas.

Tabela 1.9 Alguns métodos e respectivos parâmetros de qualidade para a determinação de PCP em água.

Método	Técnica de preparação da amostra	Método de quantificação	Limite de detecção (µg/L)	Recuperação (%)	Repetibilidade (RSD%)	Família de compostos
604	Extracção com cloreto de metileno	GC-ECD	7,4	93 ¹	26	Fenóis
625 ²	Extracção com cloreto de metileno	GC-FID				
	Extracção com cloreto de metileno	GC-MS	3,6	97 ³	39	Ácidos orgânicos
8151	Extracção com éter dietílico	GC-ECD	0,076	130	31	Herbicidas clorados
515.1	Extracção com éter etílico	GC-ECD	0,032	130	31	Ácidos clorados
515.2	Extracção em fase sólida	GC-ECD	0,16	103	18	Ácidos clorados
525.2	Extracção em fase sólida	GC-MS	1	111	15	Compostos orgânicos
555	Extracção em fase sólida	HPLC-UV	1,6	99	5	Ácidos clorados
Standard Methods 6420B	Extracção com cloreto de metileno	GC-FID	7,4	93	n.i. ⁴	Fenóis
ASTM ⁵ D5317	Extracção com éter etílico	GC-ECD	0,076	87	20	Ácidos orgânicos clorados

¹ Gamas de recuperação entre 56,7 e 113,5 µg/L (para um parâmetro de 100 µg/L)

(<http://www.epa.gov/waterscience/methods/guide/625.pdf>).

² Este método está referido especificamente para água residual.

³ Gamas de recuperação entre 38,1 e 151,8 µg/L (para um parâmetro de 100 µg/L)

(<http://www.epa.gov/waterscience/methods/guide/625.pdf>).

⁴ n.i.- não indicado

⁵ ASTM: American Society for Testing and Materials

Os métodos propostos pela EPA para a quantificação de PCP têm em consideração a proveniência das amostras, água de consumo, superficial ou residual, e a família de compostos que se pretende determinar. Consequentemente, estão definidas várias técnicas de preparação das amostras e diferentes metodologias de separação e quantificação (Tabela 1.9). Em cada metodologia é sugerido o limite de detecção, a recuperação numa amostra adicionada com um padrão, bem como a repetibilidade. Na mesma tabela há também referência a métodos propostos por outros organismos oficiais e respectivas características.

Os métodos EPA mais frequentemente citados para a determinação de PCP são os 604 e 625, sendo também nestes métodos onde o PCP está definido como composto poluente grave. Mas da análise da Tabela 1.9 é possível verificar que estes métodos não são adequados às exigências da legislação comunitária relativa à determinação deste composto, nomeadamente, pelo facto de apresentarem valores muito elevados para o limite de detecção.

Neste contexto, Zuin *et al.* (1999) procederam à extracção com hexano em águas naturais potencialmente contaminadas com hexaclorohexano e pentaclorofenol e posteriormente quantificaram com GC e ECD. Com este procedimento obtiveram o limite de quantificação de PCP de 5 ng/L, e para um nível de fortificação das amostras de 10 ng/L atingiram 81,5% de recuperação com erro relativo de 2,4%, o que parece mais conveniente.

A extracção com solventes líquidos requer a acidificação das amostras, volumes elevados de amostra (normalmente 1 litro), limpeza prévia das amostras também com solventes e são bastante demoradas envolvendo, nalgumas situações, várias extracções. Como pode ser constatado pela informação da Tabela 1.9, os dados para a recuperação apesar de adequados, apresentam uma gama bastante alargada e baixa precisão. Para avaliar a complexidade do procedimento, veja-se, por exemplo, o método EPA 515.1, o que apresenta o limite de detecção mais baixo. Neste método, a 1 litro de amostra é adicionado hidróxido de sódio 6N para ajustar o pH a 12, hidrolisando desta forma os derivados. Posteriormente é necessário fazer a lavagem da amostra com duas porções de 60 mL de diclorometano e acidificá-la com ácido sulfúrico 12 N. Segue-se então uma extracção com 120 mL de éter etílico e mais duas com 60 mL cada do mesmo solvente que é então evaporado até 1 mL e ao qual se adiciona metil-t-butil-éter (MTBE). A porção resultante sofre derivatização com a adição de diazometano, também cancerígeno, e após a remoção deste reagente em excesso, os ésteres resultantes são determinados por cromatografia em fase gasosa equipada com detector por captura de electrões. Por esta descrição

sucinta do método é possível aquilatar as grandes desvantagens desta técnica que se prendem com a utilização de grandes volumes de solventes tóxicos com custo económico elevado, a incapacidade de proceder à automação do procedimento e o tempo de operação envolvido bastante significativo (Buchholz e Pawliszyn, 1993).

Os limites de detecção aceitáveis destes métodos devem-se sobretudo à grande quantidade de analito em amostras de grande volume. Para ultrapassar a necessidade de utilizar grandes volumes de solventes orgânicos, Schellin e Popp (2004) apresentaram uma metodologia em que a extracção é assistida por uma membrana permeável ao analito (MASE – *membrane assisted solvent extraction*). Esta membrana, em forma de saco, onde são colocados 800 µL de acetato de etilo, é introduzida num frasco com 15 mL de amostra aquosa, onde permanece com agitação o tempo determinado como óptimo, seguindo-se a LC-MS. Esta técnica demonstrou níveis de recuperação de 95,4% (erro relativo de 12,7%) e o limite de detecção de 0,595 µg/L.

Na mesma linha, para a determinação de pesticidas organoclorados em água de rios, Nakamura *et al.* (2001) utilizam extracção micro líquido-líquido, em que apenas 10 mL de amostra saturada com cloreto de sódio, são extraídos com 3 mL de hexano, durante 3 minutos, após os quais a fracção orgânica resultante é analisada por injeção de elevado volume (“*high volume injection*”) no cromatografo em fase gasosa, equipado com detector de espectrometria de massa. A recuperação obtida em amostras de água de rio adicionadas com padrão de 2 ng/L situou-se entre os 75 e os 111%, com o erro relativo entre 2,9 e 15%.

Esta tendência para substituir o método tradicional de extracção líquido-líquido reflecte-se no progresso da SPE e da SPME. As mais valias associadas à SPE são a redução significativa de volumes de solventes orgânicos e a aptidão para desenvolver procedimentos automatizados, havendo cada vez mais sistemas integrados com a associação directa entre o processo de extracção e o de quantificação. Mesmo em situações em que os sistemas não estão acoplados, a SPE é bastante menos demorada que a extracção líquido-líquido. Embora os limites de detecção para métodos com extracção com solvente sejam inferiores aos limites com SPE, as repetibilidades são bastante piores, mostrando a dificuldade de manter o procedimento em extracções consecutivas (Tabela 1.9).

Na SPE recorre-se à afinidade dos analitos com uma fase sólida, onde ficam retidos, sendo posteriormente eluídos com solventes adequados. Apesar de não ser eliminada a necessidade de

utilização de solventes orgânicos, quando comparando com a extracção líquido-líquido, a sua redução em volume potencializa a afirmação desta técnica de preparação de amostras. Têm sido desenvolvidas uma multiplicidade de fases sólidas, que apresentam afinidade para compostos fenólicos, e especificamente para o PCP, que se apresentam em cartuchos ou membranas, que variam no tamanho das partículas e na quantidade de sorvente. Embora a oferta de sistemas para SPE englobem sorventes de sílica, carvão ou poliméricos, à base de poliestireno divinil-benzeno, são estes últimos os mais aplicados no tratamentos de amostras para determinação de PCP. A grande diferença entre os sorventes poliméricos não modificados está relacionada com a dimensão das partículas do material dentro dos cartuchos, a sua área específica superficial e o grau de ligação das suas unidades estruturais (Rodríguez *et al*, 2000).

Vários autores publicaram trabalhos com a aplicação de SPE na determinação de PCP em água. As colunas utilizadas variam entre as de carvão grafitizado e as LiChrolut EN, Envi-Chrom P, OASIS HBL ou de polianilina, estas todas poliméricas. Existem também registos da aplicação destes sorventes poliméricos sob a forma de membranas, que por sinal mostram-se bastante aptas uma vez que com pequenos volumes de amostras atingem-se limites de detecção da ordem de 0,02 µg/L (Jáuregui *et al*, 1997; Jáuregui e Gálceran, 1997). A capacidade de reprodução do método de extracção mostrou ser bastante aceitável com repetibilidade de 6% e precisão intermédia de 7%.

Na extracção com colunas de poliestireno-divinilbenzeno, o limite de detecção mais baixo, 0,01 µg/L, foi referido por Vidal *et al*. (2004) aplicando colunas OASIS HLB de 120 mg. Azevedo *et al*. (2000) utilizaram a mesma fase estacionária mas em cartuchos de menor quantidade, 60 mg, e registaram o limite de detecção de 0,1 µg/L. Estes trabalhos apresentam recuperações de PCP da amostra aquosa de 71% e 80%, respectivamente.

Com as restantes colunas de poliestireno-divinilbenzeno, a bibliografia aponta para recuperações entre 89% e 101,6%, com erros relativos máximos de 14%, onde os limites de detecção se encontram na gama de 3 ng/L a 0,8 µg/L (Pocurull *et al*, 1996; Castillo *et al*, 1997; Oubina *et al*, 1997; Bagheri e Saraji, 2001).

Turnes *et al*. (1996a) utilizaram cartuchos de carvão grafitizado para a extracção do PCP e procederam à quantificação por electroforese capilar com detecção por matriz de díodos, atingindo o limite de quantificação em 100 mL de amostra de 60 ppt, definindo este limite como

o valor correspondente a uma razão sinal:ruído de 10. A avaliação da precisão intermédia resultou no valor de 7,2%. Outro trabalho com colunas de carvão grafitizado mas com detecção por GC-MS-MS reporta limites de detecção muito baixos de 0,05 ng/L (Turnes *et al.*, 1996b) ou 0,08 ng/L com separação por cromatografia em fase gasosa e detecção por emissão atómica (Rodríguez *et al.*, 1996). Vale a pena vincar o facto de que o limite pode baixar quando aumenta o volume da amostra tratado e a massa de sorvente da coluna de extracção.

Os métodos EPA 515.2, 525.5 e 555 baseiam-se em extracção em fase sólida do PCP. No último está prevista a utilização de colunas com sorvente não polar de fase reversa à base de sílica (C₁₈) e no método 525.2 utilizam-se membranas de C₁₈, em vez de colunas. Destes métodos o que oferece melhor limite de detecção, 0,16 µg/L, é o método 515.2, com a extracção a ser conduzida em membranas de poliestireno-divenilbenzeno e detecção por GC-ECD (Tabela 1.9). Comparando os métodos de extracção com solvente e os requerem extracção em fase sólida verifica-se que estes últimos são os que apresentam valores de recuperação próximas de 100% com erros associados à repetibilidade inferiores.

Em jeito de breve conclusão pode referir-se que os métodos com aplicação de SPE resultam em limites de detecção inferiores relativamente à extracção líquido-líquido, diminuindo a complexidade do procedimento e os erros associados. Porém, em qualquer dos casos, recorre-se sempre a solventes orgânicos que necessitam ser concentrados, estando este processo de evaporação associado a perdas consideráveis de analito por volatilização (Turnes *et al.*, 1996b; Rodríguez *et al.*, 1996).

Outra configuração experimental da extracção em fase sólida é a microextracção em fase sólida. Ao contrário de fazer passar a solução aquosa através da fase estacionária, coloca-se uma fibra no seio da solução. O princípio que rege esta metodologia é a absorção dos compostos orgânicos que estão na amostra aquosa pelo revestimento polimérico não volátil de um suporte de sílica, e são, desta forma, transferidos para o injector de um cromatógrafo, sendo dessorvidos pelo efeito da temperatura, no caso de cromatografia em fase gasosa, ou por eluente, em cromatografia em fase líquida. Os tempos requeridos para este procedimento são da ordem dos minutos, ao contrário das horas necessárias para executar a extracção líquido-líquido. Apresenta grandes vantagens relativamente a este último, bem como à SPE, porque elimina por completo a necessidade de solventes, é bastante rápido, simples e cumpre com os limites de detecção definidos pelos métodos de referência (Buchholz e Pawliszyn, 1993). Outro aspecto muito

importante prende-se com a supressão da necessidade de derivatizar os fenóis, incluindo o PCP, para posterior determinação por GC.

A SPME não se baseia na extracção exaustiva dos analitos da amostra, mas no estabelecimento de um equilíbrio entre a concentração do analito na amostra e no material de revestimento da fibra. Desta forma, a optimização do processo de extracção passa pela definição das fibras com maior afinidade para os compostos a analisar e determinação das melhores condições de extracção. Existem disponíveis vários revestimentos, estando a opção relacionada com a polaridade e a volatilidade dos compostos (Alpendurada, 2000). Conforme as propriedades dos compostos pode então optar-se por fibras de polidimetilsiloxane (PDMS) ou de poliácritalato (PA) para a determinação de compostos apolares ou polares, respectivamente, ou fibras de polidimetilsiloxane-divenilbenzeno (PDMS-DVB), carboxen-polidimetilsiloxane (Carboxen-PDMS), carbowax-divenilbenzeno (CW-DVB) e carbowax-*templated resin* (CW-TPR) para várias famílias de compostos orgânicos.

Devido à sua polaridade, a fibra de PA é considerada a mais adequada para a determinação de compostos fenólicos. As fibras de PDMS poderão apresentar bons resultados optimizando as condições de temperatura, tempo de extracção, pH e salinidade da amostra (Alpendurada, 2000). Estas variáveis são determinantes na extensão da extracção com microfibras, uma vez que controlam a força motriz que rege a passagem dos analitos da fase aquosa para a fase orgânica. Estas variáveis estão relacionadas com o aumento da difusão e com a diminuição da solubilidade dos compostos na fase aquosa. Se por um lado a diminuição de solubilidade é controlada com a adição de um sal à fase aquosa, aumentando a sua força iónica, e pela diminuição do pH, mantendo os fenóis na sua forma indissociada, o aumento de difusão garante-se com a agitação da solução e com o aumento da temperatura de extracção. Alguma atenção tem que ser dada à definição da temperatura dos ensaios, porque esta tem 2 efeitos opostos, isto é, o seu aumento melhora a difusão dos analitos na fase aquosa mas reduz a constante de distribuição entre as fases, uma vez que o processo de adsorção é exotérmico.

Na família dos clorofenóis há a ressaltar o facto de a sua polaridade estar directamente relacionada com o grau de substituição do anel benzénico. O PCP é considerado um composto apolar, com o $\log K_{ow}$ de 4,84, pelo que na literatura existem referências à aplicação de polaridade tão diferente como a fibra de PA e de PDMS. Buchholz e Pawliszyn (1994) mostraram que a distribuição de PCP entre a fase sólida e a fase aquosa, K , era de 370 e 170 para as fibras PDMS

(espessura de filme de 100 μm) e PA (espessura de filme 95 μm), respectivamente. Uma conclusão semelhante foi reportada por Barták e Čáp (1997). Mas uma vez que a polaridade dentro desta família de compostos é bastante variável, a fibra de PA tornou-se mais universal em termos de aplicação.

Os limites de detecção de PCP apresentados por diferentes autores variam entre 0,001 e 5 $\mu\text{g/L}$ com fibras de PA e detecção por GC-FID e GC-MS, determinado a partir da razão sinal:ruído de 3, com os piores valores associados à determinação com FID (Buchholz e Pawliszyn, 1993; Buchholz e Pawliszyn, 1994; Lee *et al.*, 1998; Doorn *et al.*, 1998; Helaleh *et al.*, 2001). Ribeiro *et al.* (2002), utilizando a fibra de PA e GC-MS, indica o limite de detecção de 0,005 $\mu\text{g/L}$, mas definindo este limite a partir da razão sinal:ruído de 20.

Buchholz e Pawliszyn (1994) determinaram o limite de detecção de PCP (0,14 $\mu\text{g/L}$) em matrizes aquosas com fibras de 100 μm PDMS com GC-MS, atingindo um valor idêntico ao obtido com a fibra de 85 μm PA (0,11 $\mu\text{g/L}$). De acordo com os mesmos autores, os limites poderiam ser melhores se a opção passasse pela aplicação de detectores mais específicos para o PCP, uma vez que o FID e o MS têm baixos factores de resposta a este composto.

A aplicação da SPME para quantificação de PCP com cromatografia líquida foi apresentada por Sárrion *et al.* (2002) e por González-Toledo *et al.* (2001) com fibras CW-TPR com detecção electroquímica e de matriz de díodos, respectivamente. Sárrion *et al.* (2002) atingiram limites de detecção bastante baixos, 3 a 8 ng/L, calculado com base na razão sinal:ruído de 3, com repetibilidade de 7% e precisão intermédia de 10% (CV%).

A recuperação associada a esta metodologia determinada por Doorn *et al.* (1998) foi de 86% (7% desvio padrão) em águas superficiais e 87% em água residual (com 12% de desvio padrão). Já Ribeiro *et al.* (2002) e Halaleh *et al.* (2001) obtiveram a recuperação de 95,9% e 108,8% com erro relativo de 12% e 0,9%, respectivamente. No que diz respeito à repetibilidade os vários autores apresentam percentagens para o coeficiente de variação entre 4 e 12% (Lee *et al.*, 1998; Buchholz e Pawliszyn, 1993; Buchholz e Pawliszyn, 1994; Möder *et al.*, 1997; Ohlenbusch *et al.*, 2000; Helaleh *et al.*, 2001; Sárrion *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2004).

A aplicação da SPME mostrou-se bastante eficiente na determinação de PCP em leite materno, aplicando uma fibra de 85 μm PA, obtendo-se o limite de detecção de 0,98 $\mu\text{g/L}$ e limite de

determinação de 3,71 µg/L (Röhrig e Meisch, 2000). Em amostras de sangue, a utilização de fibras de 85 µm PA mostraram igualmente versatilidade, obtendo Röhrig *et al.* (1998) o limite de detecção de 0,14 µg/L e limite de determinação de 0,5 µg/L.

Existem algumas referências a métodos alternativos à determinação de PCP em água, solos ou outras matrizes. Estes métodos recorrem às propriedades dos analitos ou dos seus derivados pela adição reagentes específicos às amostras. Por exemplo, o PCP interage com as propriedades espectrofotométricas das porfirinas, na gama de comprimentos de onda entre 400 e 450 nm. A alteração da intensidade do espectro das porfirinas é proporcional à concentração do PCP. Com este método, dependendo da porfirina adicionada, obtem-se diferentes limites de detecção de PCP nas amostras, correspondendo o mais baixo a 0,5 µg/L, com a adição de cobre-mesa-tetra(4-carboxifenil)porfirina (Awawdeh *et al.*, 2005). O mesmo acontece com a reacção do PCP com o ácido nítrico, na presença de iodeto de potássio e leucocristal violeta, que induz a formação de cristal violeta proporcional à concentração de PCP. A amplitude desta reacção pode ser medida no comprimento de onda de 592 nm. Esta metodologia foi aplicada satisfatoriamente em amostras de água, ar, plantas, efluentes têxteis e amostras biológicas (Agrawal *et al.*, 1998). Contudo, as medições espectrofotométricas não são muito específicas e comparativamente pouco sensíveis sendo aplicáveis a soluções puras ou controlo de rotina (EHC 71, 1987).

As propriedades químicas do PCP permitiram a aplicação de métodos electroquímicos, especificamente potenciométricos, pela presença do pentaclorofenolato em soluções alcalinas. Abbas *et al.* (2001) apresentam a preparação de membranas específicas para a determinação da concentração de PCP em soluções aquosas, após extracção com solvente líquido, pela formação do complexo tetrazolium-pentaclorofenolato como material electroactivo. Os autores descrevem o método como alternativa para a determinação de PCP, caracterizando-o como sensível, selectivo, de baixo custo e fácil implementação, mas apresentam o limite de detecção de 10 mg/L, o qual pode ser considerado bastante elevado para os níveis ambientais esperados. Embora mais complexo, Mali *et al.* (1998) apresentam um método potenciométrico com aplicação de um eléctrodo de base enzimática híbrido, que detecta a passagem de electrões da espécie tetracloro-1,4-benzoquinona resultante da oxidação do PCP por bis(trifluoroacetoxi)iodobenzeno. O limite de detecção determinado foi de 2,66 µg/L, com as amostras a serem tratadas por SPE com colunas C₁₈. Ainda que o limite de detecção possa ser considerado baixo, há que enfatizar o facto de este método estar sujeito a interferências que podem mascarar os resultados.

Tem também havido uma evolução da aplicação de testes imunológicos para a avaliação de presença de PCP em amostras de diferentes proveniências, uma vez que a acção dos pesticidas é a inibição das enzimas nos organismos. Estes testes detectam a presença de anticorpos numa matriz com auxílio de uma reacção enzimática de imobilização. A quantificação é estimada pela adição de um substrato enzimático corado, que ao reagir com a enzima muda de cor. A extensão da reacção é medida pela absorvância desse substrato. Este método é conhecido por ELISA – “*enzyme linked immunosorbent assay*” e foi proposto como um método de rastreamento de baixo custo, rápido e fácil de automatizar, principalmente em análises de campo, pois avalia a probabilidade do PCP estar presente a concentrações definidas, havendo *kits* disponíveis para o efeito, para concentrações em águas de 0,005 µg/L e para solos de 0,5, 10 e 100 mg/kg de solo (Método 4010A, EPA). Contudo, e apesar de haver concordância entre os seus resultados e determinação por SPE-LC-MS, este método não é específico podendo haver interferências de outros compostos presentes nas amostras (Oubina *et al.*, 1997; Método 4010A, EPA).

Da análise da informação sobre a determinação de PCP, verifica-se que a extracção em fase sólida com microfibras apresenta parâmetros de qualidade da mesma ordem de grandeza ou melhores do que os definidos pelos métodos de referência, EPA Método 604 e Método 625. Por este motivo e pela facilidade de implementação da técnica associada a todas as demais vantagens supra referidas, a SPME é uma técnica cada vez mais aplicada para a preparação de amostras para análise compostos vestigiários em diferentes matrizes como a água, solos, fluidos biológicos, ar, alimentos, etc... É também por este motivo que foi implementada esta técnica na prossecução dos objectivos do presente trabalho, associada ao sistema de detecção de espectrometria de massa onde é possível avaliar as estruturas presentes bem como os produtos de degradação do PCP.

1.5 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE PCP EM ÁGUA CONTAMINADA

As tecnologias destrutivas de poluentes convencionais englobam os tratamentos biológicos, térmicos e físico-químicos (Pera-Titus *et al.*, 2004). Os tratamentos biológicos geralmente envolvem períodos bastante longos de tratamento uma vez que os consórcios microbianos são sensíveis aos xenobióticos, enquanto os processos térmicos estão normalmente associados a emissões atmosféricas de poluentes perigosos, as dioxinas e os furanos, pelo que apenas pontualmente são praticados. Os tratamentos físico-químicos envolvem a floculação,

precipitação, adsorção, lavagem com ar, ou osmose inversa (Pera-Titus *et al.*, 2004). Da grande panóplia de tratamentos que estão publicados, vai fazer-se uma breve explanação dos que são alusivos ao tratamento de PCP, com especial atenção para aplicações em água.

Existem referências à aplicabilidade de tratamentos biológicos de PCP em matrizes aquosas. Os tratamentos biológicos anaeróbios foram estudados, entre outros, por Ye *et al.*, (2004), Duff *et al.* (1995), Juteau *et al.* (1995), Piringer e Bhattacharya (1999) e Koran *et al.* (2001) obtendo, nalguns casos, percentagens de remoção de 99%, mas os investigadores consideraram que o principal mecanismo para a diminuição da concentração no efluente era a sorção na biomassa. Contudo, o trabalho apresentado por Guthrie *et al.* (1984) também dedicado à avaliação da eficiência de um reactor anaeróbio na degradação de PCP, mostrou que havia mineralização do poluente, não sendo provável que ocorresse a sua bioadsorção ou volatilização. Os mesmos autores verificaram que apenas na fase de aclimação a concentração de PCP teria que ser suficientemente baixa, inferior a 200 µg/L, mas que após esta fase o processo era viável até 5 mg/L de PCP. Esta mesma conclusão foi retirada por Moos *et al.* (1983), mas em reactores aeróbios, verificando que o PCP era mineralizado com a libertação de CO₂ e incorporação de carbono na matéria celular. Melin *et al.* (1997) , em ensaios num reactor de leito fluidizado, avaliaram a redução da concentração inicial de 2,5 mg/L para valores inferiores a 2 µg/L, mas com tempo de retenção hidráulico bastante longo, cerca de 268 min, após 1 ano de funcionamento do reactor com o PCP como a única fonte de carbono e energia.

Os processos de oxidação química, Processos Oxidativos Avançados (POA), envolvem a produção e consequente reacção de radicais hidroxilo (HO•), que é o oxidante mais poderoso a seguir ao fluoreto (Pera-Titus *et al.*, 2004). Vários processos de oxidação de clorofenóis podem ser utilizados para este fim, em sistemas homogéneos ou heterogéneos, com a adição de vários reagentes para iniciar o mecanismo, como TiO₂/UV, H₂O₂/UV, foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e ozono (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂), ou apenas a utilização da energia solar (Fang *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 1999; Fukushima e Tatsumi, 2001; Hincapié *et al.*, 2005; Pera-Titus *et al.*, 2004). As vantagens estão associadas à baixa selectividade dos processos, oferecendo um grande leque de acção em tratamento de águas residuais e, como há várias possibilidades de produção do radical hidroxilo, podem ser adaptadas a requisitos especiais no tratamento. Todavia, a sua maior desvantagem prende-se com os custos económicos elevados (Hincapié *et al.*, 2005). Nomeadamente, a utilização de lâmpadas UV ou a produção de ozono torna o processo caro, o que potencializa a utilização da radiação solar (com comprimento de onda superior a 300 nm) nos processos com

foto-Fenton e catálise heterogénea com TiO_2 . De acordo com Pera-Titus *et al.* (2004) estas técnicas conduzem à quase total degradação da matéria orgânica, com a mineralização dos poluentes, tendo como produtos finais o dióxido de carbono, água e ião cloreto. Por outro lado, outros autores desenvolveram trabalhos onde identificam um conjunto bastante complexo de produtos de degradação fotolítica do PCP (Piccinini *et al.*, 1998; Hong *et al.*, 2000). Cite-se como exemplo os que são formados em maiores quantidades, os tetraclorofenóis, hexaclorobenzeno ou pentaclorobenzeno, e em menores percentagens alguns bifeniléteres e policlorodibenzo-*p*-dioxinas (Hong *et al.*, 2000).

A degradação da molécula de PCP, com a quebra das ligações dos átomos de cloro ou do grupo hidroxilo ao anel aromático por acção de energia da radiação, $h\nu$, é semelhante à que ocorre na natureza, sem acção antropogénica. Alguns autores avaliaram este mecanismo em laboratório através da incidência da radiação UV (Benitez *et al.*, 2003; Piccinini *et al.*, 1998; Ho e Bolton, 1998; Hong *et al.*, 2000) ou radiação solar em superfícies de TiO_2 (Pechi *et al.*, 2001; Hincapié *et al.*, 2005) e verificaram que a cinética depende do pH, da concentração inicial de PCP, da temperatura e da intensidade da radiação.

Vários trabalhos realizados nesta área demonstraram existir um efeito sinérgico pela hifenização de diferentes técnicas de oxidação, nomeadamente em processos de degradação com peróxido de hidrogénio - Fenton e UV (Engwall *et al.*, 1999; Ho e Bolton, 1998) ou com luz solar (Hincapié *et al.*, 2005). A oxidação com peróxido de hidrogénio baseia-se na transferência de electrões entre a molécula de H_2O_2 e um metal que age como catalisador homogéneo, sendo a situação mais comum o ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) mas também existem trabalhos publicados com molibdato como dador de electrões ($\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_6^{2-}$) (Tai e Jiang, 2005), por acção enzimática (Zhang e Nicell, 2000) ou pela aplicação directa de corrente eléctrica para optimizar o processo - electro-Fenton (Song-hu e Xiao-hua, 2005).

Por fim, no que diz respeito aos POAs, a aplicação de ozono é um processo muito eficiente e limpo, sem acção prejudicial nos organismos, mas que associado a custos bastante elevados, uma vez que é produzido *in situ* exigindo grandes quantidades de energia. A acção do ozono envolve a produção de radicais hidroxilo em meios alcalinos, ou por métodos catalíticos com metais de transição, radicais esses que agem sobre o anel aromático substituído, por ataque nucleófilo com produção de produtos intermédios como a tratracloro-*p*-benzoquinona e tetracloro-*p*-hidroquinona. Estes produtos são eventualmente oxidados posteriormente pelo $\text{HO}^\bullet$, não

deixando produtos indesejáveis na água, ou, caso contrário, ficando disponíveis para biodegradação (Hong e Zeng, 2002). Benitez *et al.* (2003) avaliaram que a ozonização é um processo com uma velocidade superior à fotodegradação com radiação UV policromática.

A degradação química da molécula de PCP em solução aquosa por acção de ultra-sons de alta frequência (500 kHz) foi estudada por Gondrexon *et al.* (1999), num reactor em três fases de fluxo contínuo. Estes autores estudaram a eficiência deste tratamento devido a fenómenos de cavitação, isto é, a presença de espécies oxidantes localizadas, como radicais hidroxilo, a alta pressão e temperatura. Embora tenham identificado a degradação da molécula de PCP, por remoção do grupo hidroxilo, induzindo a redução da toxicidade do efluente, avançaram para possíveis dificuldades no *scale-up* e implementação da tecnologia. Outros autores verificaram que a utilização de ultra-sons com adição de Fe (II) ao efluente acelerava a degradação da molécula, provavelmente devido à formação de radicais hidroxilo do peróxido, entretanto formado da combinação dos radicais hidroxilo (Nagata *et al.*, 2000).

Uma breve frase para os tratamentos por adsorção em carvão activado só para referir que no capítulo dedicado a este assunto, o tema será tratado com maior detalhe.

2. SORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A sorção é um processo que ocorre naturalmente ou é induzido por forma a controlar a distribuição dos poluentes no ambiente. Neste capítulo faz-se uma abordagem aos aspectos teóricos que definem este processo, dando-se especial atenção à sorção de poluentes em solução aquosa, apresentando-se os seus princípios de cinética e de equilíbrio, os mecanismos de retenção envolvidos e as propriedades dos sistemas que condicionam a extensão da sorção. Dentro destas propriedades destacam-se a importância da matéria orgânica, a química da superfície bem como as propriedades texturais do sorvente e as propriedades químicas dos solutos. Termina-se com um levantamento da informação existente sobre a aplicação do processo de sorção no tratamento de efluentes líquidos com PCP e das suas características. Uma vez que este trabalho dedica-se à sorção do PCP em casca de pinheiro, faz-se também uma análise à aplicação de materiais naturais em sistemas de sorção.

2.1 DEFINIÇÕES GERAIS

O termo *sorção* é utilizado para descrever a acumulação de uma substância dissolvida – *soluto*, em partículas sólidas – *sorvente*, a partir de uma solução líquida – *solvente*. A *adsorção* e a *absorção* são duas categorias do fenómeno de sorção, que diferem pelo grau de interacção da superfície com o soluto e a facilidade que este tem de migrar pela fase sólida. No primeiro caso, a acumulação do soluto é geralmente restringida à superfície do sólido ou à interface deste com o solvente, enquanto na absorção, o soluto é transferido para a fase sólida e interpenetra o seio do sólido. Frequentemente, a absorção é definida como a partição do soluto entre a solução e a fracção orgânica, especificamente em sistemas que envolvem sorção em solos (Weber Jr *et al.*, 1991).

A sorção de um composto de uma solução num sólido ocorre como resultado de uma de duas características num dado sistema, ou a combinação de ambas. A primeira força impulsionadora pode ser consequência da falta de afinidade do composto para o solvente, lipofilicidade, enquanto a segunda deve-se à maior afinidade do soluto para o sólido. Na maioria das situações existe uma combinação das duas forças (Weber Jr, 1972). Embora existam vários factores que afectam de forma determinante a intensidade da sorção, a solubilidade do soluto é o mais significativo na

situação em que a força impulsionadora é a falta de compatibilidade entre o soluto e o solvente (Weber Jr, 1972).

O soluto estabelece ligações com os grupos funcionais da superfície sólida por atracções eléctroestáticas, de van der Waals (físicas) ou de natureza química, todas elas tendo origem em interacções electromagnéticas do núcleo com os electrões (Voice e Weber Jr, 1983). Distinguem-se, portanto, três tipos principais de adsorção: a permuta iónica, a adsorção física e a adsorção química.

As forças que estabelecem as ligações químicas entre os intervenientes, covalentes e pontes de hidrogénio, são as mais intensas ficando os átomos muito próximos entre si, comparativamente com as interacções dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido ou dipolo instantâneo-dipolo induzido, características da adsorção física (Weber Jr *et al.*, 1991). Esta situação é característica da interacção de moléculas hidrofóbicas, apolares, com as superfícies. Quando há uma falha de simetria electrónica à volta do núcleo é criado um momento de dipolo. Em termos médios e ao longo do tempo, a distribuição electrónica é simétrica, mas instantaneamente não é, induzindo a formação de dipolos instantâneos ou quadrupolos instantâneos. Um momento de dipolo na molécula do soluto induz o momento de dipolo nos átomos ou moléculas à superfície, e a interacção destes dois momentos de dipolo induz a formação de forças atractivas (Cooney, 1998). Estas forças são definidas como as forças de dispersão de London e resultam da rápida flutuação dos momentos dos pólos das moléculas. Globalmente, as forças envolvidas na adsorção física de moléculas à superfície sólida são consideradas as forças de van der Waals, que englobam as de dispersão de London e forças electroestáticas entre dipolos permanentes (Ruthven, 1984).

Além das forças de atracção existem também forças de repulsão entre as moléculas, as quais se tornam desprezáveis a partir de uma distância muito pequena entre elas, distância essa correspondente ao raio de van der Waals, $1/r^{12}$. A soma das forças atractivas e repulsivas leva à determinação do potencial energético, Ψ_{LJ} , entre um par de moléculas separadas por uma distância $2r$, definido como o potencial Lennard-Jones (Ruthven, 1984). A Equação 2.1 permite calcular este potencial, onde ϵ representa o nível mínimo de energia para o qual as forças atractivas correspondem a um potencial negativo e σ a metade da distância entre as moléculas quando Ψ_{LJ} é igual a zero (Weber Jr *et al.*, 1991)

$$\Psi_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Equação 2.1}$$

A magnitude da energia envolvida na adsorção física pode ser quantificada através da medição do diferencial de calores de sorção, entalpia da reacção, correspondendo a valores entre 1 e 2 kcal/mol para as interacções de dispersão de London (Weber Jr *et al.*, 1991).

Nos processos de sorção física de moléculas apolares embora as energias envolvidas sejam muito fracas, são normalmente amplificadas uma vez que existem gradientes termodinâmicos repulsivos entre o soluto e a solução em que está dissolvido. Esta combinação entre as interacções do tipo dispersivas com a superfície e repulsivas com o solvente designa-se especificamente de ligações hidrofóbicas (Weber Jr *et al.*, 1991).

A permuta iónica está associada a forças de maior energia uma vez que estão envolvidas espécies permanentemente carregadas. Possuem calores de sorção muito superiores aos referidos para a sorção física e a energia envolvida é definida pela lei de Coloumb (Equação 2.2).

$$\psi_C = E \frac{z_1 z_2}{r^2} \quad \text{Equação 2.2}$$

A energia envolvida nestas ligações é proporcional às cargas das duas espécies envolvidas, z_1 e z_2 , e à constante E que depende das propriedades do solvente e é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os iões, r (Weber Jr *et al.*, 1991).

Finalmente, as interacções associadas a valores de energia mais elevados, 15-50 kcal/mol (Voice e Weber Jr, 1983) são as correspondentes à sorção química, havendo alteração química da molécula pela formação de ligações fortes com os grupos da superfície. Como já foi mencionado anteriormente, estabelecem-se ligações químicas de hidrogénio e covalentes resultando em calores de sorção elevados, com as energias a poderem ser avaliadas pela relação de Morse (Equação 2.3).

$$\psi_M = D_m \left[1 - e^{-m(r-r_e)} \right]^2 \quad \text{Equação 2.3}$$

Nesta equação, o termo D_m corresponde à energia mínima, r_e é a distância entre as moléculas no equilíbrio e m é uma constante (Weber Jr *et al.*, 1991). Estas reacções podem envolver energias de activação e são favorecidas por temperaturas elevadas - de forma geral, as reacções químicas ocorrem mais rapidamente a temperaturas elevadas que a temperaturas reduzidas (Weber Jr, 1972).

Globalmente, os vários fenómenos de sorção são combinações das três formas de sorção, não sendo fácil distinguir entre sorção física ou química. Por exemplo, as interacções entre compostos aromáticos com grupos nitro- ou hidroxilo em carvão activado podem ser consideradas como resultado de um processo específico de adsorção devido à formação de complexos dador-receptor do soluto com os grupos carbonilo da superfície, com a adsorção a continuar após a exaustão destes centros com a complexação com os anéis do plano basal das cristalites do carvão (Weber Jr, 1972).

2.2 EQUILÍBRIO DE SORÇÃO

A sorção em superfícies sólidas ocorre com solutos que estejam nos três estados da matéria: gases, líquidos ou sólidos (dissolvidos) e com o solvente na fase gasosa ou líquida. Mas os diferentes conceitos que vão ser apresentados estão englobados no âmbito do tratamento de efluentes líquidos pelo que se dá especial atenção a esta vertente de sorção de solutos dissolvidos de matrizes aquosas.

O equilíbrio do soluto entre as duas fases presentes ocorre através da absorção pelo sorvente ou pela adsorção no sorvente. O primeiro resulta da necessidade de ser estabelecido o equilíbrio nas fases de forma a diminuir as energias livres no seu interior, enquanto na adsorção a força que impulsiona o processo está relacionada com a diminuição da energia à superfície. Isto é, a tensão à superfície pode ser visualizada por uma gota de um líquido numa superfície sólida que resiste a espalhar-se pela superfície mantendo a forma esférica, minimizando assim a energia à superfície da gota. A presença de solutos orgânicos sorvidos na interface reduz a tensão interfacial no equilíbrio, diminuindo desta forma a concentração do soluto no seio da fase líquida (Weber Jr *et al.*, 1991).

No que diz respeito ao processo de absorção, a distribuição entre as fases no equilíbrio, ou partição, pode ser expressa como a razão das concentrações na fase sólida (C_s) e na fase líquida (C_L), assumindo o mesmo estado padrão do soluto no sólido e no líquido, em concentrações muito diluídas. Este coeficiente de partição, K_p , é então representado pela Equação 2.4.

$$K_p = \frac{C_s}{C_L} \quad \text{Equação 2.4}$$

A distribuição no equilíbrio é normalmente representada por uma equação que exprime a quantidade de soluto na fase sólida, q_e , como função da concentração final do soluto na fase líquida, C_e , a temperatura constante. Uma vez que esta equação é determinada a temperatura constante é designada de *isotérmica*. Estes sistemas normalmente envolvem solutos com solubilidade limitada no solvente, considerando-se por isso que a isotérmica está completa quando o soluto atingir o seu valor de saturação no solvente (Giles *et al.*, 1974a).

A construção de isotérmicas e sua interpretação tem sido largamente estudada por físicos e químicos principalmente na última metade do século XX (Giles *et al.*, 1974b). A classificação das suas formas é importante uma vez que são condicionadas pelos mecanismos de adsorção e podem, portanto, ser utilizadas como diagnóstico da natureza da adsorção (Giles *et al.*, 1974a). Mas é importante frisar que uma isotérmica é uma característica integral de um sistema concreto onde toda a informação deduzida relaciona-se apenas com um sorvente e um soluto específico (Dabrowski, 2001).

2.2.1 Sistema de classificação do processo de sorção

Uma classificação da adsorção de moléculas de soluto em superfícies divide as isotérmicas em quatro classes principais de acordo com o seu declive inicial. Estes grupos correspondem às classes S, L (de Langmuir), H (“*high affinity*” – elevada afinidade) e C (“*constant partition*” – partição constante). Estas classes são ainda subdivididas em vários grupos, 1, 2, 3, 4 e *max*, resultantes de algumas variações nos modelos (Giles *et al.*, 1974a). Estes modelos estão representados na Figura 2.1.

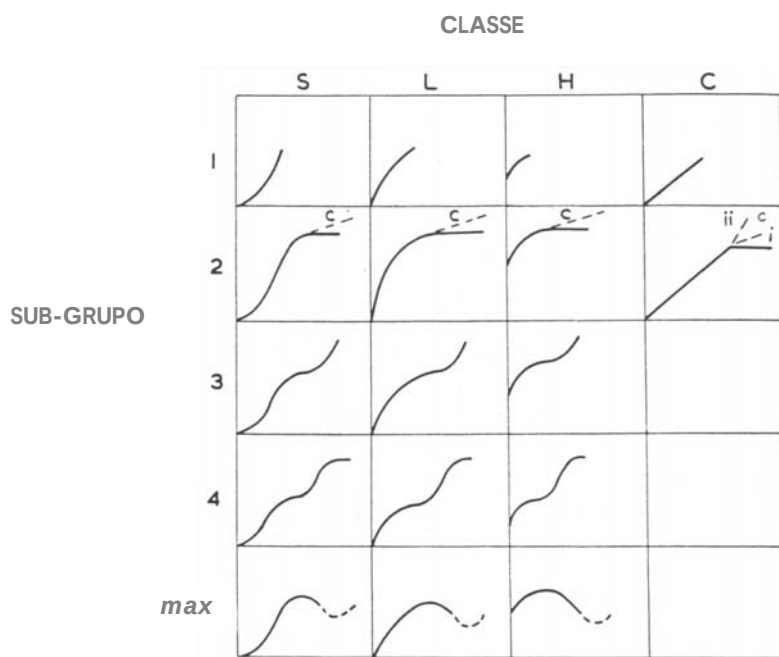


Figura 2.1 Sistema de classificação de isotérmicas (Adaptado de Giles *et al.*, 1974a).

Na maioria dos casos, a curva S indica “adsorção cooperativa” com as moléculas do soluto a ficarem adsorvidas de forma bastante organizada em linhas ou agrupamentos, nomeadamente com distribuição face-a-face perpendicularmente à superfície. Difere da situação representada pela classe L, uma vez que neste caso as moléculas ficam distribuídas mais flectidas ao longo da superfície e há competição do solvente ou de outras impurezas pelos centros activos do sorvente (Giles *et al.*, 1974b).

As isotérmicas classe H resultam de sistemas em que o soluto e o sorvente apresentam elevada afinidade como por exemplo solutos iónicos a adsorver em superfícies carregadas com carga oposta. Os patamares de saturação longos demonstram a dificuldade de formação de uma segunda camada devido à repulsão das cargas entre moléculas adjacentes (Giles *et al.*, 1974b).

Relativamente à classe C, estas curvas são atributo de sistemas de adsorção de sólidos dissolvidos e a sua característica principal relaciona-se e a maior afinidade do soluto para a superfície sólida do que para o solvente (Giles *et al.*, 1974a). A isotérmica linear é consistente com as condições nas quais os centros activos permanecem constantes na gama de concentração de soluto estudada até à saturação. O contrário é visível nas curvas das classes S e L. O declive da isotérmica em qualquer ponto pode ser encarado como uma medida da facilidade com que a molécula do soluto

encontra centros activos vazios à superfície. Na curva L, o declive vai diminuindo com o aumento da concentração porque à medida que o processo de adsorção decorre, os sítios vazios são cada vez mais difíceis de encontrar. No caso da curva S, o declive primeiro aumenta com a concentração devido à adsorção cooperativa, promovendo o aumento dos sítios capazes de reter as moléculas do soluto. Em qualquer dos casos, é sempre provável que o declive torne-se nulo, com a formação de um patamar no final, quando todos os centros activos dos sorvente estão ocupados (Giles *et al.*, 1974a).

Os sub-grupos apresentados na Figura 2.1 estão relacionados com a capacidade do sorvente estabelecer várias camadas de soluto. O sub-grupo 1 representa sistemas nos quais a monocamada no sorvente ainda não está completa, ao contrário do representado pelo sub-grupo 2 podendo identificar-se o patamar de saturação. Os subgrupos subsequentes representam o desenvolvimento da segunda camada de soluto à superfície do sorvente, estando completa no sub-grupo 4. Na situação especial do sub-grupo *max* existe um máximo que corresponde à concentração a partir da qual as interacções de van der Waals entre as moléculas de soluto intensificam-se relativamente às ligações soluto-sorvente, de forma que algum soluto é desorvido da superfície até ser atingido novo equilíbrio (Giles *et al.*, 1974a).

Existem vários modelos matemáticos referidos na literatura, conceptuais ou empíricos, para descrever o comportamento de sorção. Estes modelos enquadram-se no sistema de classificação apresentado.

2.2.2 Modelos de equilíbrio de sorção

Inicialmente, estes estudos foram desenvolvidos com substâncias gasosas onde o efeito da temperatura é muito significativo relativamente às suas propriedades físicas e químicas. Em meios líquidos, particularmente aquosos, a diferença de temperatura dos ensaios pode não ser condicionante para a obtenção de resultados significativamente diferentes.

A utilização eficiente de um sorvente requer que as condições de operação sejam tais que se utilize por completo a capacidade de equilíbrio, no mínimo, se não for possível a capacidade total de saturação (Weber Jr, 1972).

O modelo mais simples descreve a acumulação de soluto na fase sólida directamente proporcional à concentração de equilíbrio na solução, a isotérmica linear, apresentada na Equação 2.5.

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad \text{Equação 2.5}$$

Esta equação é semelhante à Equação 2.4, no fundo representando a partição do soluto entre as fases, com K_d desta equação a ter um significado semelhante mas denominado coeficiente de distribuição, uma vez que a fase sorvente não é uma fase pura. Desta forma, este modelo linear descreve os processos de absorção e é adequadamente aplicada para descrever a adsorção de solutos em concentrações muito baixas, nas quais as energias são uniformes com o aumento da concentração, ou em materiais sólidos com baixo potencial de sorção (Weber Jr *et al.*, 1991). Algum cuidado deve presidir à modelação de sistemas com esta equação uma vez que em gamas de concentrações diferentes das estudadas para a obtenção do modelo, este pode não ser aplicável.

Pelo desenvolvimento dos conceitos termodinâmicos subjacentes ao equilíbrio da sorção e através de considerações cinéticas, Langmuir (1918) desenvolveu um modelo que corresponde a formação de uma monocamada à superfície do sorvente, representada pela concentração de saturação, C_s (Figura 2.2). Este modelo é previsto com base nos pressupostos que a energia de sorção de cada molécula é igual e independente do grau de cobertura da superfície e que a sorção ocorre apenas em locais específicos não envolvendo interacções entre as moléculas sorvidas. A expressão matemática resultante é:

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equação 2.6}$$

O parâmetro Q^0 representa a concentração de máxima de soluto sorvido correspondente à formação total da monocamada, quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de sorvente, e b é o coeficiente de sorção relacionado com a entalpia de sorção, ΔH ($b \propto e^{\Delta H/RT}$).

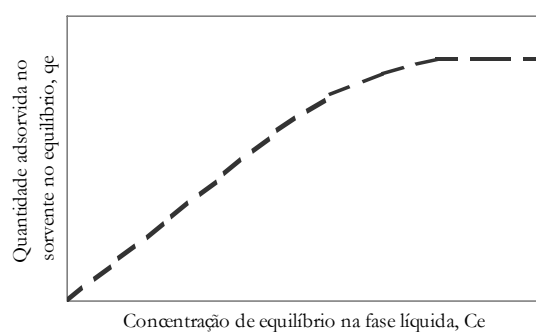


Figura 2.2 Representação esquemática da isotérmica de Langmuir.

A obtenção dos parâmetros para um dado sistema passa pela linearização do modelo de Langmuir, havendo duas formas apresentadas nas equações 2.7 e 2.8, que podem ser utilizadas dependendo da gama e dispersão dos dados para cada sistema em estudo (Weber Jr, 1972).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ^0} + \frac{C_e}{Q^0} \quad \text{Equação 2.7}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_e} \quad \text{Equação 2.8}$$

Quando a sorção é muito reduzida, isto é, quando o termo bC_e é muito inferior a um, a sorção específica no equilíbrio é proporcional à concentração do soluto em solução, obtendo a relação linear. Por outro lado, quando a sorção é intensa q_e é equivalente a Q^0 .

Uma variação deste modelo foi proposto por Bruner, Emmet e Teller (1938), isotérmica BET, assumindo que existe a formação de várias camadas de soluto à superfície e que a equação de Langmuir aplica-se a cada uma dessas camadas (Figura 2.3). Este modelo representa convenientemente a adsorção física de vapores e gases em superfícies secas de vários materiais, sendo utilizada normalmente para a determinação da área superficial desses materiais, mas não ajusta dados experimentais resultantes de interações electrostáticas de iões a superfícies heterogéneas em sistemas aquosos (Weber Jr *et al.*, 1991).

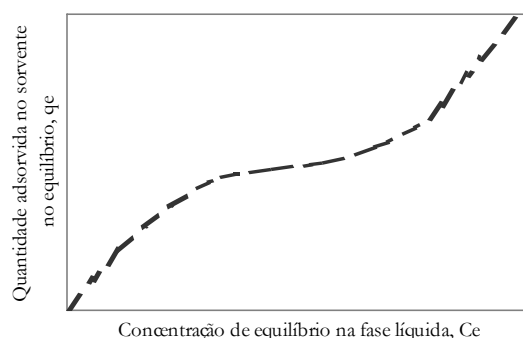


Figura 2.3 Representação esquemática da isotérmica BET.

Um pressuposto inerente a este modelo, representado pela Equação 2.9, é que o início da formação de uma nova camada não implica a completa formação da anterior, ou seja, as condições de equilíbrio envolvem vários tipos de superfícies que correspondem a camadas de diferente número de moléculas, mas associadas a iguais energias de sorção.

$$q_e = \frac{BQ^0C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad \text{Equação 2.9}$$

Na Equação 2.9, C_s é a concentração de saturação de soluto na solução no equilíbrio, B é uma constante que exprime a interacção energética das moléculas com a superfície, tendo os restantes símbolos o mesmo significado do modelo de Langmuir. Em sistemas reais de tratamento de efluentes com matéria orgânica, raramente Q^0 representa a verdadeira capacidade de uma monocamada, mas reveste-se de bastante utilidade pois indica a capacidade limite para a sorção.

Em linha com o desenvolvido anteriormente relativamente ao facto dos solutos não polares diminuírem a tensão interfacial da água, Gibbs propôs um modelo cuja equação é definida de seguida.

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \frac{d\gamma}{da_i} \quad \text{Equação 2.10}$$

Nesta equação, Γ_i é o excesso do componente i na superfície (acima do existente no seio do fluido), a_i é a actividade do componente i , e γ é a tensão superficial. Esta equação não é directamente aplicável a sistemas de sorção ambientais devido à dificuldade e à incerteza das medições requeridas e pelas violações aos princípios básicos em que assenta (Voice e Weber Jr, 1983).

Embora estes modelos conceptuais tenham uma base teórica bem fundamentada, normalmente não se mostram adequados a descrever dados experimentais de sorção. O contrário é verdade para o modelo de Freundlich (1926). Empiricamente, Freundlich verificou que os dados experimentais frequentemente eram melhor descritos pela seguinte relação:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 2.11}$$

Nesta equação, K_F relaciona-se com a capacidade de sorção e n com a sua intensidade, reflectindo o grau ao qual a extensão da sorção é dependente da concentração (Iglesias-Jiménez *et al.*, 1997). Embora a sua base seja empírica, o modelo mostra-se bastante rigoroso na descrição de sistemas em que a sorção ocorre em superfícies heterogéneas. A determinação dos parâmetros empíricos da equação de Freundlich é conseguida aplicando os dados experimentais ao modelo na forma linearizada, de acordo com a Equação 2.12.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 2.12}$$

Dependendo do valor do coeficiente n , a isotérmica de Freundlich toma diferentes significados (Figura 2.4). Quando $n > 1$, considera-se o desenvolvimento de uma isotérmica favorável, classe L, em que a constante de sorção, K_F , diminui com a concentração da solução à medida que os centros activos de maior energia ficam ocupados. Pelo contrário, em sistemas representados por uma isotérmica desfavorável pertencendo à classe S, com $n < 1$, K_F aumenta com o aumento da concentração da solução, provavelmente reflectindo um aumento do carácter hidrofóbico da superfície após a formação da primeira camada. Quando o valor de n é igual a 1, a isotérmica torna-se linear, o que representa normalmente fenómenos de absorção ou fenómenos de partição de solutos orgânicos em matéria orgânica.

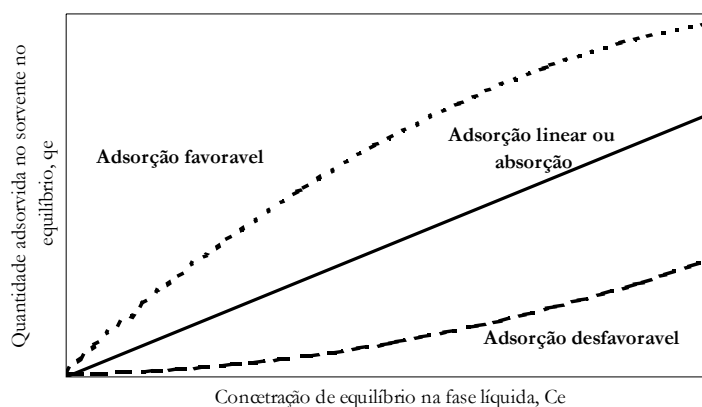


Figura 2.4 Representação esquemática da isotérmica de Freundlich.

Existem sistemas onde a aplicação da isotérmica de Freundlich e a de Langmuir podem simultaneamente descrever matematicamente fenômenos de adsorção não linear, isto em gamas de concentrações limitadas. Esta situação já não é válida quando as concentrações de trabalho são muito amplas e principalmente quando essas concentrações são elevadas (Weber Jr e Smith, 1987).

De acordo com Voice e Weber (1983) todos os modelos reduzem-se ao modelo linear em condições especiais, designadamente em sistemas cujo soluto está presente em concentrações bastante baixas, exceptuando o modelo de Freundlich, cuja principal desvantagem é que não se aproxima da Lei de Henry para concentrações baixas (Weber Jr e Smith, 1987). Além dos modelos já referidos, existem outros que são referidos por diferentes autores para descrever a sorção de compostos orgânicos, especificamente clorofenóis, de água residual, que não são mais que variações dos modelos já apresentados. Na Tabela 2.1 estão definidos esses modelos que no fundo são restritos na sua aplicação pelos pressupostos assumidos em cada sistema. Destes modelos, os respectivos autores definem que a isotérmica de Radke-Prausnitz é aplicável em sistemas onde o soluto está presente numa concentração diluída e que a isotérmica de Redlich-Peterson mostrou-se adequada a descrever o equilíbrio do sorvente com um soluto único.

Tabela 2.1 Modelos matemáticos referidos na bibliografia para a representação do equilíbrio de adsorção de clorofenóis em vários tipos de sorventes.

Modelo	Equações	Parâmetros	Referências
Langmuir-Freundlich	$q_e = K Q^0 C_e^{1/n} / (1 + K C_e^{1/n}), 0 < 1/n \leq 1$	$K, Q^0, 1/n$	Calace <i>et al.</i> , 2002
Hill	$q_e = K Q^0 C_e^{1/n} / (1 + K C_e^{1/n}), 1/n > 1$	$K, Q^0, 1/n$	Calace <i>et al.</i> , 2002
Redlich-Peterson	$q_e = K_{RP} C_e / (1 + a_{RP} C_e^\beta)$	K_{RP}, a_{RP}, β	Aksu <i>et al.</i> , 2002
Radke-Prausnitz	$q_e = K_R C_e^\alpha / (1 + a_R C_e^{\alpha-1})$	K_R, α, a_R	Mollah <i>et al.</i> , 1996
Fritz-Schlunder	$q_e = K_{FS} C_e^\delta / (1 + a_{FS} C_e^\gamma)$	$K_{FS}, \delta, a_{FS}, \gamma$	Mollah <i>et al.</i> , 1996
Dubinin-Astakhov	$q_e = Q^0 \exp [-(A/E')^{n1}]$	$Q^0, E', n1, A$	Subramani, 2002

2.2.3 Cinética do processo de sorção

Para avaliar a aplicação de um modelo de equilíbrio na representação dos dados experimentais é necessário definir o tempo para o qual no sistema não se verificam alterações da concentração na fase sólida e na fase líquida. A dependência da sorção com o tempo denomina-se a cinética de sorção, que pode ser regida por etapas como:

1. difusão das moléculas através do filme que rodeia as partículas sólidas, chamada difusão externa;
2. difusão das moléculas à superfície do sólido, a difusão superficial;
3. difusão das moléculas nos poros do sólido, a difusão interna; e
4. processo de sorção e interacção nos centros activos, o processo elementar.

A velocidade a que ocorrem estes mecanismos determina a cinética total da sorção, sendo a mais relevante a que apresentar o processo mais lento. Normalmente, para sólidos porosos é determinante a difusão das moléculas nos poros para a avaliação da cinética total, enquanto para sólidos pouco porosos ou com macroporosidade a difusão interna é normalmente negligenciada. Neste caso, a cinética é determinada pela difusão externa e pela sorção nos centros activos que se encontram à superfície (Dabrowski, 2001).

Para processos em que a limitação da velocidade esteja associada com a sorção na superfície exterior do sólido ou pela transferência de massa no filme exterior, a velocidade deve variar

inversamente com o diâmetro das partículas para uma dada massa de sorvente. Por outro lado, a difusão do soluto nos poros de uma partícula varia com o inverso de uma potência superior do diâmetro da partícula. Outra forma de avaliar se a sorção à superfície é o passo limitante da sorção em sólidos pouco porosos relaciona-se com a comparação da cinética para diferentes concentrações. Se esta situação se verificar, velocidade tenderá a ser proporcional à concentração, o que não é verificado quando o passo limitante da sorção é a difusão no interior dos poros (Weber Jr, 1972).

Importa formular expressões para a velocidade de sorção por forma a que seja possível estudar estas variáveis e de que modo afectam o fenómeno. De facto, a velocidade de uma reacção é determinante na avaliação da dimensão de um reactor ou no tempo necessário para ser atingida uma conversão desejada. Muitos modelos, como o de difusão homogénea à superfície, o de difusão nos poros e o de difusão heterogénea já foram aplicados em sistemas descontínuos, mas a sua complexidade matemática torna-os muitas vezes poucos práticos. A grande complexidade das superfícies dos sorventes, com grupos carboxilos, carbonilos, hidroxilos, éter, quinonas, lactonas ou anidridos, abrangem um sem número de interacções entre o soluto e o sorvente. Pelo que, qualquer representação cinética deve ser olhada do ponto de vista global (Tseng *et al.*, 2003).

A velocidade da sorção, ou seja, a acumulação de soluto na matriz sólida com o tempo, $\frac{dq}{dt}$, relaciona-se com uma constante cinética, k , e com a força motriz que induz a progressão da reacção, a diferença entre q_e , a quantidade de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente, e q , a quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de sorvente em qualquer instante t (Equação 2.13).

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^{\alpha_r} \quad \text{Equação 2.13}$$

O resultado da integração desta relação matemática varia de acordo com a ordem da reacção, a qual não é mais que o expoente da força motriz da sorção, α_r . Por esta razão, dependendo da ordem da reacção a constante cinética terá diferentes unidades.

Em sorção, as leis cinéticas mais comuns são a de 1ª ordem, com α_r igual a 1 e de 2ª ordem, onde α_r toma o valor 2, embora modelos mais complicados possam ser adequados para definir alguns sistemas. Após integração entre $t = 0$ e t , para $q = 0$ e q , a equação de 1ª ordem resulta na equação

de Lagergran (Equação 2.14), a partir da qual é possível avaliar o valor da constante cinética. (Tseng *et al.*, 2003)

$$-\ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = kt \quad \text{Equação 2.14}$$

A determinação do valor de k pressupõe o conhecimento da quantidade sorvida no equilíbrio, q_e , pelo que a forma mais adequada de fazer esta avaliação seja a aplicação dos resultados experimentais à equação não linear (Equação 2.15) e determinar simultaneamente os dois parâmetros, k e q_e , onde k vem em min^{-1} .

$$q = q_e [1 - \exp(-kt)] \quad \text{Equação 2.15}$$

A integração da equação de 2ª ordem para os mesmos limites resulta na Equação 2.16, que após a sua linearização (Equação 2.17) pode ajustar os dados experimentais obtendo desta forma k e q_e . (Tseng *et al.*, 2003)

$$q = q_e \frac{kq_e t}{1 + kq_e t} \quad \text{Equação 2.16}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 2.17}$$

O inverso da ordenada na origem da recta que lineariza o modelo de 2ª ordem

$$b = kq_e^2 \quad \text{Equação 2.18}$$

representa a velocidade de sorção inicial ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$) (Özacar e Şengil, 2005). Em reacções com cinética de 2ª ordem, k tem como unidades $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

Outros modelos são também propostos na literatura para ajustar os pontos experimentais e que permitem avaliar o mecanismo de sorção. É o exemplo do modelo que descreve os sistemas cujo passo limitante da sorção é a transferência de massa no filme que rodeia as partículas. Se a transferência de massa externa for o passo limitante, deve ser encontrada a dependência de soluto

sorvido com o tempo de acordo com a Equação 2.19, em particular na fase inicial da curva de sorção.

$$-\ln\left(1 - \frac{m_{\text{sorvente}}}{C_0 V_{\text{solução}}} q\right) = \frac{3m_{\text{sorvente}}}{R\rho V_{\text{solução}}} k_L t \quad \text{Equação 2.19}$$

Na equação anterior, C_0 representa a concentração inicial do soluto, R o raio médio da partícula esférica do sorvente (cm), ρ a massa volúmica aparente do sorvente (g/cm), e k_L é o coeficiente de transferência de massa no filme. Se $V_{\text{solução}}$ tiver unidades de cm^3 e m_{sorvente} estiver em g, com o tempo em minutos, o coeficiente virá em unidades de cm/min. Conhecendo todos os parâmetros, pelo declive da recta pode estimar-se o valor de k_L .

Por outro lado, se a etapa controlante for a difusão do soluto no interior do sorvente, os dados deverão ser representados pela Equação 2.20, que modela a transferência de massa num sólido esférico, homogéneo e amorfo de raio R , sendo D a difusividade intraparticular do soluto (Cooney, 1998).

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}\right) \quad \text{Equação 2.20}$$

Este é o modelo de difusão homogénea no sólido, que para tempos de ensaio pequenos, ou mais precisamente para $q/q_e < 0,3$, a sua solução pode ser aproximada pela Equação 2.21.

$$q = q_e \frac{6D^{1/2}}{\pi^{1/2}R} t^{1/2} \quad \text{Equação 2.21}$$

Se ocorrer difusão interna, então q versus $t^{1/2}$ deverá ser linear e se passar na origem então o processo limitante é apenas a difusão intraparticular. Caso contrário, outros mecanismos podem estar envolvidos (Namasivayam e Kavitha, 2003). A partir do declive, conhecendo o tamanho médio das partículas e o valor de q_e (que é estimado através da curva experimental), determina-se o valor de D (cm^2/s) para as condições do ensaio.

Embora na literatura sejam encontradas referências a outros modelos cinéticos que representam sistemas específicos, a grande maioria aplica-se a carvão activado. No âmbito do presente

trabalho fazem-se apenas referência às equações cuja aplicação é mais comum com o tipo de materiais em estudo.

2.3 FACTORES QUE AFECTAM A SORÇÃO

Como já foi referido anteriormente, o soluto tende a deixar a solução por uma de duas razões, ou pela baixa afinidade para o solvente ou pela elevada afinidade para o sorvente. Desta forma, os factores que influenciam a extensão de sorção prendem-se com as propriedades dos dois meios onde o soluto se distribui. Por um lado, são importantes as características da superfície: a área superficial específica e as propriedades químicas, nomeadamente o teor de matéria orgânica ou a sua acidez e/ou cargas eléctricas, por outro são determinantes as características da solução: a solubilidade do soluto, a temperatura, o pH ou a salinidade.

2.3.1 Características da solução

Dado que os fenómenos de sorção são normalmente exotérmicos, os valores das constantes de equilíbrio usualmente diminuem com o aumento da temperatura (Weber Jr, 1972). Mas, as variações de entalpia são da mesma ordem de grandeza das reacções de condensação ou cristalização, não se esperando por tal motivo que pequenas variações de temperatura, nomeadamente na gama esperada em efluentes líquidos, tenham grandes efeitos no processo de sorção.

Relativamente ao carácter químico do meio, pode sublinhar-se que o pH é determinante no processo de sorção. Este efeito pode sentir-se a nível do soluto ou a nível da superfície do sorvente. No que concerne ao soluto, esta característica é importante em compostos que sejam ionizáveis, afectando, por exemplo, a sorção de ácidos ou bases orgânicas uma vez que influenciam a sua solubilidade. A nível da superfície, a alteração do pH condiciona a sua carga superficial. Esta propriedade faz-se sentir sobretudo em superfícies anfotéricas, uma vez que podem apresentar comportamentos antagónicos a diferentes valores de pH, exibindo carga negativa ou positiva com afinidades para solutos com cargas eléctricas opostas. No geral, a sorção de poluentes orgânicos de água aumenta com a diminuição do pH, como resultado da

neutralização das cargas negativas à superfície do sorvente com o aumento da concentração do próton H^+ , reduzindo o empecimento à difusão do soluto e tornando a superfície do sorvente mais activa (Weber Jr, 1972).

É também evidente que o pH controla a solubilidade do soluto, solubilidade essa que é determinante na extensão da sorção, com especial importância para solutos ionizáveis com o pKa conhecido. De acordo com a Regra de Traube, a sorção aumenta com a diminuição da solubilidade do soluto no solvente. Esta relação pode ser compreendida à luz da quebra das ligações estabelecidas entre o soluto e o solvente, isto é, quanto maior for a solubilidade mais fortes são as ligações soluto-solvente. Geralmente, a solubilidade dos compostos orgânicos em água diminui com o aumento do comprimento da cadeia do composto, ou pela sua aromaticidade ou ainda pela presença de substituintes e a sua posição. Um parâmetro utilizado como indicador da apolaridade dos compostos é o coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} (Moreno-Castilla, 2004).

O tamanho da molécula, bem como a sua forma, para além de condicionarem a solubilidade do composto têm importância na velocidade da sorção e na sua extensão em sólidos porosos, isto se a velocidade for controlada pelo transporte intraparticular. Nesta situação e para moléculas da mesma família de compostos, a reacção decorre tanto mais rapidamente quanto menor for a molécula do soluto (Weber Jr, 1972).

Ainda relacionada com a solubilidade, a presença de matéria orgânica ou de solventes orgânicos solúveis em água pode promover o aumento da solubilidade de um soluto de características apolares, diminuindo a extensão da sorção (Nzengun *et al.*, 1996). E o mesmo pode acontecer pela presença de outros solutos em solução. As águas residuais são normalmente uma mistura de compostos, que podem mutuamente melhorar a sorção ou inibi-la pela competição pelos centros activos. A extensão desta acção depende do tamanho relativo das moléculas, das suas afinidades para o sorvente e das suas concentrações relativas (Weber Jr, 1972). A presença de sais inorgânicos dissolvidos, por seu turno, poderá ter um efeito contrário, uma vez que o aumento da força iónica do meio tende a diminuir a solubilidade dos compostos orgânicos (Turner, 2003).

2.3.2 Área superficial do sorvente

A sorção é um fenómeno de superfície directamente relacionado com a área superficial disponível, de tal forma que aumentando a área a sorção sofrerá um incremento. A área específica é a porção da área superficial total que está disponível para a sorção, por unidade de massa de sorvente. Portanto, a extensão da sorção conseguida é maior em sólidos mais finamente divididos ou mais porosos (Weber Jr, 1972).

A capacidade de sorção de um sólido não poroso também deve variar com o inverso do diâmetro da partícula, enquanto para sorventes muito porosos esta capacidade será relativamente independente da dimensão do sólido. Tanto a velocidade como a extensão da sorção em partículas de iguais dimensões devem variar de forma aproximadamente linear com a dosagem de sorvente numa gama de valores que não resulte em grandes diferenças na concentração do soluto remanescente na solução.

Relativamente à textura do sorvente, nomeadamente a estrutura dos poros, deve ser tal que, a molécula do soluto entre no poro e seja apenas sorvida na sua superfície interior. Se as moléculas têm dimensões superiores às do poro, a extensão da sorção ficará largamente condicionada devido a empedimentos estéricos (Graham, 1955). Desta forma é relevante fazer a caracterização dos sólidos no que diz respeito à dimensão dos seus poros. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a porosidade total é classificada em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos com a largura dos poros até 2 nm, de 2 a 50 nm e superiores a 50 nm, respectivamente.

2.3.3 Propriedade químicas do sorvente

As interacções envolvidas nos fenómenos de sorção estão normalmente divididas em forças fracas, no caso da sorção física, e forças mais intensas, no caso da sorção química. Outro aspecto determinante relaciona-se com o teor de matéria orgânica do sorvente, nomeadamente em sistemas em que o soluto é um composto orgânico, sendo esta propriedade tanto mais importante quanto maior for a hidrofobicidade do soluto.

No caso dos materiais de carbono, considera-se que a química da superfície dos sorventes depende essencialmente do seu teor em heteroátomos, sobretudo do seu teor em oxigénio. Esta característica determina a carga à superfície do material, a sua hidrofobicidade e a densidade electrónica (Moreno-Castilla, 2004). Quando um sólido é colocado numa solução tem tendência a adquirir uma carga à superfície resultante da dissociação dos grupos superficiais ou da adsorção de iões da solução. Os carvões activados são classificados como materiais anfotéricos, adquirindo características básicas ou ácidas dependendo do pH do meio aquoso em contacto (Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1998).

A carga negativa resulta da dissociação dos átomos de oxigénio superficiais com carácter ácido como os que estão presentes nos grupos carboxilo e hidroxilo, com a libertação do protão e permanência da carga negativa à superfície (Moreno-Castilla, 2004). Além destes grupos, também as lactonas (ésteres cíclicos) e os anidridos têm o mesmo comportamento, sendo estes últimos facilmente hidrolisados a ácidos em solução aquosa (Pine, 1987).

Por outro lado, algumas moléculas orgânicas consideradas neutras electricamente, são de facto compostas por átomos com diferentes electronegatividades, formando entre si uma ligação polar. Uma característica importante relacionada com o grupo carbonilo é a sua polaridade que pode ser explicada recorrendo à estrutura electrónica. A ligação do átomo oxigénio ao átomo de carbono, induz maior densidade electrónica próximo do átomo de oxigénio. Esta polaridade depende dos grupos ou átomos que se encontram ligados ao carbono, isto é, quando comparando a polaridade do grupo carbonilo nas cetonas ou nos aldeídos, verifica-se que este último possui maior polaridade porque o átomo de carbono ao qual se encontra ligado é mais pobre em electrões (Pine, 1987). São estas estruturas que aceitam protões da solução aquosa que asseguram à superfície do carvão activado um carácter básico (Moreno-Castilla, 2004).

Em materiais anfotéricos, a presença de diferentes grupos funcionais condiciona a carga superficial dependendo do pH. Existe um valor de pH para o qual à superfície existem tantos grupos carregados positivamente como os carregados negativamente considerando-se, neste ponto, que a superfície tem carga nula. Este valor de pH é considerado o ponto isoelectrico ou o ponto de carga nula do material, pH_{PCN} (Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1998). Este aspecto é relevante na definição das condições de activação dos carvões, podendo controlar-se desta forma a predominância dos grupos de superfície que terão o comportamento desejado relativamente aos compostos a tratar na água.

A presença de átomos de oxigénio à superfície dos materiais de carbono afecta a densidade electrónica das superfícies o que, consequentemente, afecta as interacções dispersivas entre a superfície e as moléculas do soluto (Moreno-Castilla, 2004). O teor de oxigénio nos grupos funcionais superficiais dos sorventes está relacionado com o carácter hidrofóbico que estes apresentam, sendo tanto mais vincado quanto menor for o teor de oxigénio (Moreno-Castilla, 2004).

Em linha com o referido anteriormente, a sorção de compostos orgânicos de soluções aquosas resulta maioritariamente de ligações hidrofóbicas entre o soluto e o sorvente. Assim sendo, pode compreender-se a importância do teor de matéria orgânica do sorvente. Este parâmetro tem tido maior atenção em sistemas naturais onde materiais como os solos ou plantas funcionam como sorventes. No primeiro caso, o teor de carbono orgânico é considerado o factor mais importante que influencia a sorção de compostos orgânicos, onde apenas teores muito baixos de matéria orgânica podem eclipsar os efeitos da área superficial em diferentes solos (Weber Jr *et al.*, 1983). Relativamente às plantas, alguns estudos têm indicado que as fracções de lípidos ou de lenhina são determinantes na sorção de solutos hidrofóbicos (Simonich e Hites, 1995; Trap *et al.*, 2001).

2.4 SORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MATERIAIS NATURAIS

A composição química da superfície do sorvente é fundamental na sorção de compostos orgânicos, nomeadamente no que diz respeito ao seu teor em matéria orgânica. Em solos, a matéria orgânica do solo provém dos organismos vegetais e animais, sendo constituída por celulose, hemicelulose, lenhina (a mais abundante), proteínas, amido e gorduras, ácidos orgânicos, álcoois, fenóis, taninos, pigmentos, etc.. À medida que vai havendo a decomposição por metabolismo dos microrganismos, forma-se um segundo grupo, que após completa digestão resulta numa fracção resistente à decomposição, o húmus. Esta terceira fracção é bastante complexa, com um núcleo aromático resistente (Costa, 1991). Relativamente às plantas ou materiais lenhinocelulósicos, a avaliação da sua capacidade de reter compostos orgânicos tem sido apreciada quer como bioindicador de poluição quer como agente alternativo a métodos clássicos de tratamento de efluentes líquidos e gasosos. A acção dos diferentes materiais e das suas fracções mais significativas será discutida mais à frente neste capítulo.

2.4.1 Sorção em solos

Vários autores demonstraram que a matéria orgânica dos solos é o factor determinante relacionado com a sorção de compostos orgânicos não polares (Weber Jr. *et al.*, 1983; Murphy e Zachara, 1995; Cecchi *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2004). Mas em termos de mecanismos, se alguns autores indicaram que apenas a matéria orgânica dos solos seria responsável pela sorção, o que é avaliado pela linearidade das isotérmicas que indicam um fenómeno de partição entre as fases (Karichoff *et al.*, 1979; Schellenger *et al.*, 1984; Garbarini e Lion, 1986; Spurlock e Biggar, 1994; Chen *et al.*, 2004), outros autores definiram um modelo reactivo duplo justificado pela evidência de não linearidade das isotérmicas em determinados sistemas (Xing e Pignatello, 1997; Leboeuf e Weber Jr, 1997; ; Xia e Pignatello, 2001, Huang *et al.*, 1997). Esta situação resulta da constatação que embora a sorção seja altamente dependente das propriedades químicas e estruturais da matéria orgânica associada aos solos, quanto mais esta estiver quimicamente reduzida e com uma natureza fisicamente condensada (maior antiguidade da matéria orgânica) maior será a capacidade de sorção apresentada e maior o afastamento à linearidade do sistema (Huang *et al.*, 1997).

2.4.1.1 Compostos não iónicos

Garbarini e Lion (1986) verificaram que, apesar da fracção do carbono orgânico de um sorvente ser um indicador da capacidade de sorção de compostos orgânicos não polares, por si só não poderia ser relacionada com a intensidade desse processo. Verificaram que a sorção de tricloroetileno e tolueno aumenta com o aumento da razão atómica C/O e com o aumento da hidrofobicidade, sendo este comportamento evidente ao comparar o coeficiente de distribuição (K_d) obtido para a celulose e para a lenhina. Por exemplo, a sorção de tricloroetileno pela lenhina e pela celulose resultaram no K_d de 77,2 e 0,92, respectivamente, apresentando o primeiro material a razão atómica C/O de 3,45 e o segundo de 1,25.

As interacções de sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos em solos foram estudadas por Ahmad *et al.* (2001) e Kookana e Ahmad (2002), que identificaram a fracção aromática da matéria orgânica como a fracção responsável pela sorção de pesticidas em solos, obtendo boas correlações entre o coeficiente de partição (K_{oc}) e a percentagem de aromaticidade dos materiais naturais. Já Chin *et al.* (1997), ao estudarem a sorção de pireno, para além das estruturas

aromáticas sugeriram que a massa molecular dos substratos húmicos e a percentagem de oxigénio seriam determinantes no processo. Também Grathwol (1990) obteve resultados que permitiram concluir que o aumento dos grupos funcionais contendo oxigénio induziam a diminuição da sorção de compostos orgânicos não iónicos, estabelecendo uma relação entre K_{OC} e a razão atómica H/O.

Por outro lado, Chefetz *et al.* (2000) e Simpson *et al.* (2003) obtiveram evidências da importância da fracção alifática na sorção de compostos aromáticos como o fenantreno e o pireno, assim como a conformação da matéria orgânica uma vez que regula o acesso do soluto às estruturas responsáveis pela sorção. Também Chen *et al.* (2004) identificaram a fracção lipídica dos solos como a responsável pela sorção de PCP, estabelecendo uma relação linear desta fracção com o grau de irreversibilidade do processo.

Consensualmente, Perminova *et al.* (1999) apresentam resultados com boa correlação entre K_{OC} e a fracção aromática relativamente à alifática ($\Sigma C_{AR}/\Sigma C_{AF}$) para sorção de pireno, fenantreno e antraceno em substâncias húmicas. Concluíram que a fracção aromática é determinante na ligação dos compostos orgânicos não iónicos e que a maior afinidade ocorre nas estruturas aromáticas com menor impedimento estérico, que, desta forma, permitem uma orientação coplanar das moléculas. Consideraram ainda que as moléculas da superfície com o núcleo aromático menos impedido são as mais hidrofóbicas.

2.4.1.2 Compostos iónicos

Os compostos orgânicos ionisáveis têm a propriedade de alterar ao seu carácter iónico com o pH do meio. Estas espécies iónicas apresentam maior solubilidade que as suas congéneres moleculares pela maior facilidade que têm de interagir com as moléculas do solvente. Esta característica é determinante na sua aptidão para ficarem sorvidos em matéria orgânica.

Nestes grupos ionizados, a interacção com os sorventes pode estabelecer-se a nível dos constituintes orgânicos e inorgânicos do sorvente, através de mecanismos de permuta iónica, permuta de ligandos, formação de pares iónicos ou complexos que são transferidos para a matriz sólida, para além do mecanismo de partição simples na fracção orgânica já referido anteriormente (Schellenberg *et al.*, 1984). Contudo, a formação de complexos parece ser determinante no

processo de sorção de íons orgânicos, onde é verificada a forte dependência da matéria orgânica do sorvente bem como da composição iônica da fase aquosa (Brownawell *et al.*, 1990). Westall *et al.* (1985) e Jafvret *et al.* (1990) obtiveram evidências da transferência de K^+ da solução aquosa juntamente com o íon pentaclorofenolato para a fase não aquosa de octanol saturada com solução aquosa. Lee *et al.* (1990) foram mais longe, demonstrando que a formação do complexo M^+PCP^- apresenta constantes de equilíbrio superiores quando o metal é um catião monovalente e que é este complexo que sofre um mecanismo de partição com a fracção orgânica.

2.4.2 Sorção em materiais orgânicos

Até este ponto, foi dedicada particular incidência ao estudo da sorção em materiais essencialmente inorgânicos, com fracções pequenas de material orgânico. Mas em materiais orgânicos naturais Simonich e Hites (1995a,b) apresentam a fracção lipídica como a responsável pela acumulação de poluentes em materiais orgânicos naturais, nomeadamente na vegetação, servindo mesmo como indicadores de poluição atmosférica. Esta fracção lipídica não será mais que o conjunto de cadeias longas alifáticas de ácidos gordos, reforçando desta forma a importância dos compostos alifáticos na sorção de compostos orgânicos não polares.

A madeira tem sido um material que desperta bastante interesse na sorção de diferentes solutos, nomeadamente orgânicos. A fracção de lenhina destes materiais, com a sua rede polimérica tridimensional complexa (Severtson e Banerjee, 1996), é apontada como o principal agente de retenção destes compostos, havendo inclusivé trabalhos que apontam para relações entre os coeficiente de partição madeira-água (K_{mad}) com a fracção de lenhina na madeira (f_{lin}) e com o coeficiente de partição lenhina-água (K_{lin}) de acordo com a Equação 2.22 (MacKay e Gschwend, 2000).

$$K_{mad} = f_{lin} K_{lin} \quad \text{Equação 2.22}$$

Severtson e Banerjee (1996) desenvolveram uma relação linear entre K_{lin} e o K_{ow} de clorofenóis em fibras de madeiras (Equação 2.23).

$$\log K_{lin} = 0,95 \log K_{ow} - 0,48$$

Equação 2.23

Outras relações entre a partição na madeira e a partição octanol-água foram entretanto propostas, tendo mostrado que o $\log K_{ow}$ é um bom mas não perfeito indicador para a sorção de compostos hidrofóbicos na madeira (Trapp *et al.*, 2001).

Estas averiguações podem ser alargadas à grande variedade de materiais naturais de origem vegetal que têm sido estudados, uma vez que os seus princípios constituintes são a lenhina, celulose e hemicelulose, com estas últimas a representarem pouco interesse no processo de sorção (Severtson e Benerjee, 1996).

Por outro lado, o coeficiente de distribuição de biossorção em lamas activadas foi adequadamente relacionada com o K_{OW} do composto orgânico (Jacobsen *et al.*, 1996). A biomassa é composta por bactérias e protozoários, cujas paredes das células têm na sua composição essencialmente polissacarídeos, lípidos e aminoácidos (Jianlong *et al.*, 2000) onde a fracção lipídica hidrofóbica é considerada a responsável pela sorção. Também para a biomassa os autores encontraram boas relações entre o coeficiente de distribuição obtido experimentalmente e o calculado a partir da Equação 2.24, que depende da fracção de carbono orgânico do sorvente, do grau de dissociação do ácido orgânico e do seu K_{OW} (Jacobsen *et al.*, 1996).

$$K_p (l / gTOC) = f_{oc} * \phi_n * 1.05 \times 10^{-3} * K_{OW}^{0.82}$$

Equação 2.24

Pelo exposto é possível concluir que quer a fracção orgânica e a sua forma estrutural no sorvente, quer as propriedades do soluto, nomeadamente a sua solubilidade, cujo o K_{ow} é o indicador mais utilizado, são fundamentais nos mecanismos de sorção envolvidos no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos.

2.5 HISTERESE

O efeito sinérgico de todos os parâmetros envolvidos na sorção activam a retenção de xenobióticos orgânicos pelas superfícies sólidas do sorvente, podendo equacionar-se a extensão e a irreversibilidade das ligações estabelecidas e consequentemente o transporte e a reactividade química e biológica destes compostos no ambiente (Huang *et al.*, 2003). O comportamento de sorção e de dessorção dos compostos da superfície do sorvente pode ser caracterizado pela ocorrência de histerese, que é definida como a falha de um efeito ser reconstituído quando as forças que o provocaram são opostas, ou seja, uma condição para a qual o efeito não é reversível. As diferenças verificadas são mais acentuadas em função do tempo que o contaminante permanece sorvido, efeito esse conhecido como envelhecimento.

Esta situação pode ser avaliada por ciclos de decantação/re-enchimento, quantificando a quantidade de soluto em solução após os dois ensaios e consequentemente, a capacidade de sorção e de dessorção do sorvente através das equações de equilíbrio resultantes. Quando o coeficiente de distribuição da dessorção, K_d^d , é superior ao coeficiente de distribuição da sorção, K_d^s , diz-se que ocorre histerese, podendo ser quantificada pelo Índice de Histerese (*IH*), definido na Equação 2.25 (Huang e Weber Jr., 1997).

$$IH = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} [T, C_e] \quad \text{Equação 2.25}$$

No cálculo do *IH*, q_e^s e q_e^d são a concentração de soluto na fase sólida para a adsorção e para a dessorção, respectivamente, e *T* e *C_e* especificam as condições de temperatura constante e a concentração residual da fase aquosa. Quanto maior for o valor de *IH* mais acentuada é a ligação do sorvente com o contaminante. Um valor de zero para o *IH* significa que não há um comportamento diferente entre a sorção e a dessorção, isto é, não há histerese. A introdução da Equação 2.25 para a avaliar a histerese tem a vantagem de eliminar artefactos resultantes dos impactos da discrepância entre as isotérmicas que representam os equilíbrios de sorção e dessorção (Ran *et al.*, 2003).

Alguns estudos efectuados no sentido de averiguar a captura de fenantreno por diferentes tipos de solos, relacionam inversamente o *IH* com a razão atómica de O/C e com a maturação da

matéria orgânica do solo, uma vez que matéria orgânica mais fresca apresenta maior teor de oxigénio e menor aromaticidade, menor razão atómica H/C (Huang e Weber Jr, 1997).

Vários autores referem que a histerese está associada a sistemas que são representados por isotérmicas não lineares, sendo tanto mais acentuada quanto maior for o desvio da linearidade (Huang *et al.*, 1997; Ran *et al.*, 2003). Contudo, González-Dávila *et al.* (1995), ao estudar a sorção de pesticidas organoclorados em quitina e Chen *et al.* (2004), avaliando a sorção de PCP em solos, mostraram que também ocorre histerese em sistemas definidos por isotérmicas lineares, especialmente em sistemas com baixa concentração de soluto (González-Dávila *et al.*, 1995).

Este fenómeno de histerese resulta por uma ou mais das seguintes razões (Chen *et al.*, 2004):

1. Condições experimentais dos ensaios;
2. Ligações irreversíveis a centros activos da superfície do sorvente;
3. Cinética lenta de dessorção; ou
4. Encarceramento da molécula na estrutura dos sorvente.

O estabelecimento de ligações irreversíveis ao sorvente pode induzir a alteração da estrutura da matéria orgânica superficial. Este mecanismo pode ser bastante representativo nomeadamente em materiais orgânicos naturais, podendo ocorrer o que Farrel e Reinhard (1994) identificaram como efeitos cooperativos. A sorção de moléculas orgânicas em superfícies rodeadas de água induz o aumento da lipofilicidade desse centro activo, aumentando a afinidade para compostos hidrofóbicos. Logo, nestas situações, não é esperado que a dessorção percorra a mesma tendência de sorção. Neste caso, a histerese pode resultar do facto da natureza do microambiente ter mudado devido à sorção inicial.

Os vários trabalhos publicados nesta área concluíram que, normalmente há uma fracção de contaminante orgânico que está fortemente ligado ao sorvente e que não é dessorvido em condições ordinárias ou são dessorvidos a velocidades muito lentas que não constituem ameaça ambiental (Huang *et al.*, 2003). Ainda neste prisma pode pensar-se que, se por um lado, a histerese da sorção/dessorção limita a capacidade de remoção de um contaminante da matriz sólida para a sua regeneração, por outro lado pode funcionar adequadamente para reduzir a mobilidade do contaminante no ambiente, podendo ser avaliada a sua biodisponibilidade a médio e a longo prazo.

2.6 APLICAÇÃO DE SISTEMAS DE SORÇÃO NA REMOÇÃO DE PENTACLOROFENOL EM ÁGUA

Os estudos apresentados sobre os mecanismos de sorção de PCP de água têm assentado em dois pilares. Por um lado tem sido dedicada bastante atenção ao estudo da sorção natural de PCP em solos, uma vez que este meio é apresentado como um factor de diminuição da dispersão deste poluente no meio ambiente. Por outro lado, vários autores têm divulgado trabalhos cujo objectivo é desenvolver uma metodologia aplicada ao tratamento de efluentes contaminados com este xenobiótico.

O carvão activado tem sido o material mais utilizado em sistemas para eliminação de compostos fenólicos de água contaminada, preparado a partir de quase todos os materiais vegetais naturais por carbonização em condições controladas. O processo de activação, química ou térmica, induz a transformação interna do carvão promovendo a criação de um sólido bastante poroso e com elevada área superficial específica, excelente para a retenção de compostos clorofenólicos, entre outros. Contudo, estas características não serão as mais importantes na sorção do PCP, uma vez que Jung *et al.* (2001) demonstraram que de vários carvões activados em estudo, o que apresentou maior capacidade de sorção, o CAG-R0.8, tinha menor área superficial específica e menor microporosidade. Estes autores identificaram as estruturas e os grupos químicos à superfície como os elementos fundamentais que regulam a extensão da sorção. Na Tabela 2.2 apresentam-se vários resultados para as constantes da isotérmica de Freundlich, que demonstram a boa capacidade de sorção dos carvões activados estudados, K_F elevados, e elevada afinidade de sorção do soluto nos centros activos, $1/n$ menor que um.

Tabela 2.2 Parâmetros das isotérmicas indicados por vários autores na sorção de PCP.

Sorvente	K_F	$1/n$	pH	Referências
CAG-R1	28,84	0,31	3	Jung <i>et al.</i> , 2001
CAG-R2	26,00	0,37	3	Jung <i>et al.</i> , 2001
CAG-R0.8	31,33	0,32	3	Jung <i>et al.</i> , 2001
CAG-CG	14,12	0,47	3	Jung <i>et al.</i> , 2001
CAG	94,30	0,18	>6	Slaney <i>et al.</i> , 1998
CAG	97,00	0,18	>6	Slaney <i>et al.</i> , 1998
CAG	189,60	0,17	8.5	Mollah e Robinson, 1996

O reconhecimento desta propriedade paralelamente com a percepção da afinidade entre o PCP e a fracção orgânica dos materiais, levou vários investigadores a estudarem outros sorventes para o mesmo fim. Embora estes materiais apresentem capacidades de sorção de PCP inferiores ao carvão activado, têm a mais-valia de serem bastante abundantes, disponíveis e, como consequência, económicos. De entre eles podem referir-se a turfa (Tanjore and Viraraghavan, 1997; Viraraghavan and Slough, 1999), biomassa inactivada (Brandt *et al.*, 1997), lamas activadas (Jacobsen *et al.*, 1996; Jianlong *et al.*, 2000), resíduos de esqueletos crustáceos – quitosana (Zheng *et al.*, 2004), espumas de poliuretano (Hu *et al.*, 1994) ou composto de cogumelos (Law *et al.*, 2003). Outros materiais também mencionados na bibliografia são as argilas modificadas quimicamente, nas quais os catiões metálicos da sua composição são substituídos por catiões orgânicos do tipo amina quaternária conferindo à superfície maior afinidade para compostos orgânicos (Brixie e Boyd, 1994; Boyd *et al.*, 1988; Ake *et al.*, 2003).

Na linha do mencionado anteriormente, os solos são também referidos por vários autores relativamente à sua capacidade de sorver o PCP (Shimizu *et al.*, 1992; Christodoulatos e Mohiuddin, 1996; Tam *et al.*, 1999; DiVicenzo e Sparks, 2001; Chen *et al.*, 2004) estabelecendo-se uma relação entre o seu teor em carbono orgânico e a capacidade de sorção, o que também é explorado em trabalhos que apresentam a matéria húmica de cursos de água como agentes de retenção de PCP (Peuravuori *et al.*, 2002; Paaso *et al.*, 2002).

O pH, a temperatura, a força iónica do meio, a concentração de sorvente e a concentração de PCP, assim como o efeito do oxigénio dissolvido na água são os parâmetros objecto de estudo pelos diferentes autores. Um dos meios de avaliar e comparar a capacidade de sorção dos materiais é a determinação das isotérmicas e, consequentemente, as respectivas constantes. Tendo presente que esta comparação envolve a averiguação das condições operatórias em cada sistema, é apenas possível, desta forma, estabelecer uma ordem de grandeza da afinidade dos diferentes materiais para o PCP. Na Tabela 2.3 e na Tabela 2.4 estão referenciados os resultados de vários autores, sendo a primeira correspondente a trabalhos cujos autores estabeleceram a isotérmica linear como descritiva do sistema, enquanto os dados da Tabela 2.4, correspondem a sistemas onde a isotérmica de Freundlich foi considerada mais adequada para descrever os dados experimentais.

Tabela 2.3 Parâmetros da isotérmica linear na sorção de PCP

Sorvente	K_d (L/g)	pH	Referência
Biomassa suspensa	0,15	7,5	Jacobsen <i>et al.</i> , 1996
Biomassa suspensa	3,27	6	Jacobsen <i>et al.</i> , 1996
Bactérias	52	3	Bengtsson <i>et al.</i> , 1993
Bactérias	11	6,5	Bengtsson <i>et al.</i> , 1993
Kaolinite	0.04	3	Bengtsson <i>et al.</i> , 1993
Solo em suspensão	0.086	3	Bengtsson <i>et al.</i> , 1993
Argila <i>Bjuv</i>	0.433	3	Bengtsson <i>et al.</i> , 1993
Sedimento ¹	0,151	7,35	Chen <i>et al.</i> , 2004
Solo	0,09	4.1	DiVicenzo e Sparks, 2001
Solo ¹	1,081	4	Christodoulatos e Mohiuddin, 1996

¹ Corresponde ao melhor dos resultados apresentados pelos autores

Tabela 2.4 Parâmetros da isotérmica de Freundlich na sorção de PCP

Sorvente	K_F	$1/n$	pH	Referência
Turfa	1,57	1,02	3-3,5	Tanjore and Viraraghavan, 1997
Turfa:bentonite (95:5)	0,048	2,144	3-3,5	Viraraghavan and Slough, 1999
Quitosana tipo floco	0,17	0,51	6,2	Zheng <i>et al.</i> , 2004
Quitosana tipo grânulo	0,17	1,85	6,2	Zheng <i>et al.</i> , 2004
Composto de cogumelo	0,053	1,03	-	Law <i>et al.</i> , 2003
Biomassa inactivada	0,48	0,73	7,0	Brandt <i>et al.</i> , 1997
Biomassa inactivada	3,88	0,73	5,4	Brandt <i>et al.</i> , 1997
Lamas activadas	34,12	0,74	6	Jianlong <i>et al.</i> , 2000
Lamas activadas	29,37	0,73	7	Jianlong <i>et al.</i> , 2000
Lamas activadas	21,76	0,73	8	Jianlong <i>et al.</i> , 2000
Lamas activadas	10,1	0,8	-	Bell and Tzesos, 1987
Cultura pura de <i>Rhizopus arrhizus</i>	28,8	0,9	-	Bell and Tzesos, 1987

Existem também algumas referências a outros modelos para representar o equilíbrio entre o PCP e materiais sorventes, cujos parâmetros estão referidos na Tabela 2.5.

Dos vários trabalhos referidos, pode reconhecer-se que o pH é o parâmetro com maior influência no processo de sorção de PCP para sorventes similares. As diferenças de propriedades entre a espécie neutra e a aniónica são fundamentais para controlar o processo, estabelecendo-se maior afinidade entre a molécula apolar de PCP e os centros activos dos sorventes.

Tabela 2.5 Parâmetros dos modelos das isotérmicas obtidos por vários autores para o PCP

Sorvente	Isotérmica	Parâmetros		pH	Referências
Casca carbonizada	BET	B (adimensional)	21,16	5,4 - 7	Edghill e Lu, 1998
		Q^0 (mmol/g)	0,004		
		C_s (mmol/L)	0,0226		
GAC	Langmuir	Q^0 (mg/kg)	250	8.5	DiVicenzo e Sparks, 2001
		b	não referido		
GAC	Radke-Praunitz	K_R	223	8.5	Mollah <i>et al.</i> , 1996
		α	0,14		
		a_R	0,42		

A influência da temperatura depende também do pH e consequentemente da espécie de PCP em solução. Alguns autores não identificaram alterações na afinidade entre o soluto e o sorvente com o aumento da temperatura para pH inferior ao pK_a (DiVicenzo e Sparks, 2001), enquanto outros apontam ligeiras alterações nos parâmetros das isotérmicas (Zheng *et al.*, 2004). Já a pH superior DiVicenzo e Sparks (2001) e Mollah *et al.* (1996) encontraram uma tendência de diminuição da sorção com a temperatura.

Relativamente às características dos sorventes, e comparando materiais com a mesma origem, da literatura é possível reconhecer que a oxidação da superfície, ou melhor, o seu teor de oxigénio, joga um papel importante na sorção de PCP, uma vez que está relacionado com menor aromatização do sorvente. Da mesma forma, a hidrofobicidade, que está directamente relacionada com o teor de matéria orgânica do sorvente e com o tipo de grupos químicos à superfície, é capital na extensão da sorção de PCP, essencialmente a pH inferiores ao pK_a , onde predomina a espécie aniónica.

Nos materiais sem activação específica, as variações de afinidade com o PCP podem ser imputadas às diferenças nas propriedades de ligação entre o soluto e os grupos funcionais dos vários sorventes, cumulativamente com o teor e a natureza orgânica de cada um. A capacidade de sorção dos vários materiais pode então agrupar-se entre os inorgânicos, solos, sedimentos ou argilas, e materiais orgânicos, de origem vegetal ou animal. Alguns autores, como Viraraghavan e Slough (1999) ou Peuravuori *et al.* (2002), sugerem que o PCP pode interagir com os centros activos via ligações de hidrogénio, enquanto outros (Jung *et al.*, 2001) sustentam que as ligações estabelecidas envolvem forças de dispersão entre os electrões π do anel fenólico e os anéis aromáticos da superfície dos sorvente. De acordo com Bengtsson *et al.* (1993), a presença de

alcanos de cadeias longas, aromáticos não polares e estruturas de ácidos gordos à superfície facilita as interações hidrofóbicas com ligações atractivas de van der Waals entre o soluto e o sorvente.

Tanjore e Viraraghaven (1997) demonstraram um aspecto muito interessante relacionado com o arejamento da solução. A concentração de oxigénio dissolvido no meio promove a eficiência de remoção de PCP pela turfa, considerando que este fenómeno deve-se à polimerização dos compostos orgânicos à superfície dos sorventes. Os resultados apontados por estes autores mostram que K_F aumenta significativamente com o aumento de oxigénio dissolvido, verificando-se igualmente um aumento do parâmetro $1/n$, sugerindo que há alterações do mecanismo envolvido no processo de sorção.

2.7 SISTEMAS DE SORÇÃO: DESCONTÍNUO E EM COLUNA

As aplicações em sorção abrangem sistemas de contacto descontínuo, *batch*, ou sistemas de leito fixo de sorvente, sorção em coluna. No primeiro caso, o sorvente é aplicado normalmente em pó, em tanques agitados, e torna-se vantajoso quando a água a tratar tem níveis de contaminante relativamente baixos ou quando a sua utilização é sazonal. (Cooney, 1998). Para o seu dimensionamento é importante conhecer as condições de equilíbrio, as isotérmicas, e estabelecer as condições operatórias desejadas.

Nas aplicações em coluna, os dados retirados da equação da isotérmica não permitem obter a informação exacta para fazer o redimensionamento ou *scale-up* do sistema, uma vez que (Poots *et al.*, 1976):

1. A sorção do soluto em coluna dinâmica não está em equilíbrio;
2. O sorvente não atinge a saturação;
3. A variação dos padrões do caudal ao longo da coluna implica uma incompleta exaustão da coluna;
4. As isotérmicas não predizem alterações biológicas do sorvente.

Desta forma, para obter modelos para o dimensionamento de sistemas contínuos é importante executar ensaios com colunas pequenas em laboratório. As dimensões da coluna são determinantes em termos de investimento e custos de operação. Nomeadamente, a definição do tempo de residência do efluente no sistema é fundamental uma vez que precisa as dimensões do equipamento e o volume de sorvente necessário. Outros parâmetros como a velocidade linear do efluente, a concentração do soluto e a composição global da alimentação (pH, temperatura e viscosidade), são de menor importância, assim como a granulometria, capacidade e distribuição da porosidade do sorvente (Hutchins, 1973). Variações nestes parâmetros podem influenciar o sistema no sentido de aumentar o tempo de residência, pelo que os sistemas devem ser maiores do que os determinados como óptimos pelas metodologias de cálculo (Hutchins, 1973).

Um método de cálculo que permite estimar de forma versátil o dimensionamento do equipamento, é o modelo do tempo de serviço da altura da coluna - *Bed-Depth-Service-Time* (BDST). Este método baseia-se na determinação do tempo de funcionamento da coluna até que o efluente à saída apresente a concentração definida como máxima de descarga, ruptura ou *breakthrough*, para diferentes alturas do sorvente na coluna.

Quando um efluente passa através de uma coluna, não há uma demarcação rígida entre o efluente tratado e o alimentado. O que existe é uma zona de sorção, variável em altura, na qual a concentração do soluto varia entre o máximo, no início, e zero, na frente dessa zona (Hutchins, 1973). Chama-se a esta região do sorvente no interior da coluna a zona de transferência de massa (ξ_{tm}) que vai-se deslocando no sentido da saída da coluna. Quando a ξ_{tm} está no interior do leito da coluna, o efluente sairá purificado, mas uma vez chegada ao fundo da coluna, o efluente sairá gradualmente com maior concentração do soluto. Quando todo o leito estiver saturado, a concentração de soluto à saída não variará relativamente à alimentada à coluna.

No modelo BDST, o tempo de serviço de uma coluna de sorção até à concentração de ruptura, t_b , pode ser determinado através da Equação 2.26 (Hutchins, 1973).

$$t_b = \frac{N_o}{C_o v} H - \frac{1}{k C_o} \ln \left(\frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \quad \text{Equação 2.26}$$

N_o - capacidade de sorção do leito (mg/L)

C_o - concentração inicial do soluto (mg/L)

v – carga hidráulica ou velocidade linear do fluido na coluna (m/min)

H – altura do leito (m)

k – constante cinética da sorção na coluna (L/mg.min)

C_o – concentração inicial do poluente (mg/L)

C_b – concentração definida de ruptura (mg/L)

Esta função mostra como se desloca a z/m ao longo do leito. Se o t_b para cada ensaio for representado graficamente em função da altura do leito, deverá obter-se uma relação linear entre ambos, mantendo constante nos ensaios a velocidade linear, a composição e a concentração da alimentação. Do segmento de recta determina-se o declive, b , que corresponde à capacidade de sorção da coluna até à ruptura, e a ordenada na origem, a , a constante cinética da sorção na coluna (Equação 2.27 e Equação 2.28).

$$b = \frac{N_o}{C_o v} \quad \text{Equação 2.27}$$

$$a = \frac{1}{k C_o} \quad \text{Equação 2.28}$$

O declive, b , corresponde ao tempo necessário para atingir-se a exaustão da coluna, por metro de sorvente na coluna, ou de outra forma, é o tempo necessário para que a z/m percorra um metro de leito. O inverso do declive é então a velocidade à qual é gasto o sorvente na coluna. Multiplicando este valor pela massa volúmica aparente do sorvente e pela área transversal da coluna, obtém-se uma estimativa da velocidade de utilização da material na coluna, ou melhor, das necessidades de substituição do sorvente (Hutchins, 1973).

A intercepção da recta representada pela Equação 2.26 no eixo das abcissas, corresponde à altura crítica da coluna, considerada como a altura mínima de leito para obter a concentração satisfatória do efluente, no tempo zero às condições operatórias. A ordenada na origem, a , é uma medida da velocidade de sorção e pode ser enunciada como o tempo necessário para a z/m passe a altura crítica da coluna (Hutchins, 1973).

Depois de desenvolver a equação do modelo BDST, nas condições definidas, pode calcular-se o efeito de outras condições operatórias de forma versátil, permitindo fazer o redimensionamento do sistema. Por exemplo, pode avaliar-se o efeito da alteração da velocidade linear da alimentação, multiplicando o declive original pela razão entre as velocidades lineares original e a estabelecida de novo, porque a alteração da velocidade não se reflecte em alteração da ordenada na origem. O mesmo pode ser estabelecido para alterações da concentração da alimentação à coluna, multiplicando o declive pela razão das concentrações, apesar de nesta situação identificarem-se ligeiros desvios que podem ser colmatados por alguns ensaios (Hutchins, 1973).

2.8 UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS NA DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

O carvão activado, granular ou em pó, é tradicionalmente o sorvente mais utilizado nas aplicações de tratamentos de efluentes líquidos ou gasosos. As suas características texturais, nomeadamente elevada área superficial específica, elevada porosidade, de onde deve ser destacada a elevada microporosidade, bem como as suas características de química superficial conferem-lhe propriedades sorventes excelentes, com os sistemas a garantirem elevadas eficiências de tratamento. Mas quando o carvão atinge a saturação, necessita de ser removido e regenerado ou tratado para deposição final. Normalmente, o material fica saturado com compostos de elevada toxicidade, pelo que a sua deposição final está sujeita a regras bastante restritas, uma vez que passa a ser também ele um resíduo perigoso. Por outro lado, as técnicas de regeneração térmicas envolvem a libertação dos compostos tóxicos retidos nos centros activos do carvão novamente para o meio. Estas evidências, associadas ao elevado investimento financeiro no carvão activado, têm servido de motivação para um grande número de investigadores estudarem a aplicação de materiais alternativos ao carvão activado, materiais que são normalmente abundantes nas respectivas regiões e que de forma geral, surgem como resíduos das actividades económicas locais.

Existe um grande número de referências relativas a este campo de aplicação, cujo objectivo essencial prende-se com a redução da toxicidade da água, toxicidade resultante da presença de metais pesados ou compostos orgânicos tóxicos. A gama de materiais estudados é bastante ampla, dividindo-se em materiais orgânicos, de origem vegetal ou animal, e materiais inorgânicos.

De seguida, faz-se um pequeno levantamento de informação relativa a este tema, apenas para exemplificar a variedade de materiais com interesse no tratamento de efluentes líquidos.

2.8.1 Aplicações com materiais de origem orgânica

Neste grupo de materiais, destacam-se os lenhinocelulósicos de origem vegetal. As aplicações em remoção de metais pesados como o cobre, zinco, níquel, chumbo ou cádmio englobam a utilização de casca de amendoim (Brown *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 2002), casca de noz e cana de açúcar (Basso *et al.*, 2002), casca de arroz (Ajmal *et al.*, 2003), casca de amêndoa (Dakiky *et al.*, 2002), cortiça (Chubar *et al.*, 2004), extracto de cacto (Dávila-Jiménez *et al.*, 2003), resíduos de processamento de azeitona (Vegliò *et al.*, 2003), lenhina (Basso *et al.*, 2004), turfa (Allen *et al.*, 1994), serrim de pinheiro, madeira e seus derivados (Acemiöglu e Alma, 2004; Šciban e Klačnjak, 2004) assim como variadas plantas (Han, 1999). Um dos aspectos que favorece a utilização destes tipo de materiais é a sua biodegradabilidade, minimizando o impacto final do sistema de tratamento (Han, 1999). O potencial das fibras vegetais está relacionado com o seu teor em açúcares, extractáveis e lenhina, bem como com as suas propriedades físicas. As fibras com origem na madeira são as que apresentam menor eficiência, mesmo com activação. Han (1999) considera que a celulose e a lenhina contribuem minimamente para a permuta iónica e retenção de metais pesados, mas que a hemicelulose e os extractáveis são fundamentais neste processo. Outra reacção que o autor apresenta como importante é a possibilidade da formação de quelatos entre os metais e os flavanóis que se englobam no grupo dos extractáveis.

Os materiais lenhinocelulósicos têm igualmente sido apresentados como sorventes de compostos orgânicos, como o tolueno (Chiu *et al.*, 2003) ou corantes, neste caso aplicando como sorventes algumas plantas (El-Guendi, 1991; Ho *et al.*, 2005; Allen *et al.*, 2003; Benerjee e Dastidar, 2005) e madeira (Özacar e Şengil, 2005). As interacções estabelecidas entre as superfícies sólidas e os solutos são devidas à maior afinidade entre as fracções orgânicas presentes, estabelecendo-se interacções fracas do tipo van der Waals (Chiu *et al.*, 2003) ou electrostáticas, pela partilha ou permuta de electrões entre o soluto e a superfície (Özacar e Şengil, 2005).

Outros materiais orgânicos, mas de origem animal, como penas de galinha, constituídas essencialmente por queratina (Al-Asheh *et al.*, 2003), lã (Dakiky *et al.*, 2002) ou quitina (Zhou *et*

al., 2004), são mencionados em sistemas de sorção de metais pesados. Mas também nestes materiais as ligações estabelecidas entre os intervenientes envolvem as interações electrostáticas ou de complexação com os grupos hidroxilo da superfície sólida (Zhou *et al.*, 2004). Outros materiais de origem animal como concha de Anodonta, Osso de Choco e pena de Lula, fundamentalmente constituídos por minerais, proteínas e quitina, mostraram alguma eficiência na remoção de corantes utilizados na indústria têxtil (Figueiredo *et al.*, 2000).

2.8.2 Aplicações com materiais inorgânicos

Neste grupo, o material mais representativo é as cinzas volantes, que anualmente representam cerca de 600 milhões de toneladas de resíduos produzidos a nível mundial (Nollet *et al.*, 2003). Os compostos orgânicos iónicos, como corantes ou compostos fenólicos, estabelecem interações electrostáticas com os grupos de superfície das cinzas, que podem ser avaliadas pela influência do pH na capacidade de sorção (Janos *et al.*, 2003; Gupta *et al.*, 1998). Dependendo do pH, à superfície é conferida carga positiva ou negativa, dependendo do ponto de carga nula de cada material, e consequentemente, a afinidade para os solutos será maior ou menor dependendo das forças de atracção ou repulsão. Para compostos não ionizáveis, como os PCBs, a sua reduzida solubilidade em água promove a quimissorção do soluto à superfície, favorecendo reacções irreversíveis (Nollet *et al.*, 2003).

Existem também várias referências à utilização de argilas, nomeadamente com modificação das suas propriedades de superfície, as argilas modificadas organicamente (Mortland *et al.*, 1986; Tsai *et al.*, 2003; Groisman *et al.*, 2004). Este grupo de materiais subdivide-se em argilas de cadeias curtas e argilas de cadeias longas, com as primeiras a desempenharem maior funcionalidade na sorção de compostos hidrofílicos ou de baixa hidrofobicidade, e as segundas com maior eficiência para a sorção de compostos hidrofóbicos (Groisman *et al.*, 2004).

Nas argilas de cadeia longa, Groisman *et al.* (2004) sugerem que as ligações entre a superfície e os solutos não ocorrem em centros activos específicos, uma vez que não foi avaliada a alteração do comportamento na presença de compostos competitivos, provavelmente porque as cadeias longas fornecem inúmeros centros activos hidrofóbicos não específicos. Já o contrário foi atestado pelos autores, sugerindo que para as argilas de cadeias curtas a sorção desenvolve-se em

centros activos específicos, uma vez que a extensão da sorção é bastante condicionada pela presença de vários solutos em solução.

Sem pretender fazer um levantamento exaustivo de toda a informação disponível nesta área, ficou apenas um pequeno resumo dos trabalhos publicados no sentido de potencializar a utilização de materiais alternativos ao carvão activado no tratamento de efluentes líquidos.

3. CASCA DE PINHEIRO

A casca das árvores é um produto excedentário da indústria de transformação da madeira. Com o tempo, a sua utilização tem sido progressivamente mais diversificada com consequente valorização deste material. Ao longo deste capítulo vai ser dada uma visão da sua composição e das fracções que podem ter um papel importante nas várias aplicações propostas na literatura.

3.1 QUÍMICA DA CASCA E DA MADEIRA

Apesar da casca ser a face exterior das árvores, difere quimicamente da madeira do interior nomeadamente no que diz respeito ao seu teor de água, lenhina, celulose, hemicelulose, compostos extractáveis por solventes, compostos polifenólicos e cinzas. Cada uma destas fracções tem estruturas moleculares que são responsáveis, juntamente com as suas proporções relativas, pelas propriedades dos materiais.

3.1.1 Composição estrutural

A lenhina é um polímero orgânico que se encontra nas paredes celulares conferindo às plantas resistência a esforços mecânicos. O teor de lenhina é muito variável nas árvores de diferentes espécies, com valores mais elevados nas gimnospermas (madeiras macias) relativamente às angiospermas (madeiras duras). Na mesma planta, o teor de lenhina varia em diferentes partes, sendo superior na casca relativamente ao tronco interior (Fengel e Wegener, 1989).

A constituição da lenhina é determinada principalmente pela reactividade e pela frequência das unidades monoméricas que a constituem – os álcoois aromáticos *p*-coumaril, coniferil e sinaptil (Figura 3.1) com origem nos grupos aromáticos representados na Figura 3.2: *p*-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e seringilo (S).

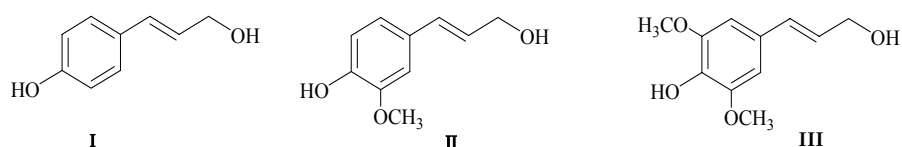


Figura 3.1 Compostos aromáticos precursores da lenhina, (I) – álcool *p*-coumarílico; (II) – álcool coniferílico; (III) – álcool sinapílico. Representação esquemática da isotérmica BET.

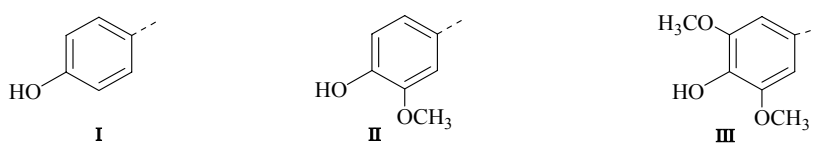


Figura 3.2 Nomes triviais para grupos aromáticos: (I) – *p*-hidroxifenilo (H); II – guaiacilo (G); III- seringilo (S).

A partir dos álcoois anteriores estabelecem-se ligações β -O-4 aril éter (Figura 3.3) devido às maiores densidades electrónicas no electrão π do átomo de oxigénio, ocorrendo desta forma a polimerização desidrogenativa (Fengel e Wegener, 1989). Surge então o polímero complexo da lenhina, no que diz respeito à estrutura e heterogeneidade (Figura 3.4).

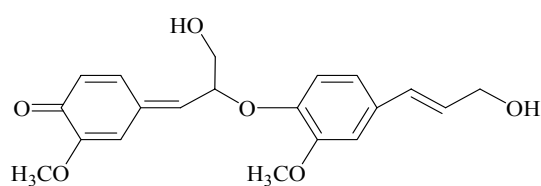


Figura 3.3 Exemplo de ligação β -O-4 dos monómeros da lenhina.

Do ponto de vista morfológico, as moléculas que constituem a lenhina são forçadas a preencher os espaços entre as fibrilas de polissacarídeos das paredes celulares, provocando a sua secagem, uma vez que lenhina é hidrofóbica (Fengel e Wegener, 1989).

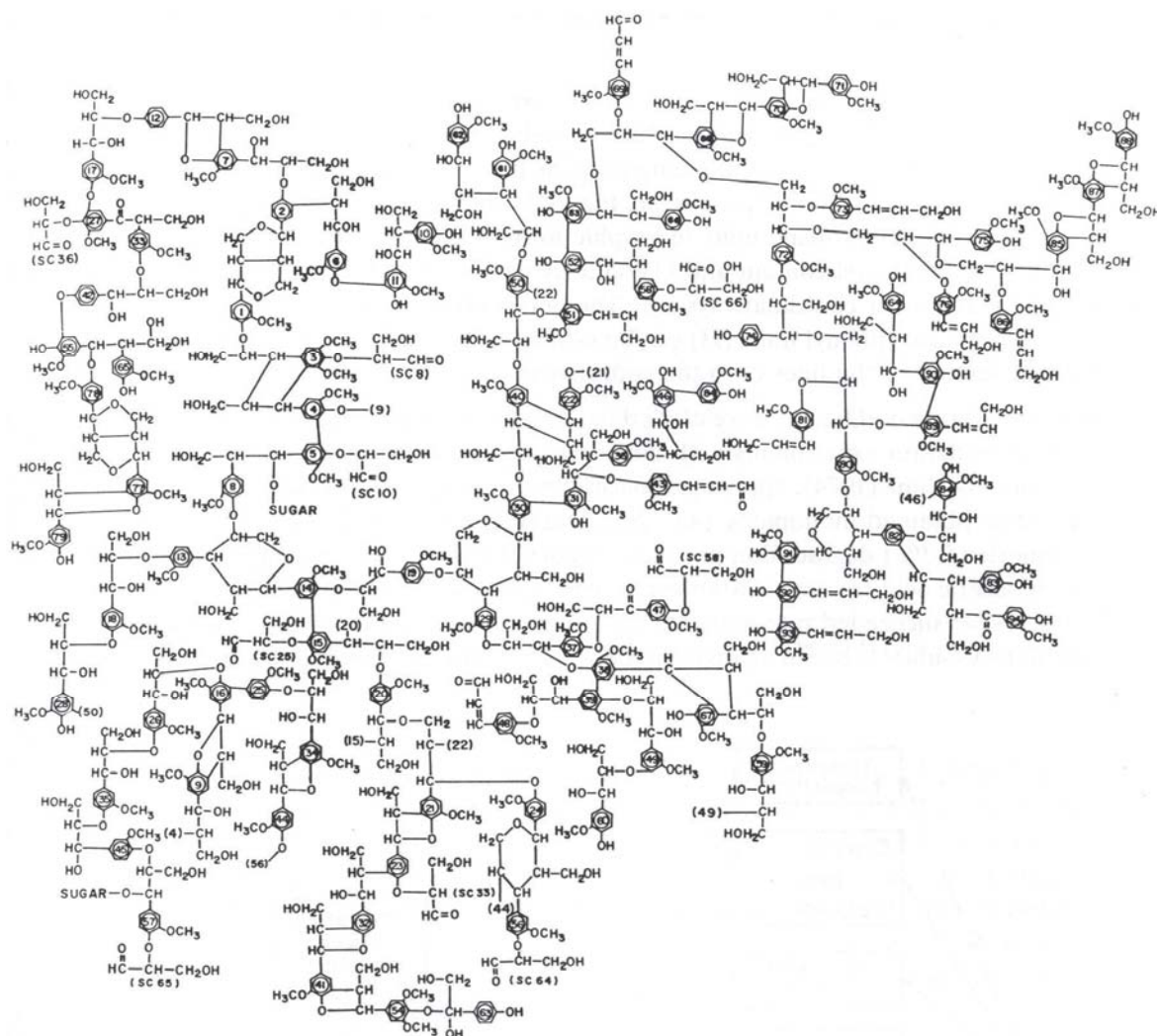


Figura 3.4 Modelo desenhado por computador da estrutura química da lenhina (adaptado de Fengel e Wegener, 1989).

Outro grande grupo constituinte da casca e da madeira das árvores é identificado como holocelulose, englobando duas classes de polissacarídeos – a celulose e a hemicelulose. A celulose é um homopolímero, uma molécula linear composta por 2000 a 15000 monómeros de β -D-glucose (Figura 3.5). Dois monómeros adjacentes de glucose ligam-se entre si pelos átomos de carbono 1 e 4, com a perda de uma molécula de água, formando assim uma ligação glicosídica β -1-4 num só plano (Figura 3.6).

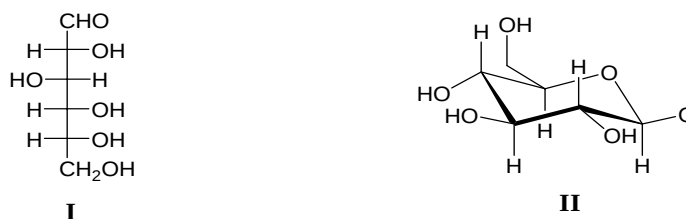


Figura 3.5 Estrutura da β glucose (β -D-glucopirranose): (I) projecção de Fischer; (II) conformação em cadeira (β).

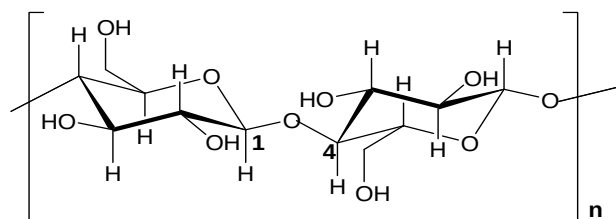


Figura 3.6 Polímero de β -D-glucopirranose formando a celulose com a ligação glicosídica β -1-4.

A estabilização das cadeias moleculares ordenadas resulta também da presença de grupos funcionais que interagem— os grupos hidroxilo, formando ligações de hidrogénio do grupo com outro átomo de oxigénio de outro grupo funcional. As ligações de hidrogénio podem ser intramoleculares, formadas entre duas unidades de glucose adjacentes, ou intermoleculares, que correspondem a ligações entre grupos hidroxilo de duas cadeias adjacentes de celulose. É por esta razão que a celulose é bastante ordenada, com uma estrutura cristalina muito resistente. Nesta estrutura há ainda grupos hidroxilo que permanecem livres formando uma região amorfa, grupos esses que estão acessíveis e são muito reactivos. Na fibra de celulose, 55-75% correspondem à região cristalina e 25-45% correspondem à região amorfa (Fengel e Wegener, 1989). Embora existam os grupos OH, a celulose é praticamente insolúvel em água ou em solventes orgânicos comuns mas é considerado um polímero higroscópico que absorve água e intumescce devido à presença da região amorfa. Estes grupos formam ligações de hidrogénio com a molécula de água numa extensão que provoca alguma irreversibilidade no processo, considerando-se que a absorção de água sofre um processo de histerese. Este processo varia em diferentes materiais uma vez que a região amorfa é por sua vez também variável. Por exemplo, o teor de celulose difere transversalmente do interior para o exterior do tronco das árvores (Fengel e Wegener, 1989).

A hemicelulose é o outro subgrupo de polissacarídeos que constitui a holocelulose, formada por várias combinações de pentoses de hidratos de carbono, predominantemente xilose e arabinose (Figura 3.7), e hexoses, que formam ligações poliglicosídeas entre si, isto é, formam cadeias cruzadas. Difere em vários aspectos da celulose principalmente em conformação, massa molar e grau de polimerização, contendo no máximo cerca de 200 monómeros.



Figura 3.7 Exemplos de monómeros constituintes da hemicelulose: (I) xilose e (II) arabinose.

As combinações podem ser de um só monossacarídeo (homopolímero) como é exemplo o xilano (β -D-xilose), ou por dois ou mais monossacarídeos (heteropolímero) que é o caso do glucomanano (β -D-glucose e β -D-manose). Outros polissacarídeos que fazem parte da hemicelulose são os glucanos, homopolímero de glucose mas com diferentes tipos de ligações entre as unidades estruturais, os galactanos, cujo o exemplo vulgar o arabinogalactanos, com monómeros de arabinose e galactose que formam uma estrutura altamente ramificada, e a pectina, esta última sendo o nome vulgar para designar vários polissacarídeos ramificados (Fengel e Wegener, 1989). Juntamente com a lenhina, a hemicelulose pela sua estrutura ramificada, garante resistência mecânica à casca (Pine, 1987). De acordo com alguns autores (Fengel e Wegener, 1989 referindo Freudenberg, 1968) a presença de hidratos de carbono é um pré-requisito para a formação de macromoléculas de lenhina nas paredes celulares. As ligações entre os polissacarídeos e a lenhina resultam da formação de complexos, predominantemente lenhina-hemicelulose.

Relativamente aos extractáveis, estes englobam compostos polares e não polares, nomeadamente os terpenos, lignanos, estilbenos, polifenóis, gorduras, cêras, compostos aromáticos e sais de ácidos orgânicos, que representam um complexo grupo de substâncias químicas. A fracção destes compostos é bastante superior na casca relativamente à madeira (Fengel e Wegener, 1989). Alguns destes compostos não são detectados nas madeiras, uma vez que tendo propriedades tóxicas para as bactérias, fungos e térmitas, funcionam como agente protector da região interior do tronco da árvore.

Os terpenos e terpenóides são característicos pelos odores e fragrâncias que conferem às plantas. Os primeiros têm como característica comum a composição em isopreno (Figura 3.8), variando entre eles o número destas unidades básicas. De forma geral, as várias unidades estão ligadas formando anéis. Enquanto os terpenos são hidrocarbonetos puros, os terpenóides têm vários grupos funcionais como o hidroxilo, carbonílo e carboxilo.

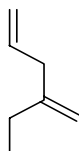


Figura 3.8 Estrutura da unidade básica dos terpenos – isopreno.

As gorduras são ésteres de ácidos carboxílicos pesados (ácidos gordos) com glicerol e as cêras são ésteres de ácidos gordos com álcoois pesados, não possuindo unidades de glicerol (Figura 3.9). Enquanto as cêras e as gorduras são extraídas da madeira e da casca com solventes orgânicos como o éter dietílico, o éter petróleo ou a acetona, os terpenos e os terpenóides são extraídos com benzeno.

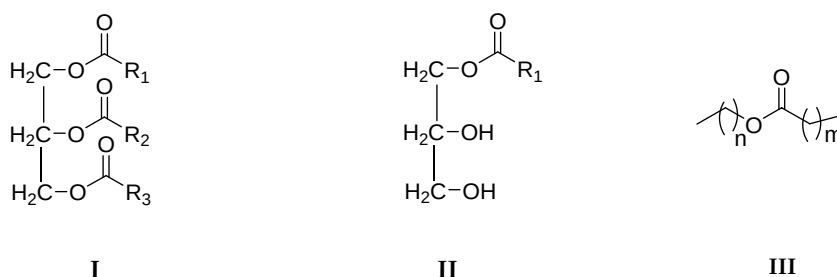


Figura 3.9 Estruturas extraídas da madeira: (I) triglicerídeo; (II) monoglicerídeo; (II) ceras.

Os compostos fenólicos, abrangem várias classes cuja característica comum é o anel aromático com o radical hidroxilo. Dentro deste grupo encontram-se os fenóis simples, onde o fenol pode estar mais ou menos substituído, pertencendo a esta classe, entre outros, a vanilina, o *p*-hidroxidobenzaldeído ou o *p*-etilfenol (Figura 3.10).

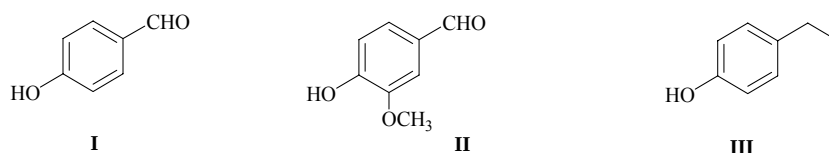


Figura 3.10 Exemplo de fenóis simples encontrados em gimnospermas: (I) p-hidroxibenzaldeído; (II) vanilina; (III) p-etilfenol.

Outra classe de compostos detectados em gimnospermas corresponde aos lignanos, nome comum dado a compostos formados por duas unidades fenilpropano ligadas de diferentes modos através de ligações β - β .

Os estilbenos são também compostos fenólicos, responsáveis pelo escurecimento da madeira através da radiação solar, onde o 4-hidroxiestilbeno e 4-metoxiestilbeno (Figura 3.11) são os principais representantes nas gimnospermas.



Figura 3.11 Exemplos de estilbenos isolados de gimnospermas: (I) 4-hidroxiestilbeno, (II) 4-metoxiestilbeno.

Por último refere-se a classe dos compostos vulgarmente designada de taninos, uma vez que possuem a propriedade de reagir com as proteínas alterando a cor dos materiais. Esta é a maior fracção de compostos fenólicos, vulgarmente definida numa classe independente com o nome de compostos polifenólicos. É caracterizada por ser extraída da casca das árvores com uma solução alcalina podendo ser dividida em dois grupos: os taninos condensados e os taninos hidrolisáveis.

Os taninos hidrolisáveis são moléculas cuja zona central consiste num poliol, geralmente D-glucose. Os grupos hidroxilo deste hidrato de carbono estão totalmente ou parcialmente esterificados com grupos fenólicos, como ácido gálico (galotaninos – Figura 3.12) ou o ácido elágico (elagitaninos).

Os taninos condensados são moléculas mais complexas, oligómeros ou polímeros de unidades flavanóis (Figura 3.13), que podem ser superior a 50 unidades, ligadas através de ligações

carbono-carbono que não são destruídas por hidrólise. Estas unidades flavanol são constituídas por grupos tipo catecol, nome vulgar para 1,2-diidroxibenzeno (Figura 3.14) originando estruturas mais ou menos complexas como as representadas na Figura 3.15.

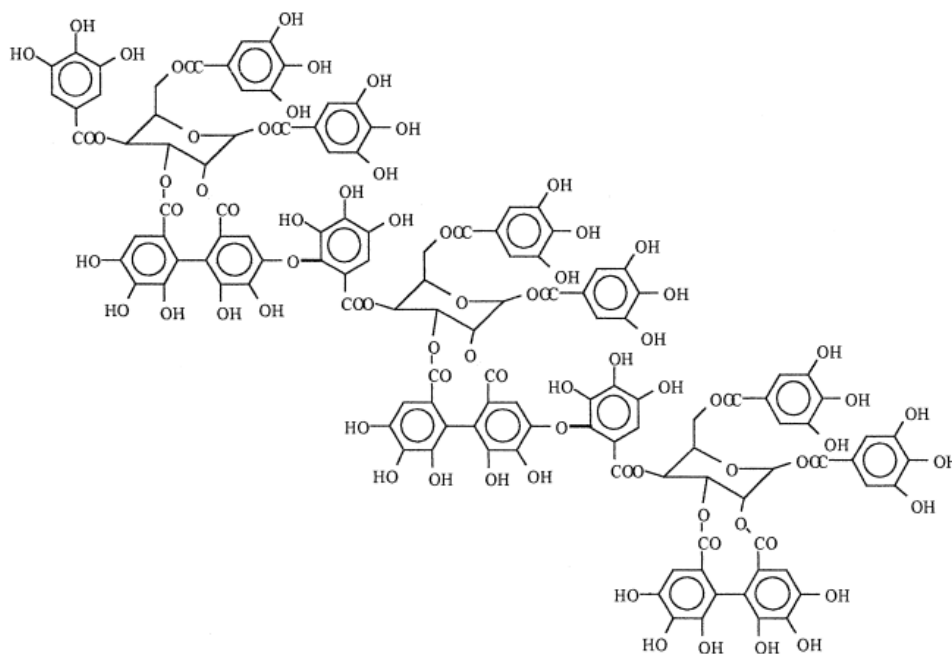


Figura 3.12 Estrutura de um galotanino (adaptado de Pasch e Pizzi, 2001)

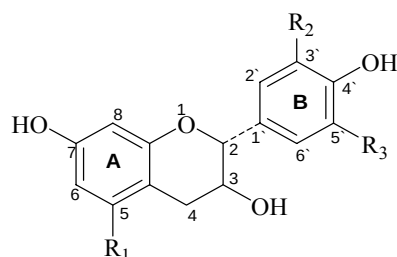


Figura 3.13 Estrutura de uma unidade flavanol dos taninos condensados (ressorcinol: $R_1=H$, $R_2=R_3=OH$; catequina: $R_1=R_3=OH$, $R_2=H$; galhocatequina: $R_1=R_2=R_3=OH$).

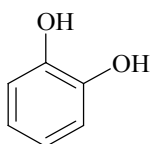


Figura 3.14 Estrutura do catecol (1,2-diidroxibenzeno).

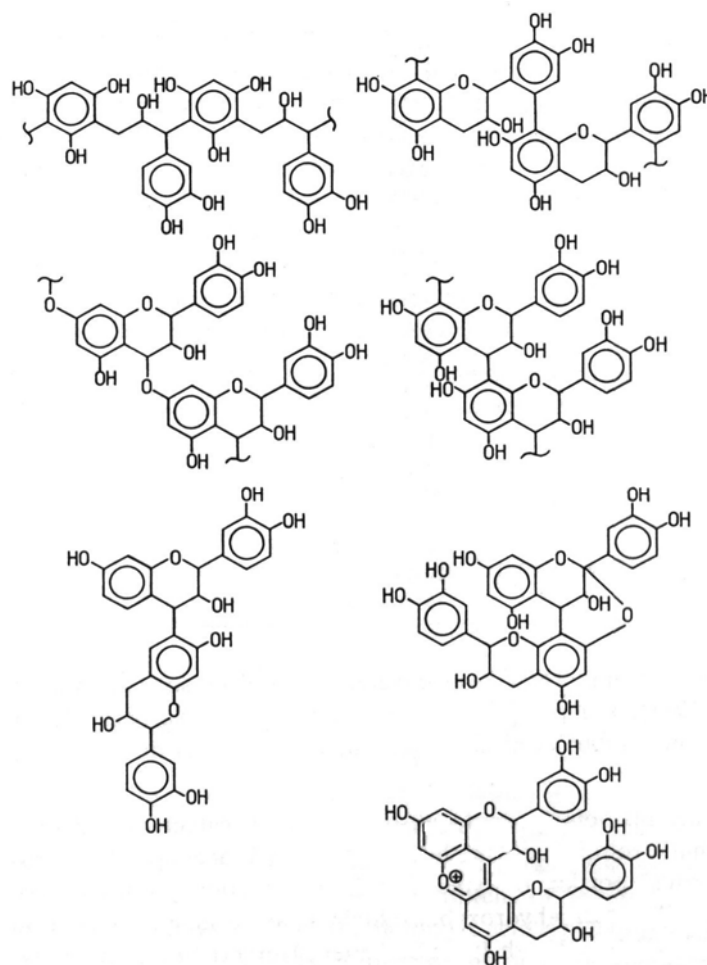


Figura 3.15 Estrutura de poliflavanois (adaptado de Fengel e Wegener, 1989)

Os grupos hidroxilo dos taninos de massa molecular suficientemente elevada têm capacidade de formação de complexos com proteínas e com metais. Esta reacção de formação de ligações de hidrogénio dos grupos OH com os átomos de oxigénio e azoto é a responsável pela inibição da degradação da matéria orgânica por microrganismos. Existe também informação de longa data que aponta para o facto de os taninos serem os precursores da matéria húmica via “autooxidação” quando o meio está na gama neutra ou alcalina (Costa, 1991).

Nos extractáveis são também identificadas proteínas (polímeros de aminoácidos) e iminoácidos. O teor de proteínas diminui com a idade da árvore e influencia o crescimento da planta e o desenvolvimentos de organismos que degradam a madeira. Os aminoácidos são compostos orgânicos caracterizados pela ligação a um átomo de carbono de um grupo ácido (COOH), um grupo amina (NH₂) e um hidrogénio, diferindo os vários aminoácidos pelo radical ligado à quarta ligação desse carbono.

Por fim, no que diz respeito à fracção orgânica da casca, refere-se a suberina, um composto que apenas é identificado na casca das árvores, fundamentalmente na casca exterior. É um biopolímero lipofílico insolúvel com um domínio aromático semelhante ao da lenhina que se encontra ligado a outras estruturas alifáticas por ligações éster. Juntamente com misturas complexas de lípidos solúveis formam uma camada protectora das plantas superiores, camada essa que actua como barreira à difusão da água e outros compostos polares na casca. Pela natureza dos seus constituintes conclui-se que a suberina tem uma estrutura de poliéster, composta essencialmente por uma cadeia de ácidos gordos e ácidos hidroxilo gordos com cerca de 30 átomos de carbono, variando a sua composição com a espécie de planta envolvida.

Os componentes inorgânicos das madeiras e casca são predominantemente o cálcio, sob a forma de cristais de oxalato de cálcio, em menor percentagem o potássio, o magnésio e o manganês. A casca apresenta maiores teores de inorgânicos, consequentemente de cinzas, relativamente à madeira, devido fundamentalmente ao seu teor de cálcio (Fengel e Wegener, 1989).

Em suma, a madeira, a casca interior e a casca exterior da mesma árvore têm diferentes composição e propriedades. O teor de extractáveis e polissacarídeos diminui e o teor de lenhina e polifenóis aumenta da casca interior (*phloem*) para a exterior (*rhytidome*). A casca possui polifenóis e suberina que não existem na madeira, maior teor de lenhina e extractáveis e menor teor de holocelulose. Devido ao maior teor de compostos acídicos, a casca apresenta pH inferior à madeira, verificando-se a mesma tendência da casca exterior relativamente à casca interior.

3.1.2 Características de casca de árvores de diferentes origens

Os teores dos vários componentes da casca depende da espécie das árvores. Mas os resultados apresentados por diferentes autores devem ainda ser analisados à luz das metodologias de extracção seguidas, uma vez que estas condicionam os respectivos resultados. Por esta razão é comum encontrar-se na literatura, em amostras da mesma espécie, valores bastante diferentes para a fracção de extractáveis, holocelulose, lenhina, polifenóis, suberina e cinzas.

Na Tabela 3.1 evidenciam-se algumas características da composição geral de casca de diferentes árvores, gimnospermas e angiospermas. Estes dados mostram que a casca de espécies

semelhantes apenas desenvolvidas em regiões diferentes podem apresentar características diferentes.

Geralmente, a casca de árvores macias apresenta maior teor de aromáticos, lenhina de Klason e suberina e menor fracção de hidrato de carbono e cinzas. Tendo em consideração que os procedimentos de extracção podem influenciar os teores apresentados pelos vários autores, é possível verificar que, por exemplo, o pinheiro vermelho americano e o japonês têm valores significativamente diferentes para a lenhina e açúcares, ou que o carvalho europeu e o americano apresentam fracções diferentes de extractáveis, açúcares e cinzas, evidenciando que as regiões são um factor importante na constituição destas plantas.

Tabela 3.1 Teor dos vários componentes que constituem a casca de várias espécies de árvores (% m/m), em base seca.

Espécie	Nome comum	Origem	Tipo de planta	Extractáveis ^a	Holocelulose	Lenhina ^b	Teor aromático	Suberina	Cinzas	Referência
<i>Pinus resinosa</i>	Pinheiro vermelho	Americana	Gimnosperma	5,8	43,4	42,2	48,0	5,5	1,9	Harun e Labosky, 1985
<i>Pinus strobus</i>	Pinheiro amarelo	Americana	Gimnosperma	5,7	38,9	50,0	53,9	3,5	1,0	Harun e Labosky, 1985
<i>Quercus rubra</i> L.	Carvalho vermelho	Americana	Angiosperma	6,4	43,6	38,1	41,8	4,6	8,2	Harun e Labosky, 1985
<i>Pinus sylvestres</i>	Pinheiro escocês	Europeia	Gimnosperma	20,7	54,6	44,7			1,1	Fengel e Wegener, 1989
<i>Quercus robur</i>	Carvalho europeu	Europeia	Angiosperma	15,7	63,2	38,1			2,2	Fengel e Wegener, 1989
<i>Fagus sylvatica</i>	Faia Europeia	Europeia	Angiosperma	11,4	61,6	39,0			7,3	Fengel e Wegener, 1989
<i>Pinus densiflora</i>	Pinheiro vermelho	Japonesa	Gimnosperma	8,3(49,7) ^c	14,6	23,8			2,2	Kofujita <i>et al.</i> , 1999
<i>Fagus crenata</i>	Faia japonesa	Japonesa	Angiosperma	7,5(33,69) ^c	15,3	31,4			7,3	Kofujita <i>et al.</i> , 1999
<i>Quercus mangolica</i>	Carvalho	Japonesa	Angiosperma	10,5(37,1) ^c	20,7	22,4			5,7	Kofujita <i>et al.</i> , 1999

^a Extractáveis com solventes.^b O mesmo que lenhina de Klason – determinada a partir do peso do resíduo seco após a hidrólise da casca com ácido sulfúrico 72%.^c Resíduos obtidos por extracção com NaOH 1% após extracção com etanol/benzeno.

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE *PINUS PINASTER*

A floresta portuguesa é constituída por 31% de árvores da espécie *Pinus pinaster*, vulgarmente conhecida como pinheiro bravo (Fradinho *et al.*, 2002). As actividades relacionadas com o processamento da sua madeira correspondem à produção anual de 300 000 toneladas de casca de pinheiro (Ratola, 2002), pelo que se achou importante estudar formas de contribuir para a valorização deste material. Alguns trabalhos publicados debruçaram-se sobre a caracterização química da casca desta espécie fazendo-se, neste capítulo, o respectivo levantamento para posterior apoio na compreensão dos mecanismos envolvidos na sorção de PCP.

Na apreciação dos resultados deve-se ter em conta que factores como a localização, idade e condições de crescimento das árvores, bem como o método de amostragem seguido são condicionantes da composição química obtida para a casca de pinheiro (Vázquez *et al.*, 1987) .

Segundo Fradinho *et al.* (2002), a composição da casca de pinheiro divide-se em 5 fracções principais com os pesos relativos apresentados na Tabela 3.2. De acordo com esta caracterização, globalmente podem estabelecer-se 3 grandes grupos de constituintes orgânicos da casca de pinheiro: a lenhina, os polissacarídeos e os extractáveis.

Tabela 3.2 Composição da casca de pinheiro (adaptado de Fradinho *et al.*, 2002).

Fracção da casca	% (m/m casca seca)
Lenhina	33
Celulose	24
Hemicelulose	15
Polifenóis	11
Extractáveis com solventes ⁽¹⁾	17
Cinzas	1

⁽¹⁾ Diclorometano, etanol e água.

Segundo estes autores, a fracção de polissacarídeos corresponde a 24% de celulose e 15% de hemicelulose, obtendo-se um valor global de 39% de açúcares na casca de pinheiro, valores bastante semelhantes aos apresentados por Vázquez *et al.* (1987). A lenhina representa cerca de 33% da massa seca de casca de pinheiro e, apesar de não ter sido identificada individualmente a suberina por Fradinho *et al.*, (2002), Nunes *et al.* (1996) obtiveram um valor entre 1,1 e 1,6% na casca de *Pinus pinaster*.

No grupo dos extractáveis engloba-se a fracção solúvel em solventes como o diclorometano, etanol e água, essencialmente compostos de baixa massa molecular e a fracção solúvel em solução alcalina – os polifenóis ou taninos. Fradinho *et al.* (2002) verificaram que o teor de extractáveis encontrado quando a casca é sujeita a uma extracção com solventes seguida de uma extracção alcalina é equivalente ao encontrado por extracção directa com solução alcalina. A composição deste grupo varia de acordo com as condições de extracção - concentração de hidróxido de sódio, temperatura e tempo de extracção. Na extracção alcalina com uma solução 3% NaOH durante 1 hora a 20°C e com a razão massa de casca volume de solução de 1 g/10 mL, os autores identificaram a remoção dos compostos polifenólicos e os outros compostos orgânicos, como já foi referido anteriormente, mas também detectaram quantidades significativas de açúcares, cerca de 4% (com maior peso para a β -D-glucose, mas também xilose e arabinose, manose, galactose, ácidos urânicos) e lenhina. Os grupos funcionais estudados no extracto para o caracterizar relativamente à presença de outras famílias de compostos foram o metoxilo, o hidroxilo total, o fenólico e o grupo carboxilo, apresentando os teores de 6,4, 10,8, 2,5, 0,9%, respectivamente (percentagem da massa de grupos funcionais em base seca de extracto alcalino). A presença de grupos metoxilo, característico das unidades fenólicas da lenhina, levaram os autores a concluir que a fracção de lenhina no extracto alcalino é cerca de 6%.

Um aspecto importante descrito por Fradinho *et al.* (2002) relativo ao grupo do extracto alcalino da casca de pinheiro é a determinação da sua massa molecular relativa. Este é um dado importante para prever o grau de condensação dos taninos, tendo os autores obtido um valor de 1500 para a massa molecular relativa do extracto. A partir deste resultado os autores concluíram que estes possuem um grau de polimerização de 5, isto é, cada molécula de tanino possui 5 unidades flavanol, não considerando a contaminação de polioses e lenhina.

Por fim, a análise dos grupos estruturais da lenhina por Fradinho *et al.* (2002) mostrou baixo teor de radical metoxilo, cerca de 12,0 % (base seca), tendo os autores sublinhado que esta situação sugere que a lenhina é composta essencialmente por unidades *p*-hidrofenilpropano (H) e guaiaxilpropano (G), na proporção de 20:80.

A análise da lenhina de pinheiro feita por Lu e Ralph (1998) através de cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama, também identifica os constituintes principais, o *p*-

hidrofenilpropano (Pt) e guacilpropano isómero *cis* (Gc) e isómero *trans* (Gt), juntamente com alguns compostos vestigiários (Figura 3.16).

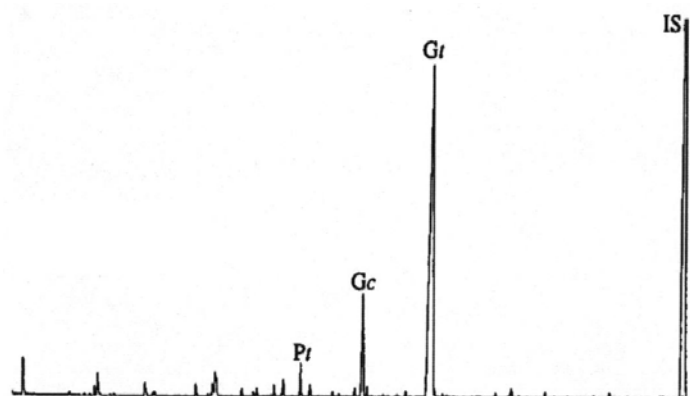


Figura 3.16 Análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama de monómeros isolados da lenhina. Pt: *p*-hidrofenilpropano; Gc guacilpropano isómero *cis*; Gt: isómero *trans*. (adaptado de Lu e Ralph, 1998).

No que diz respeito à fracção inorgânica da casca de pinheiro, Vasconcelos (1989) identificou os elementos metálicos referidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3.Elementos metálicos da casca de *Pinus pinaster* (adaptado de Vasconcelos, 1989).

Elemento	Percentagem (% m/m)
Sódio	0,022
Potássio	0,046
Magnésio	0,035
Cálcio	0,076
Ferro	0,010

Adicionalmente aos elementos referidos na tabela, o cobre, o zinco e o crómio foram detectados em percentagens inferiores a 0,004%. No total, a fracção metálica da casca é bastante baixa, correspondendo a 0,2% da casca seca.

3.3 COMPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CASCA DE PINHEIRO

Se por um lado é importante considerar o papel dos grupos químicos da casca na interação com o meio, é também fundamental considerar as estruturas físicas e químicas que se encontram à superfície. Torna-se decisivo avaliar estas estruturas pelo que serão apresentadas duas técnicas de análise de superfície utilizadas no decorrer do presente trabalho, a espectroscopia de fotoelectrões de Raios-X e espectroscopia de infravermelho.

3.3.1 Aplicação da técnica de espectroscopia de fotoelectrões de Raios-X em materiais lenhinocelulósicos

A técnica de espectroscopia de fotoelectrões de Raios-X (XPS, *X-Ray photoelectron spectroscopy*) já foi aplicada por alguns autores no estudo da química da superfície da madeira (Sinn *et al.* 2001; Shukarev *et al.*, 2002; Tshababla *et al.*, 1998; Jazayawoko *et al.*, 1998; Liu e Rials, 1998). Estes autores utilizaram esta técnica para analisar as ligações químicas e respectivos grupos funcionais na superfície da madeira até uma profundidade de 1 a 20 nm. Esta metodologia mostrou-se bastante útil no desenvolvimento dos trabalhos referidos que tiveram como objectivo a comparação da composição de madeiras duras e de madeiras macias, a variação da composição na secção transversal do tronco das árvores ou a influência de tratamentos químicos à madeira.

Sendo as células da madeira compostas por celulose, hemicelulose, lenhina e extractáveis é de esperar que a energia da superfície das madeiras seja uma combinação das energias de superfície de cada um dos seus constituintes, tendo em consideração ainda que as propriedades químicas da superfície deste tipo de materiais são parcialmente influenciadas pela proporção relativa de lenhina e hidratos de carbono expostos (Liu *et al.*, 1998).

O XPS permite identificar a composição atómica e a sua concentração relativa, uma vez que os electrões detectados de cada átomo têm energias específicas. Paralelamente, a desconvolução do pico do espectro de um elemento permite obter informação sobre as suas ligações químicas. Por exemplo, o espectro do átomo de carbono apresenta um pico com energia de 284,6 eV, que pode ser ajustado graficamente, obtendo-se picos de energia correspondentes a diferentes classes de ligação estabelecidas por este elemento. Estas classes estão mencionada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Classes e energias de ligação do átomo de carbono (adaptado de Sinn *et al.*, 2001)

Classes de ligação	Descrição	Representação	Energia de ligação (eV)
C ₁	Carbono com ligação a outros átomos de carbono ou hidrogénio	C-C, C=C, C-H	285
C ₂	Carbono ligado a átomos de oxigénio não carbonilo	C-O-C, C-OH	C ₁ + 1,4
C ₃	Carbono do grupo carbonilo ou ligado a 2 átomos de oxigénio não carbonilo	C=O, O-C-O	C ₁ + 2,8
C ₄	Carbono do grupo carboxilo e éster	COOH, COOR	C ₁ + 3,75

Outros autores apresentam energias de ligação ligeiramente diferentes das registadas na Tabela 3.4 para as mesmas classes de ligação. Enquanto Shchukarev *et al.* (2002) difere apenas no valor da energia de ligação para a classe C₄, 289,2 eV, Kazayoko *et al.* (1998) fixam para a classe C₂ a energia de 285,6 eV, para a classe C₃ 288,0 eV e para a classe C₄ 289,5 eV. Por outro lado, Liu *et al.* (1998) apresentam 3 classes, C₁, C₂, C₃, em que a última engloba as ligações duplas do oxigénio com o carbono (C₃ e C₄, da Tabela 3.4) definindo os respectivos valores de energia de ligação de 280,99 eV, 282,90 eV e 285,12 eV.

Existem igualmente referências a análise de materiais à base de carbono por XPS onde os autores definem diferentes energias de ligação das referidos anteriormente. Por exemplo, Jung *et al.* (2001) estudaram a composição química de diferentes carvões activados e para tal apresentam a energia de ligação carbono-carbono aromático com 285,1 eV e a ligação simples entre carbono com 284,6 eV. Relativamente à ligação do carbono ao oxigénio do grupo álcool não há diferença ao já mencionado para a madeira mas engloba numa só classe a ligação do grupo carbonilo e do grupo ácido com a energia de ligação entre 287,8 e 288,8 eV. Noutros trabalhos surge a separação da energia de ligação do carbono do grupo carbonilo e do grupo ácido apontando valores de 287,6 eV e 289,1 eV, respectivamente e consideram a energia de ligação de 284,6 eV para ligações duplas entre carbonos e 285 eV para as ligações simples (Desimoni *et al.*, 1990; Desimoni *et al.*, 1992; www.lasurface.com). No trabalho de Figueiredo *et al.* (1998) há ainda a referência à ligação de carbono em equilíbrio ceto-enol atribuindo-lhe a energia de 287,6 eV.

Outro elemento estudado por XPS é o oxigénio e as ligações que estabelece com o átomo de carbono. O pico no espectro de varrimento tem o seu máximo a 533 eV. A ligação do oxigénio do grupo álcool ao carbono é definida por Desimoni *et al.* (1990, 1992) com a energia entre 532,3 e 533,3 eV, corroborada pela informação disponível em *La Surface* (www.lasurface.com) o mesmo acontecendo para a ligação dupla do oxigénio do grupo carbonilo que é de 531,1 a 531,8 eV no estudo de fibras de carbono. Nesta base de dados apresentam o valor de 532,6 eV para a energia de ligação do oxigénio no grupo anidrido e no grupo éster e Figueiredo *et al.* (1998) apresenta o valor de 534,2 eV para o oxigénio em grupos carboxilos. Relativamente à molécula de água Desimoni *et al.* (1990, 1992) atribuem a energia de ligação do oxigénio entre 535,5 e 536,1 eV.

Sistematizando, as energias de ligação do átomo de oxigénio nos vários grupos funcionais são definidas na Tabela 3.5

Tabela 3.5 Classes e energias de ligação do átomo de oxigénio

Classes de ligação	Descrição	Representação	Energia de ligação (eV)
O ₁	Oxigénio no grupo carbonilo	O=C	531,1
O ₂	Oxigénio no grupo anidrido ou éster	O-C-O, O=C-O-R	532,6
O ₃	Oxigénio do grupo álcool	H-O-C	533,0
O ₄	Oxigénio no grupo carboxilo	O=C-O-H	534,2

Por fim, no que diz respeito aos elementos que são detectados por XPS presentes neste tipo de materiais, madeira e seus derivados, identifica-se o azoto. Os valores da energia de ligação deste átomo ao carbono são mais consensuais na bibliografia uma vez que têm origem em grupos amina com ligações simples entre os átomos dos aminoácidos. O valor apontado para a energia desta ligação é 400,0 eV (www.lasurface.com) ou entre 399,9 e 400,1 eV (Desimoni *et al.*, 1990 e 1992; Shchukarev, 2002).

3.3.2 Aplicação de XPS ao estudo da superfície da madeira e casca de árvores

A aplicação da XPS ao estudo de várias fracções transversais do tronco de uma faia preta (*Populus tremula* L. x *P. tremuloides* Michx.) feita por Shchukarev *et al.* (2002) permitiu estudar a distribuição de lenhina, celulose e outros constituintes da madeira numa árvore em crescimento, cujos resultados estão na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Percentagem das ligações químicas determinadas por XPS da casca e interface entre a madeira e a casca de uma faia preta (adaptado de Shchukarev *et al.*, 2002)

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	O ₁	O ₂	O ₄	N	Ca 2p _{3/2}	K 2p _{3/2}	P 2p
Casca	43,5	18,6	7,8	1,5	6,3	15,2	1,3	3,3	0,8	1,2	0,5

Uma informação bastante importante descrita pelos autores é relativa à composição de lenhina e de celulose de referência que permite estabelecer uma comparação relativa da presença das ligações entre átomos existentes nestes materiais (Tabela 3.7).

Tabela 3.7 Percentagem das ligações químicas determinadas por XPS de lenhina e de celulose de referência (adaptado de Shchukarev *et al.*, 2002)

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	O ₂	N
Lenhina	26.6	42.0	0	2.3	29.2	⁻¹
Celulose	6.3	43.2	12.8	0	37.5	⁻¹

¹ Inferior ao limite de detecção

Um aspecto que realça da composição da casca é a elevada percentagem de ligações de classe C₁ e C₃ comparativamente com a lenhina e a celulose. Isto resulta da presença de compostos solúveis em solventes orgânicos e em água ou solução alcalina, os extractáveis, ou seja, os taninos, as resinas, os óleos e as gorduras que são compostos lipídicos de cadeias alifáticas longas com ligações éster e compostos aromáticos. O mesmo pode ser concluído quando se compara a classe C₂ dos vários materiais havendo menor percentagem de ligações álcool na casca. Relativamente à lenhina foram identificados ácidos e ésteres, classe C₄, uma vez que este material também contém quantidades menores de extractáveis e materiais inorgânicos (Scholze, 2002).

Enquanto na celulose a predominância das classes C₂ e C₃ deve-se ao teor de álcoois e às ligações glicosídeas entre os monómeros de glucose, o que é confirmado pela elevada percentagem de oxigénio na respectiva análise, na lenhina os 42% da classe C₂ prendem-se com as ligações éter

entre os monómeros de *p*-hidrofenilpropano e guaiacilpropano. Estas ligações éter cruzadas juntamente com as ligações carbono-carbono criam a teia tridimensional que dá à lenhina as características de um sólido amorfo (Scholze, 2002). Resultados similares foram encontrados por Kazawoko *et al.* (1998) confirmando a ausência das ligações da classe C₃ na lenhina e C₄ na celulose.

Analisando ainda os resultados de Shchukarev *et al.* (2002) verifica-se que a presença de oxigénio na casca correspondente à fracção dos grupos álcool, O₂ com 15,2%, é da mesma ordem de grandeza da classe C₂ e que o azoto e os iões inorgânicos demonstram que na casca existe material celular vivo relacionado com o crescimento da árvore.

Pela análise do espectro de oxigénio na lenhina e na celulose os autores não identificaram outros grupos excepto o relativo às ligações do grupo hidroxilo dos álcoois primários e secundários, com valores muito superiores aos encontrados para a casca, sendo este aumento predominante na celulose. A relação oxigénio/carbono (O/C) obtida por Shchukarev *et al.* (2002) para a casca, a lenhina e para a celulose é, respectivamente, 0,31, 0,41 e 0,60. Sinn *et al.* (2001) e Kazayoko *et al.* (1998) apresentaram valores ligeiramente diferentes para a lenhina e para a celulose, 0,35 e 0,83.

Quando comparam madeiras macias (gimnospermas) e duras (angiospermas) relativamente à sua composição química, Sinn *et al.* (2001) mencionam que as primeiras, mais dúcteis, são mais ricas em lenhina, apresentando consequentemente menor relação O/C.

Aplicando várias metodologias de caracterização da superfície, incluindo XPS, espectroscopia de infravermelho associado a transformadas de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa inversa (IGC), Liu *et al.* (1998) estudaram a energia de superfície da madeira de pinheiro. Na análise com XPS da madeira de pinheiro sem nenhum tratamento, cerca de 87% do carbono identificado diz respeito à classe C₁, com as outras ligações do carbono representando aproximadamente 7% para a classe C₂ e 5% para as restantes. As extracções aumentaram significativamente a percentagem relativa da classe C₂, para cerca de 40%, diminuindo a classe de ligação C₁ para 51%. Este resultado vem demonstrar o aumento relativo dos grupos álcool da celulose e da lenhina na madeira e a extracção dos compostos alifáticos e aromáticos de cadeias longas. Esta alteração da estrutura da madeira também pode ser analisada do ponto de vista da alteração dos átomos de oxigénio à superfície. Antes da extracção com diclorometano, etanol/benzeno e acetona/água, a madeira apresentava 18% de átomos de oxigénio ligados com ligações duplas e após a cada uma

das referidas extracções esta classe de ligação não foi detectada (excepto para a última que apresenta um valor de aproximadamente 2%).

A relação O/C das várias amostras levou Liu *et al.* (1998) a definir dois grupos de amostras. No primeiro grupo obtiveram valores de O/C entre 0,16 e 0,21, correspondendo a amostras não extraídas, mas para o segundo grupo, das amostras extraídas, este valor subiu para valores entre 0,41 e 0,43, enquadrando-se nos valores teóricos para a celulose e para a lenhina o que sugere a extracção completa dos compostos com baixa razão O/C à superfície.

A IGC permitiu aos autores estudarem as interacções ácido/base da superfície, entre outros parâmetros, e compará-las com os resultados de XPS. Segundo os autores, a extracção dos compostos hidrofóbicos com solventes orgânicos faz aumentar a relação O/C expondo mais espécies oxigenadas acídicas da celulose e da lenhina. Através da análise dos dados de IGC concluíram que a acidez da superfície não tem boa correlação com os grupos ácidos presentes à superfície concluindo que esta depende de outros grupos funcionais para além dos ácidos carboxílicos. Nomeadamente, a lenhina contém anéis fenólicos que provavelmente contribuem para acidez como outros ácidos de Lewis, assim como os anéis aromáticos e os grupos hidroxilo da madeira. Através deste método, Liu e Rials (1998) observaram igualmente que a extracção promove o aparecimento de grupos altamente polares na superfície, aumentando a acidez e a basicidade da superfície da madeira.

De acordo com os mesmos autores, o aumento da polaridade com origem nos grupos superficiais com oxigénio provocou o aumento da energia total da superfície. Esta energia foi quantificada pelos autores pelo aumento de 10-12% da componente dispersiva da superfície da madeira, do aumento de cerca de quatro vezes da componente aceitador e do aumento do componente dador em cerca de 75%. Desta forma, Liu *et al.* (1998) concluíram que a superfície da madeira é dinâmica, onde os constituintes poliméricos da celulose, hemicelulose e da lenhina alteram a sua configuração em resposta às mudanças do ambiente químico presente, com a energia da superfície determinada por interacções complexas entre espécies oxigenadas.

3.3.3 Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho

A caracterização da superfície no que concerne aos grupos funcionais dos materiais orgânicos pode também ser conseguida pela técnica de espectroscopia de infravermelho. Esta técnica pode

ser bastante útil uma vez que analisa a energia absorvida por diferentes tipos de ligações covalentes entre átomos, energia essa na região do infravermelho (comprimento de onda entre 1 e 1000 μm). Normalmente a unidade utilizada para referenciar os comprimentos de onda é o número de onda, $\bar{\nu}$ (com unidades de cm^{-1}), que corresponde ao inverso do comprimento de onda, λ .

A absorção de energia com um comprimento de onda específico promove movimentos atômicos específicos nomeadamente vibrações de distensão, simétrica ou assimétrica e vibrações de flexão, no plano ou fora do plano. Esta especificidade é utilizada na identificação de compostos orgânicos uma vez que cada composto tem um espectro específico no infravermelho. Para análise da superfície de um material heterogéneo o processo passa não pela identificação dos compostos mas pelo tipo de ligações presentes e caracterização dos respectivos grupos funcionais relacionando-os com as estruturas presentes nos materiais.

O espectro de absorção pode dividir-se em gamas características correspondentes a tipo de ligações químicas específicas, recordando que as energias absorvidas deslocam-se dos valores típicos conforme os grupos vizinhos das respectivas ligações. Por exemplo, a região entre 3200 e 3600 cm^{-1} é específica das vibrações de distensão da ligação dos álcoois ou fenóis, originando uma banda larga. Esta banda larga resulta das ligações de hidrogénio. Se fossem grupos hidroxilo livres o pico apresentava-se estreito a 3600 cm^{-1} (Pine, 1987), mas se este grupo fizer parte do grupo carboxilo então identifica-se uma banda de absorção bastante mais larga entre 2500 e 3600 cm^{-1} .

Outras regiões do infravermelho características são a de 2900-3000, relativa à distensão da ligação C-H, saturada ou insaturada (com esta última a deslocar-se no sentido de números de onda mais elevados), a região entre 1650 e 1850 cm^{-1} , devido às vibrações das ligações C=O e a região entre 1620 e 1680 cm^{-1} , característica da distensão das ligações duplas C=C.

Por último, as bandas encontradas entre 1000 e 1300 cm^{-1} são correspondentes a vibrações de ligações C-O e as bandas de absorção referentes à substituição dos anéis aromáticos são identificadas abaixo de 900 cm^{-1} , com vibrações de flexão fora do plano. Nestas últimas há sobreposição dependendo do grau e tipo de substituição, pelo que apenas poderá retirar-se alguma conclusão relativa à complexidade da aromaticidade dos materiais.

Vários autores incidiram os seus trabalhos no estudo de materiais lenhinocelulósicos e identificaram a presença de bandas de absorção de energia a comprimentos de onda específicos. Uma vez que os espectros de absorção de IV podem ser muito complexos para compostos puros é de esperar que para materiais muito heterogéneos seja extremamente difícil tirar conclusões exactas relativas à sua composição. Desta forma, a análise dos espectros de IV incidirá sobretudo na análise de bandas características para materiais lenhinocelulósicos referidas por Pine (1987), Vázques *et al.* (2000), Liu e Rials (1998), Nuopponen *et al.* (2003), Matuana *et al.* (2001), Zollfrank e Wegener (2002) e Haussard *et al.* (2003), e que estão apresentadas na Tabela 3.8.

Relativamente ao espectro, o facto de as bandas serem fortes ou fracas não está relacionado com o seu teor da respectiva ligação na amostra mas apenas com o tipo de absorção de energia que essa ligação efectua. Por exemplo, as bandas a 1610 e 1510 cm^{-1} características dos anéis aromáticos da lenhina são bandas de pouca intensidade e esta intensidade é influenciada pelas estruturas vizinhas do anel aromático. Esta diferença é muitas vezes utilizada para diferenciar as lenhinas de madeiras macias ou duras, uma vez que nas unidades de seringilo das madeiras duras produz uma banda a 1510 cm^{-1} com menor intensidade dos que a unidade guaiacilo das madeiras macias (Nuopponen *et al.*, 2003).

Esta técnica tem-se mostrados bastante útil em trabalhos científicos que pretendem avaliar os efeitos de certos tratamentos nas madeiras ou casca de árvores ou mesmo na tentativa de validar metodologias quantitativas, não destrutivas, das fracções que constituem estes materiais. Daí que os vários autores definem números de onda característicos, como por exemplo a 1160 cm^{-1} relativo à absorção das ligações éter dos polissacarídeos, a 1230 cm^{-1} dos grupos guaicil da lenhina ou a 1740 cm^{-1} que corresponde aos ésteres de ácidos gordos que constituem as gorduras e cêras das células do parênquima (Nuopponen *et al.*, 2003).

As várias metodologias apresentadas são algumas ferramentas importantes na caracterização da superfície dos materiais utilizados para adsorção e, desta forma, ajudam a compreender as possíveis interacções com o meio, em particular entre o soluto e o solvente em processos de sorção.

Tabela 3.8 Bandas de absorção de infravermelho para materiais lenhocelulósicos (Pine, 1987; Liu e Rials, 1998 ; Vázques *et al.*, 2000; Matuana *et al.*, 2001; Haussard *et al.*, 2003 e Nuopponen *et al.*, 2003).

Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Grupos funcionais prováveis	Constituintes dos materiais lenhinocelulósicos
3200-3600	Distensão O-H com ligações de hidrogénio	Álcoois, fenóis	Celulose, hemicelulose e lenhina
2800-3000	Distensão C-H	Grupos aromáticos e alifáticos	Celulose, hemicelulose e lenhina
1735	Distensão O=C-O-	Aldeídos, cetonas, ésteres	Lenhina, hemicelulose, resina do parenchyma constituída por ésteres de ácidos gordos
1700	Distensão C=O	Grupo carbonílo dos ácidos carboxílicos	Resina
1660 - 1650	Distensão C=O	Grupo carbonílo conjugado com anéis aromáticos	Lenhina
1650	Flexão H-O-H	Água absorvida ou de hidratação	Absorção pela celulose
1635	Flexão H-O-H	Água absorvida ou de hidratação	Absorção pela celulose
1610 e 1510	Distensão C=C (vibrações do esqueleto)	Anéis aromáticos	Lenhina (confirmado por vários picos entre 700 e 900 cm ⁻¹)
1460	Flexão C-H	Radical metilo (-CH ₃)	Lenhina, xilano
1425	Flexão C-	Radical metilo (-CH ₃)	Lenhina, celulose
1370	Flexão C-H	Radical metilo (-CH ₃)	Celulose , hemicelulose
1366	Flexão no plano O-H	Fenóis	Lenhina
1270 e 1230	Distensão assimétrico C-O	Anel guaiaquil e ligações aril-alquil éter	Lenhina
1160	Distensão assimétrico C-O-C	Éteres nos polissacarídeos	Celulose, hemicelulose
1120-1090	Distensão C-OH	Radical hidroxilo	Celulose, hemicelulose e lenhina
1050	Distensão C-O		Celulose, hemicelulose
1030	Distensão C-O		Celulose, hemicelulose e lenhina
900	Frequência do carbono anomérico		Celulose e hemicelulose
900 - 800	Flexão C-H fora do plano	Anéis aromáticos trissubstituídos	Lenhina
840 - 735	Flexão C-H fora do plano	Anéis aromáticos dissustituídos	Lenhina
690-710 e 730-770	Flexão C-H fora do plano	Anéis aromáticos monossustituídos	Lenhina

3.4 POTENCIAL E UTILIZAÇÃO DA CASCA DE PINHEIRO

A casca das árvores representa cerca de 10 a 15 % do peso total da árvore (Kofujita *et al.*, 1999) servindo de recurso a várias actividades ao longo do tempo. Cortiça, fibras, taninos, corantes, colas, resinas, materiais de látex, produtos alimentares ou afins, aromas ou especiarias, venenos, antibióticos e medicamentos são exemplos da panóplia de produtos que podem ser retirados de casca. Da casca de pinheiro, em particular, têm sido apresentadas várias aplicações como fonte de taninos, corantes, colas, e de alguns medicamentos com funções anti-inflamatórias, vasodilatadoras ou como mitigadores de melanomas (Ni *et al.*, 2002). Mas todas as potenciais utilizações dependem da qualidade da casca, no que diz respeito à sua limpeza, humidade e origem (Harkin e Roewe, 1971). Estes aspectos condicionam a sua aplicação ao processamento químico para extracção dos seus constituintes ou alimentação animal, produção de materiais à base de madeira, moldes de plástico ou produção de papel, aplicação como combustível, na produção de carvão, condicionadores de solo, tratamento de efluentes, ou utilização em camas de animais de criação (Harkin e Roewe, 1971).

Em termos gerais pode olhar-se para a casca do pinheiro como um material que fornece fracções individuais com aplicabilidade, ou para o material no seu todo, cujo aproveitamento não implica um tratamento prévio.

Do ponto de vista químico, as fracções da casca de pinheiro com potencial interesse são os polifenóis e os polissacarídeos, correspondendo a cerca de 50 a 60% da massa da casca (Vázquez *et al.*, 1987a; Fradinho *et al.*, 2002). De acordo com Vázquez *et al.* (1987a) a utilização dos açúcares, com especial incidência para a glucose, seria mais valorizada removendo previamente as impurezas recorrendo a um tratamento alcalino anterior à hidrólise da casca. Quanto aos compostos polifenólicos, correspondem à fracção com maior divulgação e estudo, possuindo mesmo as aplicações mais antigas. Cite-se o exemplo da sua capacidade de curtimento de peles animais devido à capacidade de complexação e polimerização de proteínas, que confere às peles resistência e impermeabilização, ou ainda a produção de produtos farmacêuticos e biocidas (Jorge *et al.*, 2001).

A casca de pinheiro possui elevado teor de taninos, relativamente à casca de outras árvores, correspondendo ao grupo dos taninos hidrolisáveis e o grupo dos condensados, com estes

últimos a ter maior interesse uma vez que são mais reactivos, têm capacidade de autocondensação e também porque são mais abundantes (Jorge *et al.*, 2001). Os taninos podem ser utilizados como fontes fenólicas naturais na produção de resinas ureia-formaldeído ou de resinas de isocianatos (MDI), na primeira para aumentar a resistência à água e na segunda para diminuir o custo de resinas de isocianatos poliméricas (Jorge *et al.*, 2001). Esta especificidade na aplicação da produção destas resinas resulta do facto dos taninos da casca de pinheiro possuírem massas moleculares relativas elevadas o que induz a viscosidade das soluções, menor solubilidade e também porque apresentam baixa eficiência na reticulação de resinas de apenas formaldeído (Jorge *et al.*, 2002).

Um aproveitamento bastante estudado para a casca prende-se com a produção de painéis ou folheados de madeira, cada vez mais uma alternativa à aplicação da madeira em materiais de construção. A aplicação em painéis alia-se ao facto da casca ter menor condutividade do que a madeira, apresentando-se desta forma mais atractiva (Harkin e Roewe, 1971). A produção de painéis recorrendo à casca tem a mais valia de poder reduzir a necessidade de resinas no processo, poder ser um processo que ocorre a frio e que minimiza as emissões de formaldeído nos produtos acabados (Jorge *et al.*, 2002).

É como condicionador de solos que a casca de pinheiro encontra uma das suas utilizações mais aprazível sem necessidade de processamento do material. Nos nossos dias é bastante comum ver jardins com aplicações de casca de pinheiro, uma vez que esta está associada a várias vantagens para o desenvolvimento das plantas. Quando a casca de pinheiro é aplicada em proporções de 50 a 75% como condicionador, o resultado é um solo bastante arejado, de densidade baixa e com boas propriedades de retenção hidráulica (Beardsell, 1999). De igual forma, reduz a erosão do solo, mantendo a matéria orgânica e o húmus do solo, com benefícios para a microflora. Relativamente à madeira, a casca apresenta algumas vantagens como a decomposição mais lenta, não atrai e não fornece nutrientes para as térmitas e tem maior teor de extractáveis. Este último aspecto pode ter um impacto positivo ou negativo. Por exemplo, os taninos formam quelatos com os metais dissolvidos em água mantendo-os retidos no solo (Harkin e Roewe, 1971). Um estudo desenvolvido por Palma *et al.* (1995) avaliou a potencialidade da casca de pinheiro ser utilizada como material de suporte de pesticidas, conseguindo, desta forma, rete-los no solo durante períodos mais longos evitando a lixiviação rápida de produtos excedentários para os cursos de água adjacentes.

Contudo, a casca de pinheiro tem duas potenciais limitações relativamente à sua aplicação no solo. A primeira relaciona-se com o facto de casca fresca ter os compostos fenólicos extractáveis que podem ser bastante tóxicos para as plantas, a segunda prende-se com o armazenamento em pilhas grandes e húmidas, que pode induzir a fermentação com formação de vapores ácidos tóxicos como o ácido acético (Beardsell, 1999). O baixo teor de azoto é também um factor que regula a aplicação de casca de pinheiro uma vez que induz a depleção de azoto no solo, sendo necessário proceder à sua adição (Harkin e Roewe, 1971).

A utilização como fonte de energia foi desde sempre um meio de escoamento da casca das árvores, estando fortemente dependente do seu teor de humidade. A casca seca possui o poder calorífico entre 4443 e 5554 kcal/kg de matéria seca, dependendo das espécies. Cerca de 10 toneladas de casca seca têm, em média, a capacidade calorífica equivalente a 7 toneladas de carvão, diminuindo drasticamente se possuir valores de humidade próximas de 90% (Harkin e Roewe, 1971). Estes materiais secos podem ser transformados para utilização em domicílios, produzindo briquetes ou peletes de material “verde” ou carvão de casca.

Por último, apresentam-se algumas aplicações de casca em sistemas de tratamento de efluentes líquidos ou gasosos, ou ainda como bioindicadores. De facto, as cascas das árvores são materiais adequados para a avaliação da poluição do ar uma vez que estão expostas a um determinado ambiente durante longos períodos (Santamaría e Martín, 1997). Desta forma, é possível avaliar a poluição local mas também estudar a dispersão global, uma vez que alguns poluentes orgânicos migram na atmosfera de locais mais quentes para locais mais frios onde condensam entre outros pontos, na vegetação. Este processo é conhecido como o efeito de destilação global (Simonich e Hites, 1995a). A avaliação da dispersão de poluentes organoclorados persistentes em casca de árvores tem sido associada ao seu teor de lípidos e à sua área superficial, que depende das espécies, mas relativamente a outras formas de vegetação possui maior teor de lípidos por unidade de área (Simonich e Hites, 1995a, b)

A aplicação em tratamento de efluentes líquidos, quer na remoção de matéria orgânica quer de metais, tem sido objecto de vários estudos. A composição da casca com moléculas em núcleos aromáticos densos mas sem impedimentos estéreos pode ser responsável pela sua hidrofobicidade, de forma que possibilita a ocorrência de interacções hidrofóbicas com compostos não polares (Chiu *et al.*, 2003). Existem registos de aplicações deste material em sistemas para a remoção de óleo de água (Haussard *et al.*, 2003), vapores de tolueno (Strauss *et al.*,

2000; Chiu *et al.*, 2003), pesticidas (Brás *et al.*, 1999; Ratola *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004) ou ainda em sistemas integrados para a remoção de matéria orgânica de águas residuais domésticas (Lens *et al.*, 1994). Mas um aspecto muito interessante que surge na literatura relaciona-se com a aplicação de casca em derrames de óleo no mar, cuja primeira referência remete-nos para a Suécia nos anos sessenta do século passado. Estudos posteriores demonstraram que a casca de pinheiro absorve até cerca de 4 vezes o seu peso em óleo, valor esse que diminui com o aumento da granulometria da casca. A casca impregnada pode ser posteriormente recolhida manualmente com redes especiais ou mecanicamente (http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/docrep/X0453E/X0453e09.htm).

Por outro lado, a formação de quelatos entre os grupos fenólicos e os metais representa uma mais valia na aplicação da casca de pinheiro na remoção de metais de água contaminada. Existem vários trabalhos que apresentam a capacidade da casca de pinheiro com ou sem tratamento para remover metais da água (Randall, 1977; Alves *et al.*, 1993; Al-Ashed e Duvnjak, 1997; Bailey *et al.*, 1999; Vázquez *et al.*, 2002; Palma *et al.*, 2003; Santos *et al.*, 2003; Hanzlik *et al.*, 2004; Acemioğlu, 2004; Jang *et al.*, 2005). Alguns autores apresentam metodologias de pré-tratamento da casca por forma a contornar a problemática da lixiviação de compostos corados da casca com o seu tratamento, por exemplo, com formaldeído acidificado (Palma *et al.*, 2003).

A casca de pinheiro é um material heterogéneo com uma grande variedade de grupos funcionais à superfície que interagem com o ambiente químico, mostrando viabilidade no tratamento de efluentes líquidos.

CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

4.1.1 Casca de pinheiro e serrim de pinheiro

A casca de pinheiro e o serrim de pinheiro foram recolhidos numa serração do norte de Portugal, após o descasque dos troncos de árvores da espécie *Pinus pinaster*. O serrim recolhido encontrava-se já dividido em partículas de pequenas dimensões, enquanto que a casca foi moída no laboratório, num moinho *Reischl*. Ambos os materiais foram separados por granulometrias num peneiro automático *Endecotts EFL 2000/1* e colocados em estufa para remoção da humidade a $105^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 48 h. Posteriormente foram colocados em frascos devidamente selados até posterior utilização.

4.1.2 Tratamento alcalino da casca de pinheiro

Com o objectivo de fraccionar a casca de pinheiro nas suas duas fracções principais, extractáveis, que ao longo do trabalho se denomina de extracto alcalino, e o insolúvel em solução alcalina, identificado como casca tratada, procedeu-se ao tratamento alcalino sugerido por Fradinho *et al.* (2002). Colocaram-se 50 g de casca de pinheiro num matraz de 1L em agitação em 500 mL de solução de hidróxido de sódio 3%, a 20°C durante 60 minutos. De seguida procedeu-se à separação do sólido (casca tratada) por filtração, que foi lavado com várias porções de água e etanol até pH neutro e posteriormente seco a $105^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$. O filtrado foi acidificado com ácido clorídrico 2 M até pH 2 para precipitação, deixou-se repousar durante 24 horas e separou-se do sobrenadante por filtração. Este precipitado, o extracto alcalino, foi lavado abundantemente com água até obter-se na água de lavagem o pH neutro.

4.1.3 Amostras de água

A amostragem de água para análise de PCP foi realizada numa empresa de Mangualde que se dedica à produção de placas de aglomerado de fibras de média densidade (*medium density fibers* – MDF) a partir de fibras de madeiras aglutinadas por uma resina sintética mediante prensagem a temperatura e pressão controladas. A água foi recolhida à saída da primeira operação unitária do processo produtivo, que corresponde à crivagem e lavagem a quente da estilha.

As amostras foram recolhidas de acordo com as indicações estabelecidas no método 604 da EPA, nomeadamente recolha em frascos de vidro de 100 mL sem pré-enchaguagem, que foram mantidos a 4°C desde a recolha até à receção no laboratório, onde foram colocados no congelador até ao momento da análise. Não foi adicionado nenhum preservante uma vez que a informação fornecida pela empresa apontava para a inexistência de cloro residual nesta água.

4.2 REAGENTES

O padrão de PCP, pureza 98%, foi adquirido à Supelco (Cat N-4-8555). A saturação dos padrões e das amostras foi conseguida pela adição de sulfato de sódio anidro p.a. (Merck) e o pH controlado pela adição de ácido sulfúrico 95-97% p.a. (Merck). O controlo do pH durante os ensaios de sorção foi conseguido pela adição de soluções diluídas de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio p.a. (Merck) de acordo com o valor pretendido e a preparação das soluções tampão de fosfato com hidrogenofosfato de potásio e di-hidrogénio fosfato de potássio (Merck). A água utilizada na preparação de padrões era destilada e posteriormente desionizada.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Determinação da massa específica real

A quantificação da massa específica real das amostras foi feita numa instalação simples de 2 reservatórios em aço com volume conhecido ligados por uma válvula de três vias. No primeiro tanque coloca-se a amostra e faz-se vácuo. Pressuriza-se o segundo tanque com hélio e abre-se a válvula permitindo que o hélio se distribua entre os dois tanques. Quantifica-se a diminuição de

pressão de hélio no segundo tanque que corresponde ao volume de espaços vazios no primeiro reservatório.

4.3.2 Determinação da massa específica aparente, porosidade e área superficial

Para fazer estas determinações utilizou-se o equipamento Poremaster-60 da Quantachrome tendo como base a porosimetria de mercúrio. O equipamento tem duas câmaras, uma de baixa pressão, que funciona com azoto entre 3,5 e 350 kPa, e a outra de alta pressão, de 140 kPa a 420 MPa mantidas por um sistema hidráulico. O princípio da determinação baseia-se no método de pesagens sucessivas. Na primeira câmara determina-se a massa específica aparente e a macroporosidade dos materiais (com esta pressão o mercúrio apenas consegue penetrar até poros de dimensões superiores a 50 nm) da seguinte forma: enche-se a célula desta câmara, previamente tarada, com mercúrio, faz-se vácuo e pesa-se, sendo de seguida descarregado o mercúrio. Segue-se o mesmo procedimento mas com a amostra. Por fim enche-se a célula que tem a amostra com mercúrio e pesa-se. Pelo cálculo da diferença das massas calcula-se a massa específica aparente. Com um método semelhante, mas na segunda câmara determinam-se a porosidade e o diâmetro médio dos poros até à gama da mesoporosidade (o equipamento só dá resultados até cerca de 3,5 nm). Os resultados são registados num computador e processados pelo programa Quantachrome Poremaster for Windows, versão 3.0.

4.3.3 Determinação da basicidade e acidez

A basicidade dos materiais foi determinada de acordo com o procedimento referido por Pereira *et al.* (2003), fazendo a agitação de $\pm 0,2000$ g de cada amostra com 25 mL de HCl com a concentração de 0,025 M em matrizes fechados durante 48 horas à temperatura ambiente. Após este período a suspensão foi filtrada e o HCl em solução foi determinado por titulação com NaOH 0,025 M, utilizando alaranjado de metilo como indicador. A acidez dos materiais foi determinada de modo similar, mas inicialmente a solução colocada em contacto com as amostras foi NaOH 0,025 M que posteriormente foi titulado com HCl 0,025 M, utilizando a fenolftaleína como indicador. Paralelamente foram efectuados ensaios em branco nas mesmas condições mas sem amostra. Considerou-se a concentração obtida para o ácido e para a base nestas condições o valor inicial para os cálculos da acidez e basicidade das amostras.

4.3.4 Determinação do pH no ponto de carga nula (pH_{pcn})

A determinação do pH_{pcn} seguiu o procedimento apresentado por Rivera-Utrilla *et al.* (2001) que consiste em colocar em vários matrizes 50 mL de solução de NaCl 0.01 M ajustando o pH a valores entre 2 e 12 com HCl 0.01 M ou NaOH 0.01 M. Em cada matraz adiciona-se 0.15 g da amostra, deixando agitar-se durante 48 h, à temperatura ambiente, momento em que é medido novamente o valor do pH. O pH_{pcn} corresponde ao valor do pH onde a curva de pH_{final} vs. $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza a linha $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$.

4.3.5 Análise imediata

A análise imediata dos materiais consiste na determinação do seus teores em humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, que corresponde à perda de massa durante o aquecimento das amostras. Para tal utilizou-se um sistema de análise térmica Mettler 4000, equipado com um forno TG50, uma balança M3 e um processador TC11, cujos dados podem ser tratados pelo programa informático Graphware 72 PS2. A metodologia consiste no aquecimento de $\pm 10,0000$ mg de amostra em atmosfera de azoto ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) de 25°C a 950°C , a $25^\circ\text{C}/\text{min}$, e um patamar isotérmico de 29 minutos, dos quais nos últimos 20 minutos altera-se o gás no forno para ar ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$). A humidade e fracção de voláteis correspondem, respectivamente, à perda de massa entre 25° e 110° e entre 110° e 950°C , enquanto a atmosfera do forno é mantida em azoto. O carbono fixo é equivalente à perda de massa da amostra na segunda fase do patamar isotérmico a 950°C e corresponde à queima das amostras com ar. O teor de cinzas é igual ao resíduo final da amostra.

4.3.6 Análise elementar

A análise da composição elementar das amostras foi determinada num analisador elementar CHNS-O CARLO ERBA EA 1108, acoplado a um computador com o programa de controlo, aquisição e tratamento de dados Eager 200. Com este equipamento foi possível determinar o teor de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, sendo o teor de oxigénio calculado pela diferença. A determinação dos elementos é feita por combustão instantânea a 1020°C de 10 mg de amostra colocada em cadinhos previamente tarados, com quantificação por cromatografia gasosa e detecção de condutividade térmica dos respectivos produtos de combustão: dióxido de carbono,

vapor de água, azoto e dióxido de enxofre. A quantificação é feita por calibração do equipamento com um padrão de fenantreno cujas percentagens de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre são 93,542%, 5,618%, 0,179% e 0,458%, respectivamente, calculando-se para cada um factor K posteriormente utilizado na determinação da percentagem de cada elemento nas amostras.

4.3.7 Espectroscopia de Fotoelectrões de Raio X (XPS)

A informação relativa à composição elementar e química da superfície foi obtida por um espectrómetro de fotoelectrões de raios X ESCALAB 200A – VG Scientific, do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). A fonte de raios X tem origem numa radiação de Mg K α não-monocromática (1253,6 eV) que incide numa amostra de espessura bastante fina, cerca de 1 mm, na câmara mantida sob vácuo da ordem de 10^{-9} torr, e a temperatura baixa para minimizar a influência da vibração das moléculas de água no espectro. A amostra é mantida no amostrador através de fita-cola de dupla face. O espectrómetro funcionava em modo de contagem por pulso de tamanho do passo de 0,1 eV, com o 10 varrimentos entre pausas de 200 ms. A energia definida na região do carbono manteve-se entre 275 e 295 eV, na região do oxigénio entre 520 e 540 eV e na região do azoto entre 390 e 407 eV. A razão entre os elementos foi calculada baseada num factor de sensibilidade e a área do pico do espectro relativa a cada elemento.

Método utilizado na desconvolução dos picos do espectro: a análise às ligações químicas dos átomos detectados foi feita por ajuste das curvas pelo métodos dos mínimos quadrados na respectiva região utilizando o programa informático XPSPEAK Version 4.1. Para iniciar o ajuste da curva relativa ao carbono foram impostas algumas restrições. Definiu-se a existência das quatro classes de ligação referidas anteriormente, C₁, C₂, C₃ e C₄, com as energias de ligação de 285,0 eV, 286,2 eV, 287,9 eV e 289,2 eV respectivamente, foi imposta a mesma largura a meia altura para todos os picos e ainda a mesma forma da curva (função do produto Gaussian-Lorentzian). Para efectuar o ajuste final foram retiradas as restrições excepto a imposição da mesma largura a meia altura para todos os picos ajustados. Para a execução da análise foi necessário fazer uma correcção de carga de 4,37 eV, pelo que todos os picos estão afectados deste valor. O procedimento de desconvolução do pico do oxigénio foi equivalente, colocando as restrições nas energias relativas às ligações do átomo de oxigénio, O₁, O₂, O₃, e O₄ de 531,1 eV, 532,6 eV, 533,0 eV e 534,0 eV, respectivamente. Para o pico do azoto considerou-se apenas um tipo de ligação deste átomo, com a energia de 400,0 eV.

4.3.8 Microscopia electrónica de Varrimento (SEM)

As imagens da superfície da casca de pinheiro foram obtidas por microscopia electrónica de varrimento convencional e alta resolução (FESEM) num microscópio JEOL JSM-6301F do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). Através deste método é também possível determinar os elementos à superfície com número atómico entre 6 (carbono) e 92 (urânio) uma vez que existe acoplado um sistema de microanálise X que dispõem de um espectrómetro de dispersão de energias (EDS) Voyager.

4.3.9 Espectroscopia de infravermelho associado a transformadas de Fourier

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrómetro FT-IR NICOLET 510P, com detector de reflectância difusa (DRIFT) e acoplado a um computador com o programa PC/IR que controla, faz a aquisição e trata os dados do detector. A gama definida para a energia incidente foi de 4000 a 450 cm^{-1} , definindo-se o número de varrimentos de 256 com a resolução de 2 cm^{-1} . A câmara do porta amostras era continuamente purgada com ar seco, colocando-se aí as amostras na forma de um pó bastante fino.

4.3.10 Características do carvão activado utilizado no trabalho

O carvão activado utilizado foi gentilmente cedido pela NORIT, tendo sido previamente caracterizado no Laboratório de Catálise e Materiais (LCM) da FEUP (Faria *et al.*, 2004):

Designação: Carvão Activado Norit GAC 1240 Plus

Área superficial específica de mesoporos: 125 m^2/g

Volume de microporos: 0,367 cm^3/g

Largura médias dos microporos: 1,1 nm

Área superficial específica BET: 972 m^2/g

Acidez: 0,149 meq/g

Basicidade: 0,302 meq/g

pH_{pcn}: 9,7

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE QUANTIFICAÇÃO DO PCP NAS AMOSTRAS AQUOSAS

A quantificação de PCP nas amostras segue um primeiro passo de concentração com SPME e posterior determinação por cromatografia gasosa, cujas condições serão definidas de seguida.

4.4.1 Preparação de padrões

As soluções aquosas de PCP de várias concentrações para a calibração (0.8 a 40 µg/L) foram preparadas a partir de um padrão intermédio de 5 mg/L de PCP resultante da diluição com uma solução aquosa a pH 2 e saturada com Na₂SO₄, de um padrão concentrado de 2440 mg/L. O padrão concentrado resultou da adição de 0,0622 mg de PCP a um balão volumétrico de 25 mL perfazendo o volume com uma solução NaOH 0,1 N. Os padrões para calibração foram preparados com solução aquosa a pH 2 e saturada com Na₂SO₄.

4.4.2 Microextracção em fase sólida (SPME)

Para preparar as amostras utilizou-se uma fibra 85-µm Poliacrilato (Supelco) com respectivo amostrador manual (Supelco). As fibras são previamente condicionadas a 300°C durante duas horas no injector do cromatógrafo. A preparação das soluções para a SPME passa pela acidificação a pH 2, com ácido sulfúrico 1N e saturação com sulfato de sódio anidro. Para a extracção, são colocados 2 mL de solução padrão ou amostra em frascos de cor escura com 4 mL, estabelecendo-se a amostragem por imersão durante 30 minutos à temperatura de 25±2°C, com agitação constante. Após este período, a fibra foi retirada da solução e colocada no injector para dessorção durante 3 minutos a 250°C.

4.4.3 Separação e quantificação cromatográfica

A quantificação foi efectuada num cromatógrafo em fase gasosa (*gas chromatograph* - CG) Agilent 6890, equipado com um detector selectivo de espectrometria de massa (*mass spectrometry* - MS) 5973 N. A temperatura da interface foi mantida a 160°C e a fonte, de ionização electrónica, a 230°C, com a energia dos electrões de 69,9 eV, enquanto o filtro de quadrupolo fixou-se a 150°C.

A coluna cromatográfica utilizada foi a 5MS (30m x 0.25 mm x 0.25 μ m) (Hewlett-Packard) com Hélio (pureza de 99.999%) como gás de arraste ao caudal constante de 1 mL/min. O ciclo de temperaturas definido foi de 80°C a 260°C com um gradiente de 15°C/min. O injector, mantido a 250°C, funcionou em modo *splitless* durante 3 minutos, após os quais foi purgado com Hélio ao caudal de 20 mL/min.

Foram feitas determinações com o detector MS em modo SCAN, com aquisição de fragmentos entre 15 e 500 amu (*atomic mass units*) e em modo SIM, com aquisição do fragmento 266 amu. A quantificação do PCP é feita pelo método do padrão externo, com a curva de calibração a ser construída com 6 padrões, cada um com 3 réplicas, quantificando a área do pico do cromatograma relativo a cada extracção.

4.4.4 Validação do método

Para avaliar a qualidade dos resultados do método analítico seguido para a determinação de PCP, foram executados ensaios preliminares para a determinação dos parâmetros de validação, nomeadamente a linearidade, a precisão, a exactidão e a incerteza global (EURACHEM 2000).

A linearidade corresponde à gama de padrões utilizados para a construção da recta de calibração. O limite de detecção (LD) é calculado como $3*s_a$, sendo s_a o desvio padrão da ordenada na origem da recta de calibração. A precisão determinou-se através da repetibilidade, a média de 9 determinações consecutivas de um padrão de 4 μ g/L de PCP, e a precisão intermédia, que corresponde à média de 12 determinações em dias diferentes do mesmo padrão. Relativamente à exactidão, fizeram-se-se ensaios de recuperação avaliando a concentração de PCP em 3 situações: em brancos, em brancos adicionadas de 50% de padrão de 4 μ g/L (1:1) e no mesmo padrão, 4 μ g/L, em 4 réplicas. O valor final da recuperação é o quociente entre a área do pico do cromatograma correspondente ao branco adicionado (1:1) e metade da área obtida na determinação do padrão. O cálculo da incerteza global enquadra os parâmetros atrás mencionados, de forma que o resultado final seja afectado de um termo que dá a indicação da certeza do respectivo valor. Pela sua complexidade, no ponto seguinte é feita uma breve abordagem do seu método de cálculo.

4.4.4.1 Cálculo da Incerteza Global, U

O cálculo da incerteza global, U , é feito a partir da Equação 4.1, expresso como desvio padrão relativo, avaliando a importância dos erros associados aos equipamentos de medida na preparação dos padrões (U_1), da linearidade do método (U_2), da precisão global (U_3) e da recuperação (U_4). (EURACHEM 2000)

$$U = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + U_4^2} \quad \text{Equação 4.1}$$

O parâmetro U_1 corresponde ao maior valor da incerteza individual da preparação de cada padrão, u_{st} , calculado pela equação:

$$u_{st} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde Δm_i é o erro do equipamento de medida e m_i é o valor medido por esse equipamento. Dizendo de outra forma, a incerteza associada com a preparação dos padrões corresponde à soma da incerteza de cada medição necessária para preparar os padrões.

A incerteza associada à construção da curva de calibração, U_2 , é calculada pelo quociente entre o desvio padrão para uma dada concentração, s_{xo} , e a respectiva concentração padrão, calculada pela curva de calibração, x_o , onde s_{xo} é calculado pela Equação 4.3.

$$s_{xo} = \frac{s_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{n_i} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 4.3}$$

Na equação anterior, $s_{y/x}$ é o desvio padrão e b corresponde ao declive da regressão linear dos pontos experimentais, m é o número de réplicas de y_i obtidos para cada x_o , n_i é o número de padrões injectados para construir a curva de calibração, y_o é o valor de y calculado pela curva de calibração para cada valor de x_o , $\bar{y}$ é a média dos valores experimentais de y , x_i corresponde ao valor da concentração do padrão i para construir a curva de calibração e $\bar{x}$ é a média dos valor de x_i .

O valor de U_3 corresponde ao pior resultado do desvio padrão relativo de medições consecutivas dos padrões, com o mínimo de seis réplicas. O desvio padrão relativo, u_p , é calculado através da Equação 4.4, onde s é o desvio padrão dos dados obtidos para a repetibilidade, da injeção do padrão x_0 e n_R é o número de réplicas.

$$u_p = \frac{s}{x_0 \sqrt{n_R}} \quad \text{Equação 4.4}$$

Por fim, a incerteza associada à exactidão, U_4 , com valor equivalente a u_e , resulta de ensaios de recuperação com amostras adicionadas e é calculada pela Equação 4.5.

$$u_e = \frac{s(\eta)}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 4.5}$$

Na Equação 4.5, $s(\eta)$ é o desvio padrão relativo da percentagem de recuperação (razão entre o desvio padrão e a média das determinações) e n é o número de amostras. A recuperação é obtida pelo quociente entre a concentração obtida nas amostras adicionadas e o valor esperado nessas mesmas amostras.

O resultado final deverá ser apresentado associado à incerteza global, na forma do valor medido (M) com a incerteza global: $M \pm U$ (unidades) (EURACHEM, 2000)

4.5 ENSAIOS DE SORÇÃO

4.5.1 Ensaios descontínuos

4.5.1.1 Cinética de sorção do PCP

Os ensaios cinéticos da sorção de PCP na casca de pinheiro, serrim de pinheiro, extracto alcalino e casca de pinheiro tratada foi feita com soluções de 500 mL e concentração de PCP de 1 mg/L a pH 2, pesando $\pm 5,0000$ g de sorvente, em matrizes fechados colocados numa placa com agitação e envolvidos com folha de alumínio para minimizar o efeito da luz como agente de fotodegradação de PCP. Para o carvão activado foi programado o ensaio com $\pm 0,1000$ g de

material, uma vez que a elevada capacidade de sorção deste material resultava na variação muito acentuada nos primeiros momentos do ensaio não sendo possível determinar a variação da concentração ao longo do tempo. Todos os ensaios foram executados com materiais da mesma granulometria (0,15-0,45 mm), com excepção do levado a cabo para a avaliação do efeito da granulometria da casca de pinheiro, onde foi utilizada a fracção de 0,60-1,18 mm. Para verificar o efeito da concentração inicial de PCP na cinética do processo, a massa de casca medida foi de $\pm 0,5000$ g, variando a concentração de PCP de 0,1, 1 e 10 mg/L.

Foram retiradas amostras ao longo do tempo para analisar o PCP por SPME, com maior frequência nos primeiros minutos do ensaio e posteriormente mais espaçadamente. A variação da concentração foi feita em termos relativos à concentração inicial que também foi medida por SPME.

O pH 2 foi ajustado com H_2SO_4 e nos ensaios definidos com pH 4,6 e 7, prepararam-se soluções tampão fosfato $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, com o máximo de concentração fosfato de 0,01M. Embora desta forma possa haver uma ligeira alteração da força iónica do meio, tomou-se esta opção para evitar flutuações do pH do meio ao adicionar-se a casca de pinheiro. O mesmo foi defendido por Kao *et al.* (2000) na avaliação de sorção de clorofenóis em cinzas volantes.

Os ajustes aos modelos matemáticos foram realizados com o programa MICROCAL ORIGIN, versão 6.0.

4.5.1.2 Isotérmicas de equilíbrio

Os ensaios de equilíbrio foram planeados em vários grupos, mantendo em cada um deles 100 mL de solução de PCP fazendo variar a massa de sorvente de granulometria de 0,15-0,45 mm. Com a casca de pinheiro a pH 2, as concentrações iniciais preparadas foram de 20, 50, 100, 500, 1000, 2500 e 7500 $\mu\text{g/L}$ e em cada uma delas a massa de casca foi de 20, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg. A pH 4,6, para as concentrações iniciais de 0,1, 1, 10 e 20 mg/L, variou-se a massa de casca de 50, 100, 250, 500 e 1000 mg. Um procedimento semelhante foi seguido para o serrim de pinheiro e para a casca tratada, onde para as concentrações iniciais de 0,5, 1, 5 e 10 mg/L de PCP variou-se a massa de material de 50, 100, 250, 500 e 1000 mg. Com o carvão activado foram programados ensaios com 200, 500 e 1000 mg deste material, com concentrações iniciais entre 0,15 a 11,3 mg/L de PCP.

Para os ensaios com casca de pinheiro a pH 7, o procedimento assentou na definição de apenas uma quantidade de sorvente e variar concentração inicial de PCP. Isto porque, a pH 7 são de esperar algumas alterações químicas da superfície da casca de pinheiro e para não entrar com esta variável nos ensaios decidiu manter-se a sua quantidade em solução. Assim, manteve-se em cada matraz 500 mg de casca de pinheiro e variou-se a concentração inicial de PCP entre 0,250 e 25 mg/L.

4.5.1.3 Ensaios de avaliação de histerese

A dessorção do PCP da superfície da casca de pinheiro foi quantificada pelo planeamento de ensaios de equilíbrio utilizando 12 tubos de ensaio para onde foram transferidos $\pm 0,1000$ g de casca de pinheiro e 5,00 mL de solução com concentrações de PCP entre 20 e 5000 $\mu\text{g/L}$ a pH 2. Os ensaios decorreram por agitação transversal num banho fechado a 25°C. Após 24 h de equilíbrio, deixou-se depositar a casca e retirou-se o máximo de solução por decantação, analisando a sua concentração em PCP. Posteriormente foram adicionados a cada tubo 5 mL de água destilada a pH 2, permanecendo em agitação durante 24 horas. Após este período a solução final foi retirada e analisada para quantificação do PCP em solução. Este procedimento de lavagem foi repetido 4 vezes. Paralelamente, fez-se um ensaio em branco para verificar e corrigir possíveis erros do procedimento experimental.

4.5.2 Ensaios em coluna

Numa coluna de vidro com diâmetro interno 19,26 mm fez-se variar a massa de casca de pinheiro de 3, 4, 6 e 8 g, obtendo-se alturas do leito de 5,1, 6,6, 9,4 e 12,6 cm, respectivamente. O fundo e o topo da coluna tinham discos perfurados de poliuretano para assegurar a distribuição homogênea da solução ao longo do leito. Ao topo da coluna estava ligado um tubo de *teflon*, com diâmetro interno de 0,75 mm, por onde se fazia passar a solução impulsionada por uma bomba peristáltica de velocidade constante (Ismatec MINI-S 860). Em todos os ensaios foi mantido o caudal da solução de PCP de 100 $\mu\text{g/L}$ no valor de 8,8 mL/min e a temperatura a $22 \pm 5^\circ\text{C}$. A solução foi preparada a pH 4,6. Em diferentes momentos foram recolhidas amostras para quantificação da concentração de PCP no efluente da coluna para avaliar a curva de ruptura (*breakthrough*).

4.5.3 Regras de segurança e protecção ambiental

A manipulação de PCP e suas soluções deve atender a uma série de procedimentos de segurança pessoal e ambiental uma vez que este composto é perigoso. As frases de risco associadas ao PCP são 24-25-26-36/38-40-50/53 e as frases de segurança são 22-36/37-45-60/61. Neste sentido, todos os procedimentos experimentais que envolveram a manipulação de PCP e sua soluções foram realizados em locais com extracção forçada de ar, utilizando protecção individual adequada, nomeadamente a utilização de luvas e máscara de gases na preparação de soluções concentradas.

O procedimento de lavagem do material envolvia a lavagem inicial com uma solução detergente, passagem por água destilada e por acetona, após o que era colocado em estufa a 50°C para secagem. Os resíduos resultantes dos ensaios, como as soluções com PCP, foram recolhidos para um contentor devidamente identificado, para futuro encaminhamento adequado. Os resíduos de casca com PCP foram armazenados para posterior aplicação em tratamentos de remediação.

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE DETERMINAÇÃO DE PCP

O estudo de validação do método analítico para a quantificação de PCP em amostras aquosas assentou na determinação de parâmetros de desempenho total durante o desenvolvimento do método, entre os quais a linearidade, o limite de detecção, a precisão e a exactidão. Este estudo garante rigor analítico no domínio da investigação apresentada neste trabalho. O objectivo da validação do método analítico é provar que este é adequado aos objectivos do trabalho. Este corresponde ao conceito actual de *fit-for-purpose*, em que não se pretende obter o melhor limite de detecção possível, a melhor precisão e melhor exactidão, mas antes verificar que estes parâmetros contribuem para uma incerteza global que se adequa aos fins em vista.

5.1 IDENTIFICAÇÃO DO PCP ATRAVÉS DO CROMATOGRAMA OBTIDO POR GC-MS

O facto de o PCP estar em concentrações muito baixas nas amostras que têm de ser analisadas, obriga a proceder à concentração do analito até níveis detectáveis pelo instrumento de medição. Por esta razão acoplou-se a SPME com a cromatografia em fase gasosa com detector por espectrometria de massa. As condições mantidas na SPME foram estabelecidas de acordo com a informação recolhida nas referências bibliográficas consultadas e que foram previamente abordadas no ponto da Introdução intitulado “Métodos de Quantificação de PCP”.

A opção desta técnica de preparação de amostras prende-se com as vantagens referidas anteriormente e que são da maior importância do ponto de vista da executabilidade do método e da preservação ambiental, isto é, aos baixos limites de detecção reportados acrescenta-se a rapidez no desempenho laboratorial e a total eliminação da utilização de solventes orgânicos, uma mais valia em termos de custos económicos e ambientais.

Na Figura 5.1 está representado um cromatograma de um padrão de PCP, com respectivo espectro de massa, resultante da ionização da molécula de PCP por impacto de electrões. No

espectro estão registados todos os iões resultantes, ou fragmentos, com as respectivas massas e as suas abundâncias relativas. Estes detectores podem funcionar em modo *SCAN*, em que registam todos os iões com massas dentro de uma gama seleccionada, ou o modo *SIM*, *selected ion monitoring*, seleccionando quais os iões que o detector deve registar. Enquanto o primeiro modo é mais útil em identificação e quantificação de compostos em amostras desconhecidas e também para fazer um varrimento global da amostra, o modo *SIM* deverá ser aplicado em quantificação de compostos específicos. A utilização deste método para separação e quantificação de analitos apresenta a vantagem de reconhecer os compostos desejados, uma vez que o espectro é a sua impressão digital, ao mesmo tempo que ajuda a identificar outros compostos que resultem da degradação do analito em estudo.

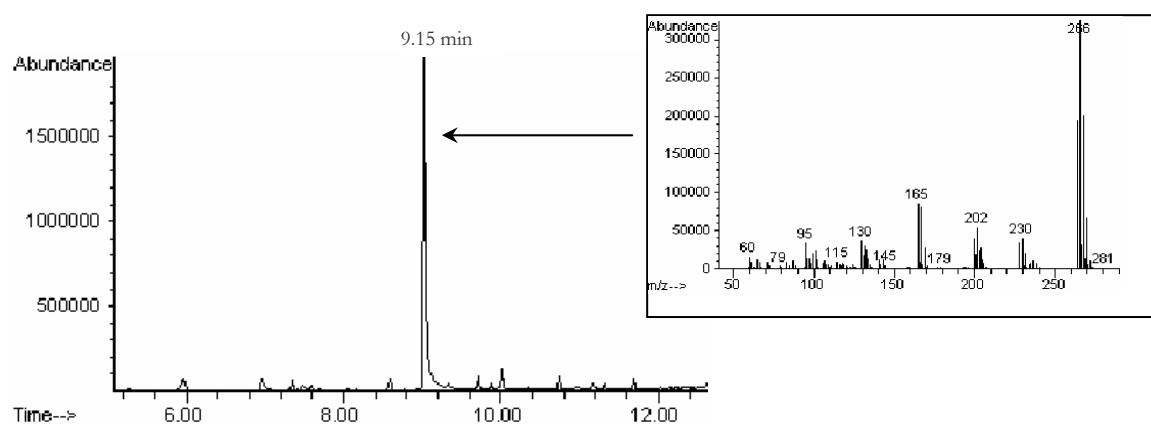


Figura 5.1 Cromatograma, em modo scan de um padrão de 40 $\mu\text{g/L}$ de PCP, com extracção prévia por SPME, e espectro do PCP com identificação dos respectivos fragmentos.

Pela análise da Figura 5.2 é de imediato visível que esta técnica é por demais importante na avaliação de compostos vestigiários em efluentes industriais. A complexidade do cromatograma mostra a dificuldade inerente à apresentação de um resultado de uma análise, pelo que a espectroscopia de massa apresenta-se como uma ferramenta importante juntamente com a caracterização do método e a determinação da incerteza global associada aos seus resultados.

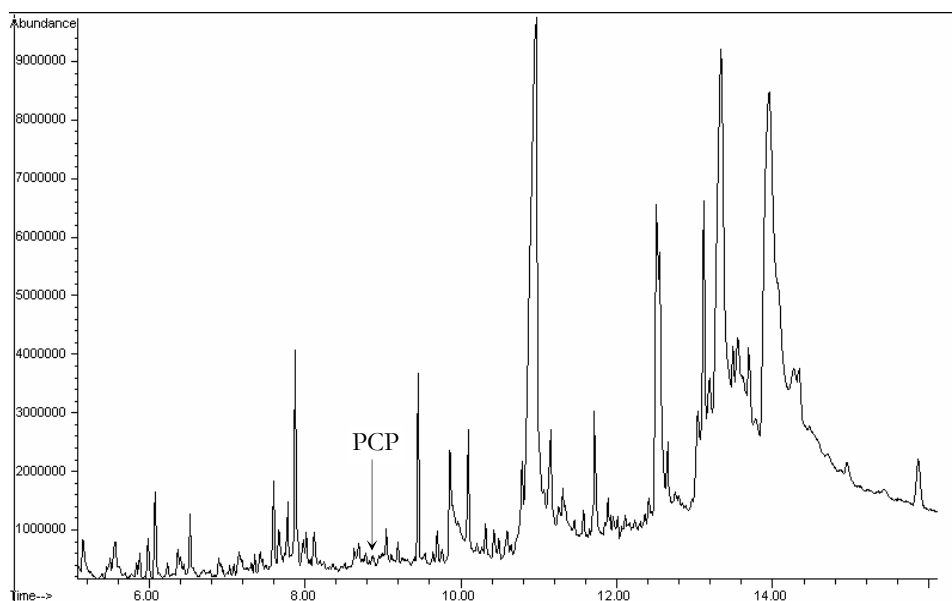


Figura 5.2 Cromatograma em modo *scan* de uma amostra de água residual proveniente de uma indústria de produção de placas de aglomerados de fibras de média densidade.

A fase inicial da análise do método analítico passou pela definição das condições cromatográficas, sendo posteriormente possível efectuar todo o trabalho experimental necessário para avaliar os parâmetros de validação do método. Uma vantagem apresentada pelo detector e respectivo *software* é a capacidade de registar o cromatograma em modo *SCAN* e posteriormente avaliar apenas os fragmentos desejados. No sentido de otimizar o processo e facilitar a identificação de amostras desconhecidas, a validação foi prosseguida através da quantificação do ião molecular do PCP, 266 amu.

O tempo de retenção médio do PCP, nas condições operatórias descritas na Parte Experimental foi $9,15 \pm 0,03$ min.

5.2 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A quantificação de compostos vestigiários em amostras reais por SPME é normalmente conseguida pela aplicação do método do padrão externo, na qual a recta de calibração é construída pela preparação dos padrões de forma em tudo semelhante à preparação das amostras. A utilização deste método, com a construção da recta de calibração apresentada na Figura 5.3,

mostrou ser adequado para proceder à quantificação de PCP, uma vez que os parâmetros obtidos para a recta são aceitáveis, parâmetros esses apresentados no Anexo A. Entre eles destaca-se o ajuste às condições propostas por Miller e Miller (1988), que são:

1. A razão entre o desvio padrão do declive e o valor obtido do declive, s_b/b , deve ser inferior ou igual a 5%; e
2. O intervalo de valores com limites da ordenada na origem subtraída do seu desvio padrão e a ordenada na origem somada do seu desvio padrão deve incluir o zero.

Estes parâmetros para a recta de calibração do PCP apresentaram os seguintes valores: 3,4% para s_b/b , - 661234 para $a-s_a$ e 120540 para $a+s_a$, o que mostra que a recta obedece aos critérios definidos. A gama de linearidade do método é de 0,8 a 40 $\mu\text{g/L}$, correspondente à série de soluções padrão extraídas por SPME.

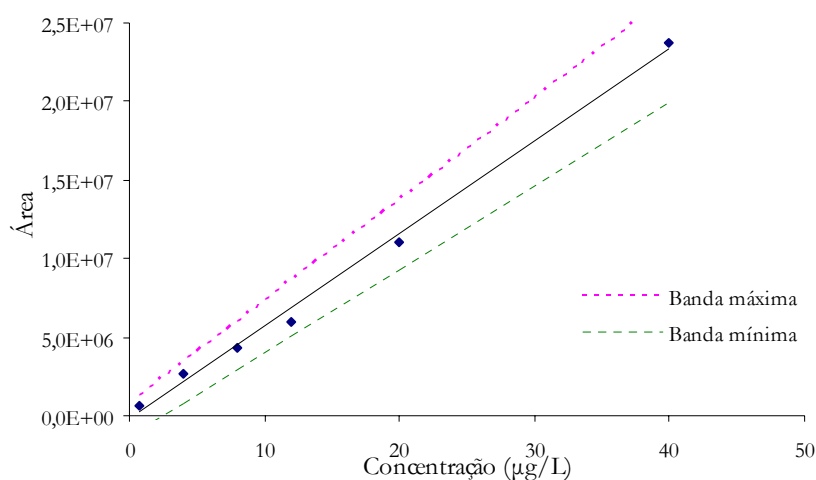


Figura 5.3 Recta de calibração do PCP desenvolvida com padrões extraídos por SPME com concentração entre 0,8 e 40 $\mu\text{g/L}$.

Com base na recta de calibração determinou-se o limite de detecção do método (LD) de 1,99 $\mu\text{g/L}$. Existem várias metodologias de determinação do LD entre as quais figuram a avaliação do LD através da razão sinal:ruído superior a 3. Neste caso o LD seria próximo do padrão de concentração mais baixa, pelo que se optou por manter este padrão dentro da gama de linearidade.

As condições impostas na determinação de PCP assentaram no compromisso entre a necessidade de atingir um limite de detecção tão baixo quanto possível e viabilizar a determinação de PCP em inúmeras amostras resultantes de ensaios de sorção. Vários autores (Buchholz e Pawliszyn, 1994; Helaleh *et al.*, 2001, Ribeiro *et al.*, 2002) optimizaram o processo de microextração em fase sólida do PCP, sendo evidente dos seus resultados que períodos relativamente longos de extração conduzem a maior eficiência de extração. Contudo, para os objectivos do presente trabalho, definiu-se 30 minutos para o ensaio, pelo que o limite de detecção não é tão baixo quanto poderia ser.

A precisão do método foi avaliada através da repetibilidade e da precisão intermédia, do padrão de 4 µg/L. O coeficiente de variação, calculado como a razão do desvio padrão pelo valor médio obtido em 7 e 12 amostras, foi, respectivamente, de 14,10% e 15,70%. A recuperação média (4 ensaios a cada nível) obtida foi de 115% com o coeficiente de variação de 9,2% em brancos e 118,2% com coeficiente de variação de 19,2% em amostras reais a 3 níveis (Anexo A).

Comparando estes valores com os obtidos por outros autores, com a mesma metodologia (ponto 1.4.2 da Introdução), bem como os parâmetros de concordância da recta de calibração atrás referidos, pode considerar-se o método desenvolvido adequado. Recorde-se ainda que o método de referência legal define como valor aceitável para a precisão e exactidão, 50% para a concentração equivalente ao dobro do limite de determinação, isto é, 4 µg/L. Veja-se também que o método 604 ou o 625 da EPA, vulgarmente referidos na literatura, apresentam o limite de detecção de 7,4 µg/L e 3,6 µg/L, respectivamente, e que a recuperação é de cerca de 90% e a precisão de 26% para o primeiro e 39% o segundo método. Já no método 525.2, o método com a metodologia mais próxima da seguida no presente trabalho (SPE-GC/MS) indica como limite de detecção o valor de 1 µg/L, a recuperação de 111% e a precisão de 15%.

5.3 INCERTEZA GLOBAL DO MÉTODO

Em análises químicas, a confiança no resultado final é fundamental, especialmente em determinação de compostos tóxicos vestigiários. Ao estimar a incerteza global associada a um resultado, avalia-se as fontes de erro inerentes ao método e, consequentemente, a sua aptidão

para a respectiva análise quanto mais próxima for a concentração do limite de detecção do método, maior será a incerteza associada à sua determinação.

A incerteza é um parâmetro que está associado a um resultado de uma medição e que indica a gama de valores que pode ser razoavelmente atribuída a esse resultado, o que não corresponde ao respectivo erro. Este último representa a diferença entre o resultado e o valor real para o parâmetro medido. A incerteza de um método tem origem na amostragem, interferências ou efeitos de matriz na amostra, das condições ambientais, do equipamento de medição, dos valores de referência, das aproximações e suposições incorporadas no método e procedimentos de cálculo, assim como em variações aleatórias associadas aos procedimentos (Eurachem, 2000). No fundo, representa a variabilidade e a confiança que podemos ter com o método analítico, pela combinação de todas as fontes de erro, permitindo controlá-las e interpretar melhor os resultados (Eurachem, 2000). As características da incerteza assentam na apreciação de várias características do método como a caracterização (especificidade e praticabilidade), a quantificação (linearidade e limites de detecção), e a fiabilidade (precisão, exactidão e robustez). Embora existam várias aproximações para o cálculo da incerteza (Hund *et al.*, 2001), o método seguido no presente trabalho assenta no cálculo da incerteza global, U , apresentado na secção de Materiais e Métodos.

Actualmente existem basicamente dois tipos de métodos para estimativa da incerteza associada a um resultado analítico. A metodologia conhecida como *bottom-up* é aquela preconizada pelo Guia Eurachem (Eurachem, 2000) em que se recorre aos resultados da validação para estimar as contribuições mais significativas para a incerteza. É um processo de cálculo moroso, por vezes correspondendo a uma sobreavaliação da incerteza, mas que apresenta a vantagem de se poder reconhecer a variação da incerteza para as várias concentrações. O outro processo, bem mais simples, que corresponde à metodologia conhecida como *top-down* (Stephan *et al.*, 2004), utiliza os resultados provenientes dos estudos colaborativos para avaliar a incerteza. Esta metodologia exige a realização de ensaios interlaboratoriais, para matrizes semelhantes às matrizes em estudo, bem como laboratórios participantes que utilizem exactamente a mesma técnica analítica. Esta metodologia é recomendada pela Norma ISO 21748:2004. A grande desvantagem desta metodologia é a dificuldade em obter ou realizar estudos interlaboratoriais consistentes. Finalmente, um processo muito simples e prático para estimar a incerteza está descrito há mais de 20 anos por Horwitz, o qual juntou dados de mais de 150 ensaios interlaboratoriais e obteve a seguinte curva de Horwitz apresentada na Figura 5.4 (Horwitz, 1982).

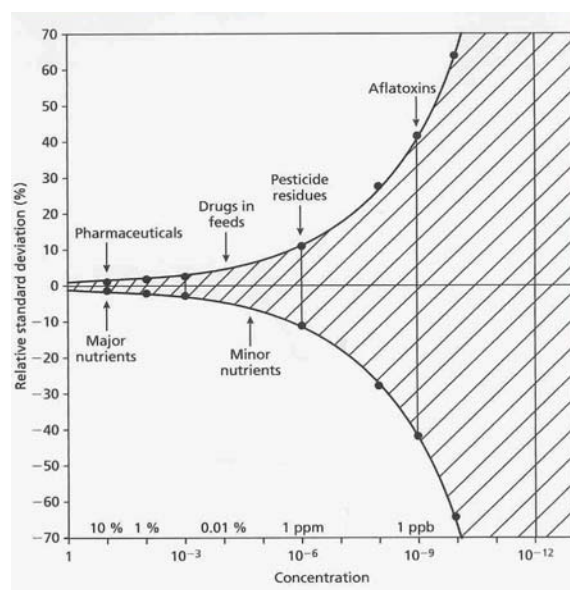


Figura 5.4 Curva de Horwitz (extraída de Meyer, 2002).

Através desta curva, Horwitz derivou a seguinte equação $s_R = 0,02 \times C^{0,85}$, em que C é a concentração expressa em percentagem. Para a gama de concentrações estudada (entre 0,8 e 40 $\mu\text{g/L}$) a incerteza deverá ser da ordem de 30%.

Tabela 5.1 Parâmetros calculados das concentrações mínima e máxima da recta de calibração para introduzir na curva de Horwitz.

C ($\mu\text{g/L}$)	C (%)	s	CV (%)	CV expandido (%)
0,8	8,00E-07	$1,31 \times 10^{-7}$	16,4	32,8
40	4,00E-06	$5,16 \times 10^{-7}$	12,9	25,8

O cálculo da incerteza global, U , através da metodologia *bottom-up*, foi efectuado para todos os padrões preparados, no que diz respeito à determinação da incerteza associada à preparação dos padrões, U_1 , e à incerteza associada à construção da curva de calibração, U_2 , e para o padrão de 4 $\mu\text{g/L}$ para a incerteza associada à precisão, U_3 , e à recuperação, U_4 . Esta aproximação não se reveste de erros graves, uma vez que são normalmente as duas primeiras as mais significativas na determinação de U . A incerteza parcial associada à precisão foi calculada a partir do resultado da repetibilidade.

Na Tabela 5.2 estão apresentadas as incertezas relativas calculadas para cada padrão das quais pode constatar-se que a incerteza associada à curva de calibração é a que contribui maioritariamente para a incerteza global do método na gama de concentrações mais baixa. Para concentrações superiores, acima de aproximadamente 10 µg/L, a incerteza associada à precisão e à exactidão passam a ser mais significativas.

Tabela 5.2 Resultados do cálculo das incertezas calculadas para os vários padrões.

Padrão (µg/L)	U_1	U_2	U_3	U_4	U	U (%)
0,8	0,0547	0,6334	0,0405	0,0461	0,6387	63,87
4	0,0545	0,1926	0,0405	0,0461	0,2093	20,93
8	0,0545	0,1201	0,0405	0,0461	0,1455	14,55
12	0,0534	0,0864	0,0405	0,0461	0,1187	11,87
20	0,0579	0,0476	0,0405	0,0461	0,0969	9,69
40	0,0541	0,0315	0,0405	0,0461	0,0877	8,77

Da análise do gráfico apresentado na Figura 5.5 atesta-se que na gama de concentrações estudadas, a incerteza global tem um valor aproximadamente constante entre 10 e 20%, aumentando drasticamente para concentrações inferiores a 4 µg/L, atingindo 63,87% para o padrão de 0,8 µg/L.

Como se pode verificar, para padrões de concentração superior a cerca de 10 µg/L a incerteza estimada aproxima-se da incerteza admitida por Horwitz, embora para padrões inferiores ela seja significativamente maior. De facto, a metodologia de Horwitz não entra em conta com as diferenças dos processos de extracção nem características dos analitos e das matrizes. Por isso, para concentrações mais baixas, em que os processos de extracção interferem significativamente na quantificação, por quanto os teores medidos estão próximos dos LD, a estimativa de Horwitz é normalmente desaconselhada.

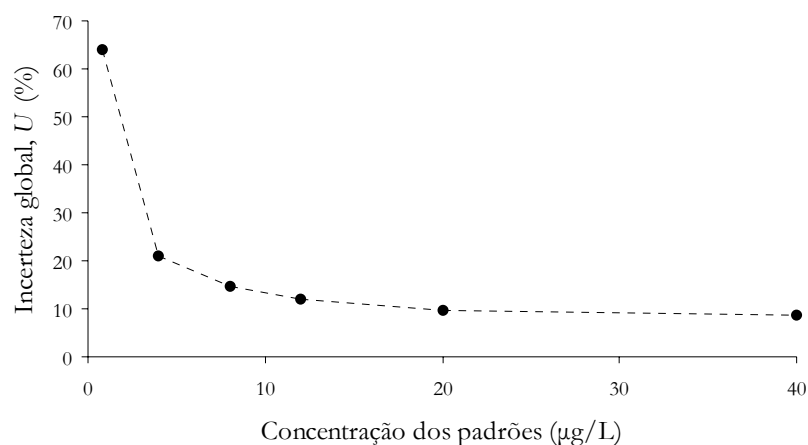


Figura 5.5 Variação da incerteza do resultado analítico com a concentração dos padrões.

Em termos práticos, qualquer resultado nesta zona de trabalho pode ser afectado de uma dúvida considerável. Veja-se o caso de amostras com concentração de PCP na região do limite de detecção, 1,99 µg/L. Como U é cerca de 50%, a concentração real numa amostra cujo valor determinado seja 2 µg/L, pode situar-se entre 1 e 3 µg/L, fazendo a diferença entre o resultado abaixo do limite de detecção ou não. Este aspecto reveste-se também de grande importância, nomeadamente na região de concentração que estabelece as concentrações máximas regulamentares.

Na bibliografia não é fácil encontrar referências para valores de incerteza global associada a determinações por SPME/GC-MS. Contudo, Díaz *et al.* (2004) reporta o valor de U de 42,8%, para o padrão de 2,5 µg/L, e 56,0%, para o padrão de 0,25 µg/L, em determinações de nonilfenol em água com aplicação de fibras DVB-CAR-PDMS. Alguns trabalhos avaliam a incerteza global em outras matrizes, mas dados relativos à avaliação na determinação de PCP são bastante escassos. Em termos comparativos, tome-se o exemplo da determinação de Ocratoxina A em amostras de vinhos, onde Maroto *et al.* (2001a, 2001b) apresentam valores de U semelhantes aos obtidos no presente trabalho, mas Ratola *et al.* (2004) obteve valores de U de 70% em padrões inferiores a 0,5 µg/L.

A aplicação desta metodologia à determinação da concentração de PCP em ensaios de sorção deve considerar a incerteza dos respectivos resultados. Os ensaios deverão ser planificados de forma que, sempre que possível, a concentração a ser avaliada situe-se na gama intermédia da curva de calibração. Deve ter-se presente que os resultados experimentais estarão sempre afectados do valor da incerteza global. A utilização da incerteza global em vez da expandida pode ser aceitável se se pretende comparar valores entre si, decorrentes do mesmo laboratório e aplicação da mesma metodologia, optando-se pela incerteza expandida para efeitos de comparação interlaboratoriais.

5.4 ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS

A quantificação de analitos numa amostra desconhecida pode conseguir-se pela adição de padrão, especialmente quando a composição da amostra é complexa e pode afectar o sinal original. Do aumento do sinal resposta do cromatograma obtido pela adição de diferentes quantidades de padrão à amostra desconhecida, é possível deduzir quanto analito existe na amostra original. Esta metodologia permite igualmente definir o efeito de matriz como a alteração da amplitude do sinal cromatográfico provocada por outros compostos, nomeadamente a sorção competitiva na fibra de SPME.

Esta metodologia envolve a adição de iguais volumes de amostra desconhecida em cada frasco para SPME e de padrões com concentrações crescentes no analito em causa, com a excepção de um branco que corresponde a análise da amostra. É então construído um gráfico com o eixo das ordenadas a representar a concentração do padrão adicionado e o eixo das abcissas a respectiva área do cromatograma. A intercepção do eixo das abcissas pela recta ajustada aos pontos experimentais corresponde à concentração do analito na amostra após a sua diluição (Miller e Miller, 1988). O resultado final da concentração será calculado multiplicando o valor obtido pela diluição e será apresentado com a incerteza global avaliada no método. Um aspecto importante relacionado com o significado do resultado é avaliado pelo ajuste da recta, a ordenada na origem e respectivo desvio padrão.

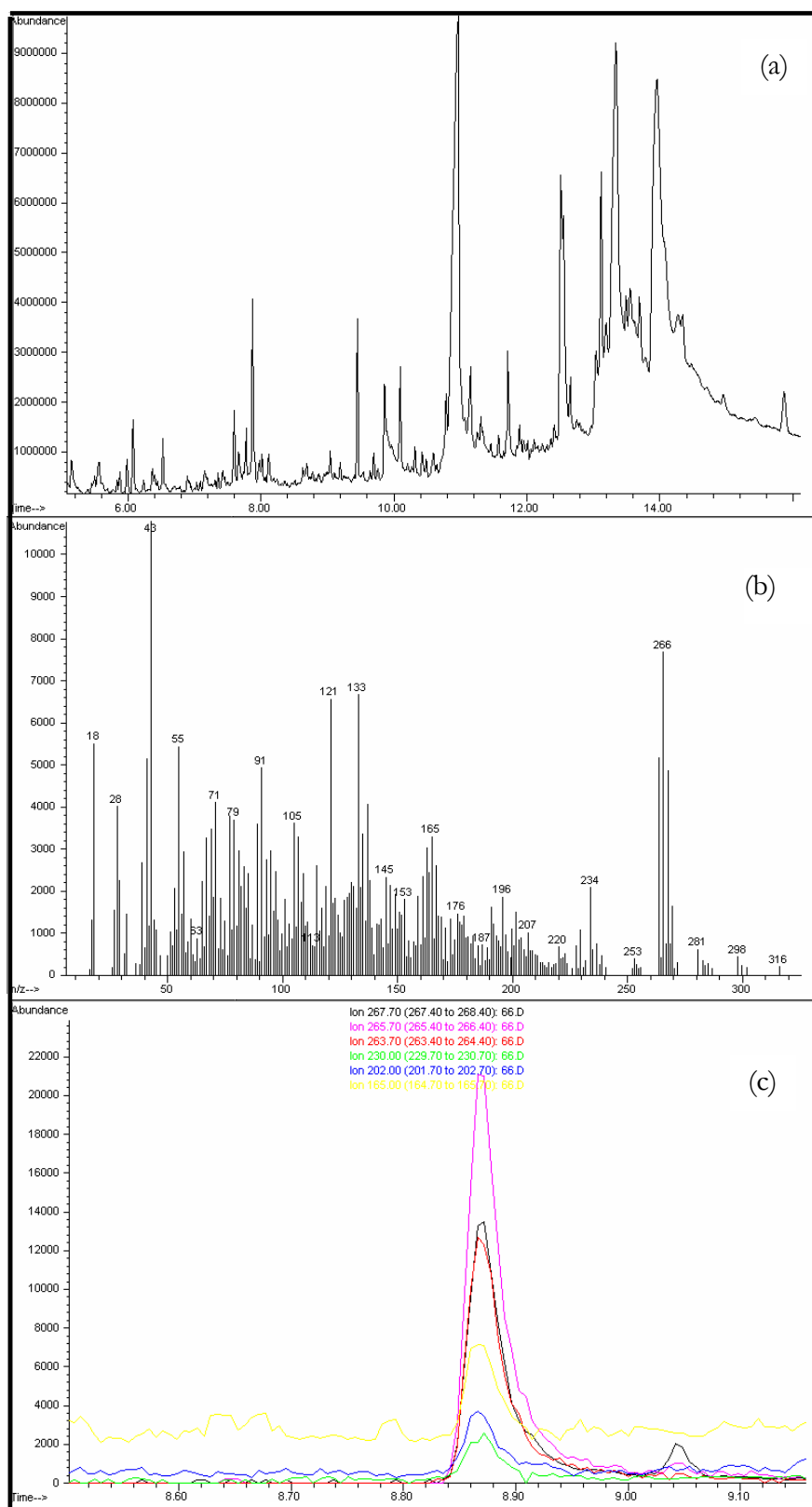


Figura 5.6 Análise efectuada à Amostra2: (a) cromatograma; (b) espectro de massa do pico; e (c) cromatograma dos iões extraídos correspondentes ao PCP.

Quando o intervalo entre o valor da ordenada na origem somada e subtraída do seu desvio padrão incluir o zero, o resultado não difere estatisticamente de zero, não podendo ser imputado um valor da concentração à amostra (Skoog, 1998).

Foram analisadas várias amostras, em que em apenas uma foi detectado PCP e outra o resultado foi inferior ao limite de detecção, embora em ambas o critério estatístico do significado do resultado fosse positivo. Na Figura 5.6 apresenta-se o cromatograma dessa amostra, o espectro do pico correspondente ao PCP e um cromatograma com os fragmentos característicos da respectiva molécula. A concentração obtida nesta amostra foi de $4,53 \pm 0,91 \mu\text{g/L}$.

6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O intuito do trabalho experimental aqui documentado é avaliar a capacidade da casca de pinheiro na sorção de compostos orgânicos vestigiários em água, especificamente o PCP. Não obstante o valor absoluto da extensão do processo, revela-se importante compreender os mecanismos que possam ser responsáveis por esse fenómeno. Neste sentido, foi perscrutada a caracterização física e química da casca de pinheiro numa fase anterior à execução dos ensaios de sorção. Contudo, a análise destes mecanismos faz mais sentido se os resultados tiverem uma base de comparação, pelo que foram igualmente caracterizados e utilizados nos ensaios de sorção outros materiais, como o serrim de pinheiro e uma fracção da casca de pinheiro, a casca de pinheiro tratada. Este último material resultou do tratamento alcalino da casca de pinheiro com o objectivo de remover a fracção de extractáveis, nomeadamente os taninos, as gorduras e as ceras, estilbenos, linhano, terpenos e terpenóides e ainda a suberina. Esta fracção, o extracto alcalino, foi entretanto precipitada em meio ácido, caracterizada quimicamente e avaliada a sua capacidade de sorção, mas apenas do ponto de vista qualitativo porque, este material foi obtido com uma granulometria muito inferior à controlada nos outros materiais, o que influi os resultados dos ensaios de sorção.

Para poder estabelecer um termo de comparação relativamente à extensão da sorção, foram programados ensaios de sorção com o carvão activado NORIT GAC 1240 Plus, cuja caracterização foi reportada por Faria *et al.* (2004) com dados apresentados no capítulo de Materiais e Métodos.

6.1 MORFOLOGIA DA CASCA DE PINHEIRO

6.1.1 Propriedades texturais

As propriedades físicas da superfície da casca de pinheiro foram avaliadas por porosimetria de mercúrio e por picnometria de hélio. Os respectivos resultados, assim como os relativos à casca de pinheiro tratada com solução alcalina e ao serrim de pinheiro estão apresentados na Tabela 6.1. Não se caracterizou o extracto alcalino por ser um resultado da reprecipitação dos solubilizados da casca em solução alcalina.

Tabela 6.1 Propriedades físicas da casca e do serrim de pinheiro.

	Casca virgem	Casca tratada	Serrim de pinheiro
Massa específica real (g/cm ³)	1,34	1,46	1,44
Massa específica aparente (g/cm ³)	1,06	1,16	1,23
Volume de poros (cm ³ /g)	0,10	0,19	0,03
Área superficial específica (m ² /g)	0,74	5,43	0,07
Diâmetro médio dos poros (μm)	2,990-0,101	10,636-0,004	4,834-1,008

Pelos resultados é possível verificar que a casca de pinheiro é um material pouco poroso, e os poros que possui têm dimensões muito grandes, bastante superior ao limite considerado para a sua classificação como macroporos, valor este de 50 nm. Por essa razão a área superficial obtida, 0,74 m²/g, concordante com o resultado reportado por Hanzlík *et al.* (2004), que referem que a área superficial de casca de pinheiro é inferior a 1 m²/g. O serrim de pinheiro é ainda menos poroso, possuindo poros de maiores dimensões. O tratamento alcalino da casca alterou as propriedades texturais da superfície, aumentando a sua área superficial específica e o volume de poros, bem como a sua dimensão, detectando-se neste material poros de menores dimensões.

6.1.2 Microscopia electrónica de varrimento

A análise da superfície por microscopia electrónica é uma ferramenta útil na caracterização dos materiais uma vez que permite visualizar as estruturas físicas à superfície. Na figura 6.1 apresentam-se algumas imagens da superfície da casca de pinheiro obtidas por microscopia electrónica de varrimento convencional e de alta resolução (FESEM).

Estas imagens permitem constatar que a casca de pinheiro é um material muito heterogéneo à superfície, apresentando estruturas complexas, mas, principalmente, com reduzida porosidade. Os poucos poros identificáveis não parecem ter profundidade. Por esta razão a área superficial é bastante reduzida, com um volume de poros insignificante quando comparado com o carvão activado NORIT GAC utilizado neste trabalho, cujo volume de microporos é 0,367 cm³/g e a área superficial específica é 972 m²/g.

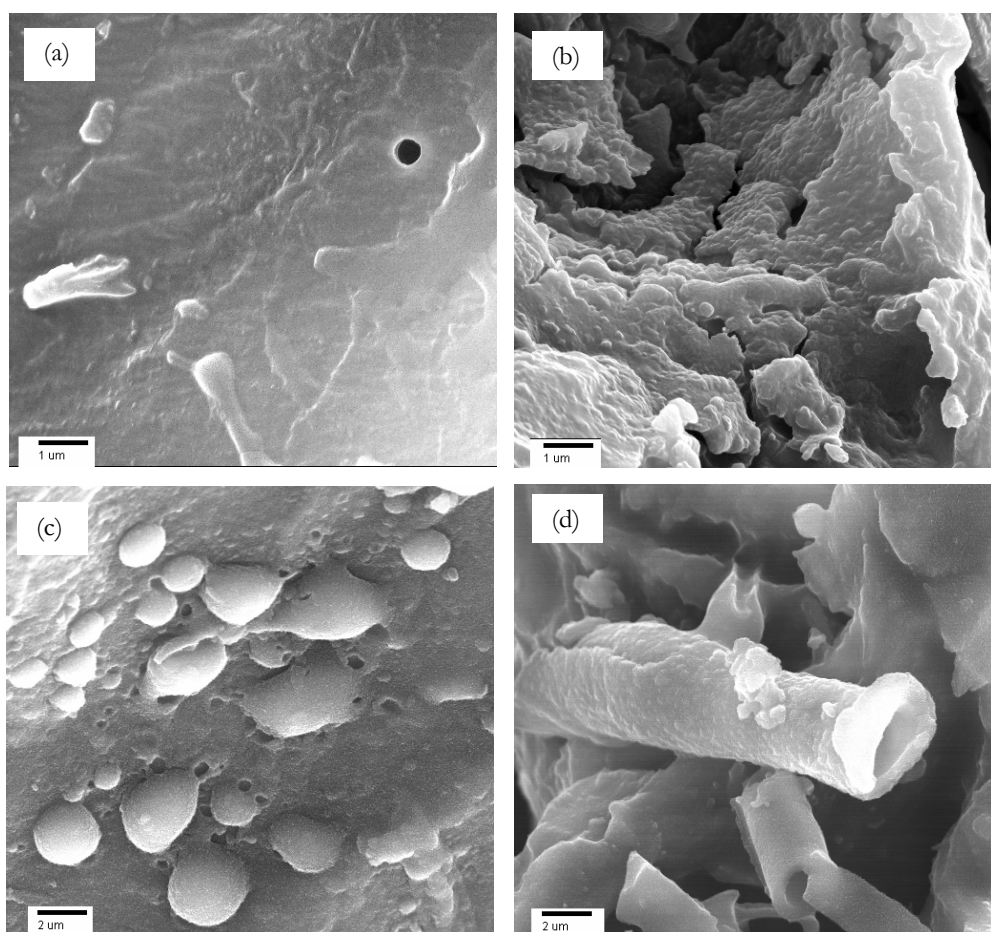


Figura 6.1 Imagens SEM da casca de pinheiro com (a) e (b) amplificadas 5000 vezes e (c) e (d) 10000 vezes.

6.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

6.2.1 Análise Elementar

A avaliação da composição elementar das amostras é feita pela sua combustão rápida em câmara fechada, sendo recolhidos os gases resultantes e analisados por cromatografia gasosa. Para as amostras em estudo, os resultados obtidos estão identificados na Tabela 6.2.

Uma vez que a casca possui maior teor de lenhina e menor de açúcares, relativamente ao serrim de pinheiro, possui consequentemente maior percentagem de carbono e menor percentagem de hidrogénio e oxigénio. Outros autores referem valores ligeiramente diferentes para o teor de

carbono e oxigénio da casca de pinheiro, de onde resulta a razão O/C de 0,65 (Hanzlík *et al.*, 2004). Em linha com o demonstrado na Introdução, capítulo 2.1.2, esta variação da composição resulta provavelmente da origem das árvores, mas pode igualmente resultar do envelhecimento da casca, uma vez que este envelhecimento resulta, por exemplo, no aumento do teor de cinzas da casca (Lehtikangas, 2001).

Tabela 6.2 Análise elementar dos materiais em percentagem mássica (base seca e sem cinzas).

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C ¹	O/C ¹
Casca de pinheiro	55,8	6,0	0,6	37,6	1,28	0,51
Casca de pinheiro tratada	53,1	6,2	0,2	40,5	1,39	0,57
Serrim de pinheiro	51,7	6,5	0,2	41,6	1,52	0,60
Extracto alcalino	49,4	4,5	0,7	45,5	1,08	0,69
Carvão Activado ^{2,3}	94,9	0,3	0,2	3,6	0,04	0,03

¹ Fracções atómicas

² O carvão activado também possui 1,0% de enxofre não apresentado na tabela

³ Adaptado de Faria *et al.* (2004)

O extracto alcalino apresenta maior percentagem de oxigénio, uma vez que os taninos, quer os hidrolisáveis quer os condensados, têm na sua composição elevado número de átomos de oxigénio dos grupos fenólicos, do poliol da zona central dos taninos hidrolisáveis e das inúmeras ligações éter e éster que têm na sua constituição. É evidente também a sua maior aromaticidade, uma vez que a fracção atómica H/C será menor para materiais com maior aromaticidade.

Pelos dados expostos é possível atestar que o carvão activado é um material completamente diferente dos restantes, constituído essencialmente por carbono formando camadas de grafenos de diferentes tamanhos e orientações. O espaço entre estas camadas constitui os microporos (Rodriguez-Reinoso, 1998).

6.2.2 Análise Imediata

Os ensaios de termogravimetria permitem determinar a perda de massa durante o aquecimento das amostras em atmosfera inerte seguida de tratamento em atmosfera oxidante. A primeira tem como objectivo determinar o teor de voláteis, enquanto na presença de oxigénio ocorre a

combustão da fracção do carbono fixo, obtendo-se apenas como resíduo final a fracção de cinzas. Estes resultados estão registados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Análise imediata dos materiais em estudo, com as fracções representadas em base seca.

	Voláteis (%)	C _{fixo} (%)	Cinzas (%)
Casca de pinheiro	73,2	26,5	0,3
Casca de pinheiro tratada	70,2	26,6	3,2
Serrim de pinheiro	92,6	7,4	≅ 0
Extracto alcalino	67,4	32,6	≅ 0
Carvão activado ¹	5,5	88,8	5,7

¹ Adaptado de Faria *et al.* (2004).

Como consequência das diferenças de quantidades relativas de celulose, hemicelulose, lenhina, espécies inorgânicas e extractáveis, é de esperar que os materiais comportem-se de forma diferente durante a decomposição térmica. São vários os factores que influenciam o comportamento térmico, nomeadamente, a fracção inorgânica condiciona fortemente a degradação térmica dos polissacarídeos e da lenhina, fazendo deslocar as respectivas temperaturas alguns graus centígrados (Mészáros *et al.*, 2004). Em atmosfera de azoto, o pico maior resulta da velocidade elevada da decomposição da celulose, na gama de temperaturas entre 355 e 370°C (Mészáros *et al.*, 2004; Sørum *et al.*, 2001) ou cerca de 330°C (Órfão *et al.*, 1999), dependendo das condições do ensaio de termogravimetria. Um ombro identificado a temperatura inferior, cerca de 300°C é atribuído à hemicelulose. A decomposição da lenhina é mais lenta, resultando num pico largo, que pode ser identificado entre 200°C e 600°C. Como este pico largo também exibe o máximo a temperaturas na região do máximo da celulose (Órfão *et al.*, 1999) é mais fácil identificar a decomposição da lenhina pela cauda pouco acentuada a temperaturas superiores a 400°C (Sørum *et al.*, 2001). De facto, Órfão *et al.* (1999) sublinham que a degradação térmica da lenhina tem início a cerca de 100°C prolongando-se até próximo de 900°C. A decomposição dos extractáveis tem lugar a temperaturas mais baixas, visíveis com ombros largos por volta dos 180°C (Mészáros *et al.*, 2004).

Em atmosfera inerte, a perda de massa resulta na formação de gases como vapor de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono, devido ao grande número de grupos hidroxilo e átomos de oxigénio presentes. Mészáros *et al.* (2004) estudaram este processo em amostras de casca, madeira e misturas de ambas de árvores de diferentes espécies e verificaram que as grandes

perdas destes compostos são na região da celulose e hemicelulose, mas também há perdas posteriores, com maior significado na casca. O monóxido de carbono forma-se à volta de 500°C, enquanto o dióxido de carbono liberta-se a cerca de 500°C, mas também a 600°C e 700°C, isto na casca, devido à presença de oxalatos que se decompõem. Outro gás formado é o metano, que resulta de dois processos fundamentais. O primeiro, a 440°C, tem origem na decomposição dos grupos laterais da lenhina, enquanto o segundo, entre 500 e 700°C, surge da degradação profunda e reacções de rearranjo durante a formação de coque. Estas últimas são mais significativas na casca, que tem maior teor de cinzas. De acordo com Órfao *et al.* (1999), na pirólise de materiais lenhinocelulósicos, a lenhina é a principal responsável pela produção de coque, pelo que materiais com maior teor de lenhina apresentam maiores percentagens de carbono fixo.

Relativamente aos materiais em análise, os ensaios termogravimétricos serviram igualmente para avaliar a velocidade da decomposição térmica em atmosfera inerte, dm/dT e, consequentemente, as regiões onde a perda de massa é mais acentuada – curvas de termogravimetria (Figura 6.2).

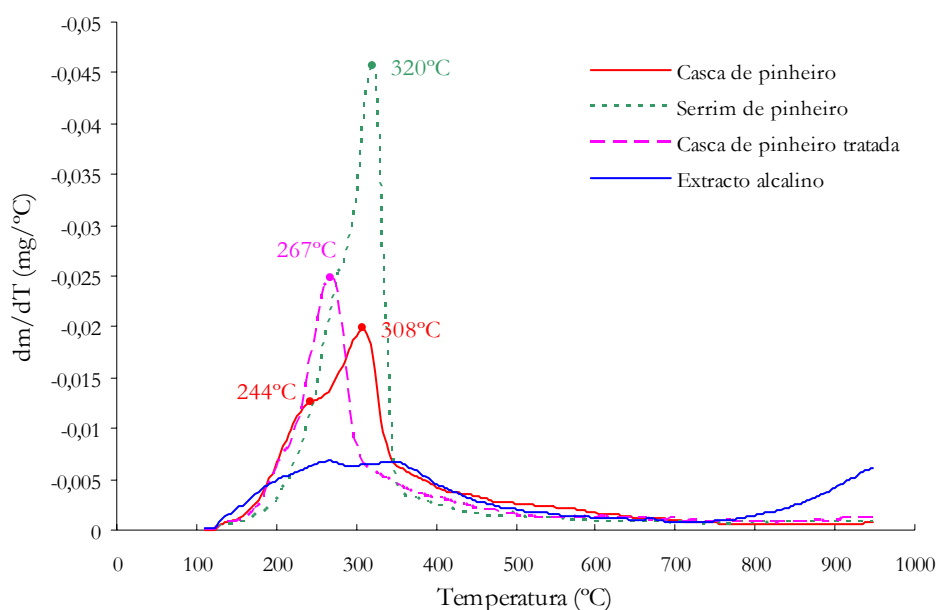


Figura 6.2 Curvas de termogravimetria dos vários materiais em estudo (incremento de temperatura a 25°C/min em azoto a 200 cm³/min).

Os aspectos mais evidentes das curvas termogravimétricas são a perda de massa mais acentuada do serrim de pinheiro a 320°C, comparativamente com os outros materiais, assim como o ombro a temperaturas mais baixas, devido à maior percentagem de holocelulose. Também é clara a influência dos materiais inorgânicos existentes na casca de pinheiro que deslocam os picos para

temperaturas inferiores, e o maior teor de lenhina. Este aspecto resulta da descida de temperatura menos acentuada após a queima da celulose e da perda de massa superior entre cerca de 350°C e 600°, assim como a existência de um pico mais largo na região de 200 ao 350°C. Por esta razão pode concluir-se que a casca de pinheiro tem maior percentagem de carbono fixo relativamente ao serrim de pinheiro (ver Tabela 6.3).

O tratamento alcalino da casca para extracção dos taninos parece ter implicando uma alteração na composição dos açúcares, uma vez que, e comparando com o gráfico da casca virgem, desapareceu o ombro relativo à hemicelulose, parecendo o pico resultante o somatório do obtido para os polissacarídeos da casca virgem, bem como a desvio da temperatura máxima para valores inferiores. Já no seu teor em lenhina, não parece haver alteração significativa, uma vez que a linha resultante é bastante semelhante, assim como percentagem equivalente de carbono fixo, estando apenas deslocada na escala de temperatura. O seu elevado teor de cinzas está provavelmente relacionado com a presença de sódio com origem na solução de hidróxido de sódio do tratamento alcalino, o que determina o deslocamento da temperatura onde ocorrem as perdas de massa para valores inferiores.

A curva relativa ao extracto alcalino é muito semelhante à apresentada para a lenhina por Órfão *et al.* (1999). Isto pode estar relacionado com o facto deste material ser constituído maioritariamente por compostos com núcleo aromático bastante ramificado, como é o caso dos taninos hidrolisáveis e dos condensados, que apresenta bastantes semelhanças com as estruturas aromáticas ramificadas da lenhina. A determinação de elevada percentagem de carbono fixo vem corroborar esta hipótese.

6.2.3 Aplicação da espectroscopia de infravermelho

A análise com infravermelho de amostras sólidas baseia-se na quantificação da radiação absorvida ou difusa relativamente à incidente. Em amostras opacas, a radiação incidente é dispersa à superfície e é colectada por um espelho parabólico que a transmite ao detector, que digitaliza o interferograma, faz a transformada de Fourier e representa o respectivo espectro como resultado, chamando-se vulgarmente de análise DRIFT. Os grupos funcionais presentes na amostra são identificados através da sua frequência ou número de onda específico. Os espectros obtidos para

a casca de pinheiro, serrim de pinheiro, extracto alcalino e casca tratada estão compilados na Figura 6.3.

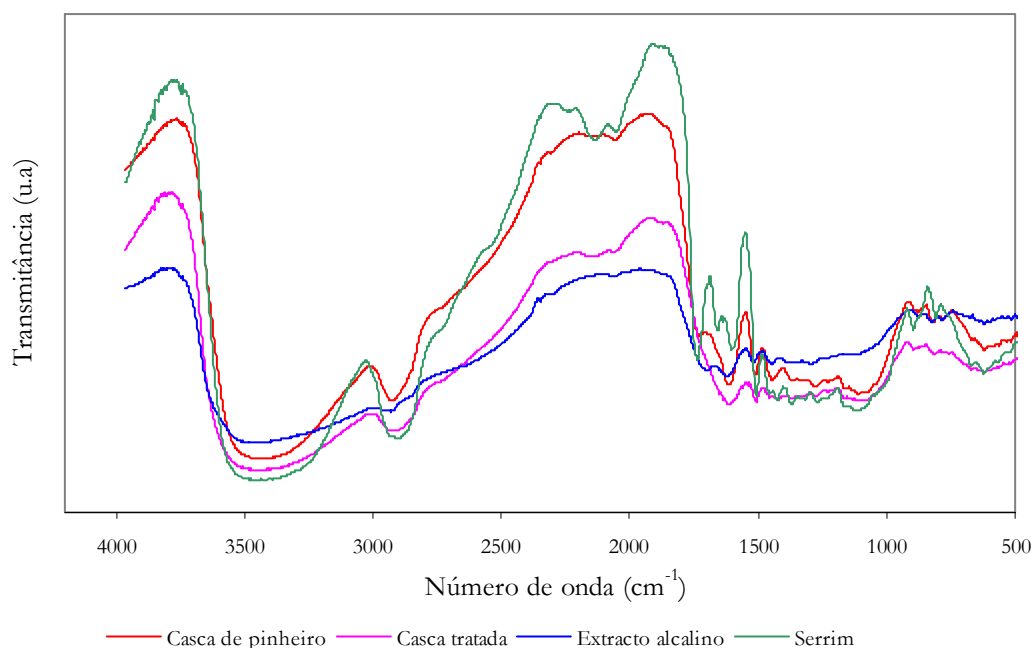


Figura 6.3 Espectro de DRIFT dos materiais em estudo.

Os espectros de absorção dos materiais sem tratamento permitem obter maior informação da sua composição relativamente à casca tratada e ao extracto alcalino indicando que o tratamento alcalino à casca induziu algumas modificações das ligações à superfície. Os espectros dos materiais tratados quimicamente têm picos menos intensos e com picos mais largos. Pode ser resultado apenas da distribuição e empacotamento dos materiais no porta amostras ou de estruturas que absorvem mais energia. Por exemplo, a absorção de energia na região 3200-3600 cm^{-1} , relativa a vibrações de distensão O-H associadas a pontes de hidrogénio, é significativamente menos intensa no tanino coagulado, embora esta fracção seja bastante rica em grupos fenólicos. Poderá, eventualmente, estar relacionado com a menor representatividade das ligações de hidrogénio entre os vários grupos álcool dos polifenóis, ao contrário do que acontece com as estruturas da celulose e da hemicelulose presentes nos outros materiais.

Tendo presente que os materiais são bastante complexos e como consequência os espectros resultantes são também de difícil interpretação, da análise global verifica-se a semelhança do gráfico do serrim e da casca de pinheiro. Algumas excepções são a intensidade de alguns picos,

nomeadamente a 1735 cm^{-1} , ou a largura das bandas. Como exemplo cita-se a banda larga a 1660 cm^{-1} , devido à maior complexidade da casca de pinheiro, onde as estruturas vizinhas influenciam a intensidade e sobreposição nestas regiões. Outro aspecto que diferencia os dois espectros é a amplitude da banda na região de 2950 cm^{-1} , parecendo mais larga e a menor número de onda no caso do serrim. Esta evidência demonstra que na casca de pinheiro as ligações insaturadas são mais representativas, pois nesta situação, a absorção de energia pela distensão da ligação C-H faz com que a banda desloque-se para números de onda mais elevados.

Na análise dos espectros identifica-se a absorção pela distensão da ligação dupla C=O (1650 e 1750 cm^{-1}) dos grupos cetona, aldeído e ésteres da lenhina e dos extractáveis. Também são evidentes os picos a 1610 e 1510 cm^{-1} resultado da absorção de energia por distensão das ligações duplas C=C, que dão origem ao teor aromático dos materiais, assim como a complexidade na região entre 1460 e 1370 cm^{-1} , resultado das vibrações da ligação C-H, e da região entre 1270 e 1240 cm^{-1} consequência da distensão assimétrica das ligações C-O. Este pico corresponde à absorção pelas ligações aril-éter estabelecidas entre os monómeros de álcoois aromáticos que constituem a lenhina, o *p*-hidrofenilpropano e o guacilpropano. Destaca-se também em ambos os materiais a banda larga entre 1170 e 1030 cm^{-1} , resultado da sobreposição de vários picos resultantes da absorção de energia pelas ligações C-O dos vários grupos alcoól, éter, ou carboxílico, com destaque para a absorção a 1160 cm^{-1} que corresponde ao distensão assimétrico O-C-O das ligações glicosídeas dos polissacarídeos. Por fim, verifica-se alguma complexidade nos espectros a 900 , 820 e entre 700 e 650 cm^{-1} , derivado da poli-substituição dos anéis aromáticos da lenhina.

A casca de pinheiro tratada apresenta um espectro de absorção na região do IV bastante semelhante ao serrim e à casca virgem, com a excepção do pico a 1735 cm^{-1} , evidenciando a redução das ligações éster características da resina destes materiais que foi extraída da casca pelo tratamento alcalino.

Relativamente ao extracto resultante do tratamento alcalino à casca de pinheiro, comparando na mesma gama de transmitância, verifica-se menor intensidade dos picos relativamente aos outros materiais, mas de forma geral, absorção a números de onda já mencionados. Há no entanto alguns aspectos que demarcam o respectivo espectro, nomeadamente a identificação de um pico a 1700 cm^{-1} , correspondente a distensão da ligação C=O do grupo carboxilo presente na resina, demonstrando o seu maior peso relativo neste material, e a mitigação da banda na região de 1160

cm^{-1} , evidenciando a quase eliminação da fracção dos polissacarídeos e da lenhina na fracção do extracto, estando de acordo com os resultados da termogravimetria. Quase eliminação uma vez que o processo de extracção resulta na remoção de uma pequena parcela de celulose e lenhina da casca de pinheiro, o que também pode ser identificado pelo pico a 1450 cm^{-1} correspondente ao radical metilo (metoxilo) característico da lenhina.

6.2.4 Aplicação de espectroscopia de fotoelectrões de raios X

A XPS permite obter a composição química à superfície até cerca de 1 nm de profundidade, avaliando-se a percentagem dos elementos presentes com excepção do hidrogénio. Isto porque os electrões de cada átomo são excitados por bombardeamento de raios X e são colectados pelo analisador com o sistema em vácuo, sendo identificados de acordo com a sua energia.

A interpretação dos resultados obtidos por XPS baseia-se na análise do espectro que revela picos correspondentes a energias de ligação dos electrões de cada elemento presente, picos esses que são analisados em maior profundidade na sua forma, podendo ser subdivididos em vários picos de diferentes energias resultantes das ligações específicas que esses átomos estabelecem. No decorrer do trabalho experimental fez-se a análise por XPS da casca de pinheiro, do serrim de pinheiro, da casca tratada com solução alcalina e do extracto alcalino, cujos espectros estão reproduzidos na Figura 6.4.

Análise sumária à superfície dos diferentes materiais identificou apenas picos relativos ao carbono, oxigénio e azoto, na proporção referida na Tabela 6.4. Excepcionalmente, na casca de pinheiro tratada foi identificado algum sódio provavelmente devido ao tratamento com hidróxido de sódio, assim como no extracto alcalino, onde houve a detecção de sódio e cloro uma vez que este material resulta da solubilização dos extractáveis da casca de pinheiro com solução de hidróxido de sódio e reprecipitação com ácido clorídrico. O azoto presente nos materiais estudados representa uma percentagem bastante reduzida.

Os resultados obtidos estão coerentes com os reportados por vários autores, em concreto para a casca de árvores e para a madeira de pinheiro (Shchukarev *et al.*, 2002; Liu e Rials, 1998). Em linha com o obtido na análise elementar, salvaguardando as diferenças dos métodos, a razão O/C é menor na casca de pinheiro. Esta situação é indicadora do maior teor de lenhina neste material

quando comparado com o serrim, uma vez que os materiais mais ricos em lenhina têm menor O/C (Sinn *et al.*, 2001). Outro aspecto a realçar é o aumento da razão O/C após procedimentos de extracção, o que foi igualmente apontado por Liu *et al.* (1998), sugerindo que a extracção de compostos hidrofóbicos faz aumentar a razão O/C, expondo mais espécies oxigenadas à superfície.

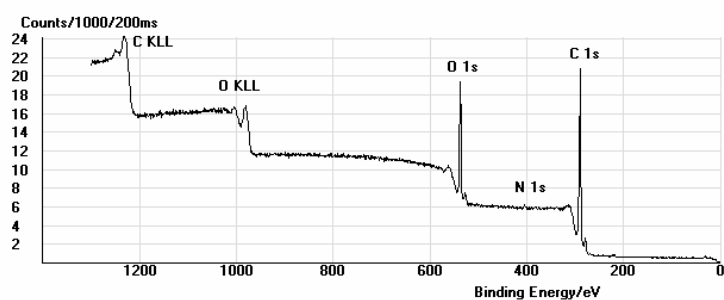
Tabela 6.4 Análise sumária da composição à superfície obtida por XPS

	C (%)	N (%)	O (%)	O/C ¹
Casca de pinheiro	82,18	0,62	17,21	0,21
Casca de pinheiro tratada	73,92	0,92	25,16	0,34
Serrim de pinheiro	76,63	0,88	22,48	0,29
Extracto alcalino	75,87	0,42	23,71	0,31

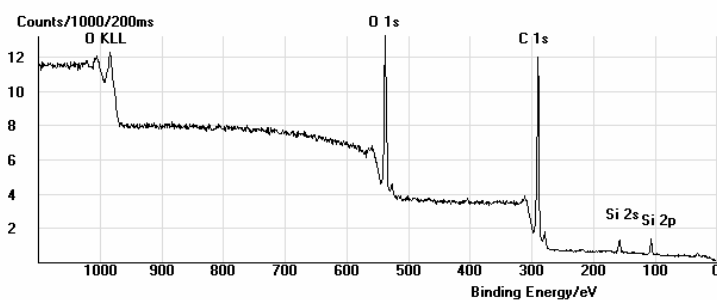
¹ Fracção atómica

A desconvolução dos picos de carbono, oxigénio e azoto do espectro resulta num fraccionamento dos picos em pesos relativos de cada tipo de ligação. O procedimento seguido na desconvolução dos picos teve por base a definição das energias para cada classe em linha com a informação apresentada na Introdução (ponto 3.4.1). Na Figura 6.5 está representada a desconvolução do pico do carbono, do oxigénio e do azoto obtidos na casca de pinheiro. Para os restantes materiais esta informação encontra-se no Anexo B, assim como o cálculo das percentagens das ligações identificadas.

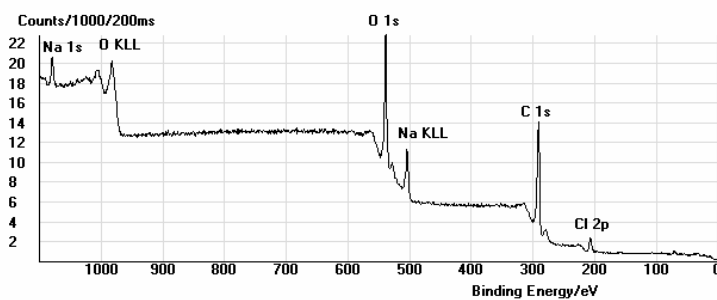
Nas tabelas 6.5 e 6.6 encontra-se a informação relativa à proporção de cada tipo de ligação do carbono e do oxigénio, uma vez que para o azoto apenas foi identificado um pico a cerca de 400 eV. Este resultado é característico das ligações do grupo amina ao carbono, dos diferentes aminoácidos presentes nos materiais vegetais, com origem no material celular resultante do crescimento das árvores.



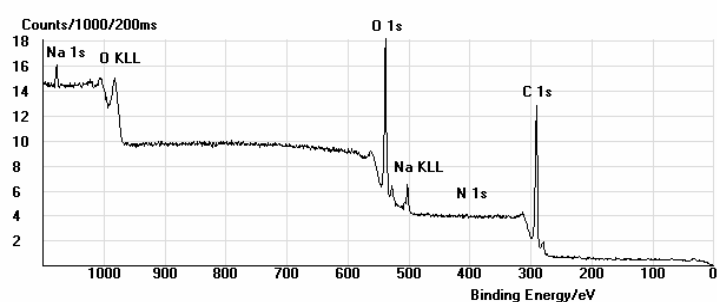
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.4 Espectros de XPS de (a) casca de pinheiro, (b) serrim de pinheiro, (c) extracto alcalino e (d) casca tratada.

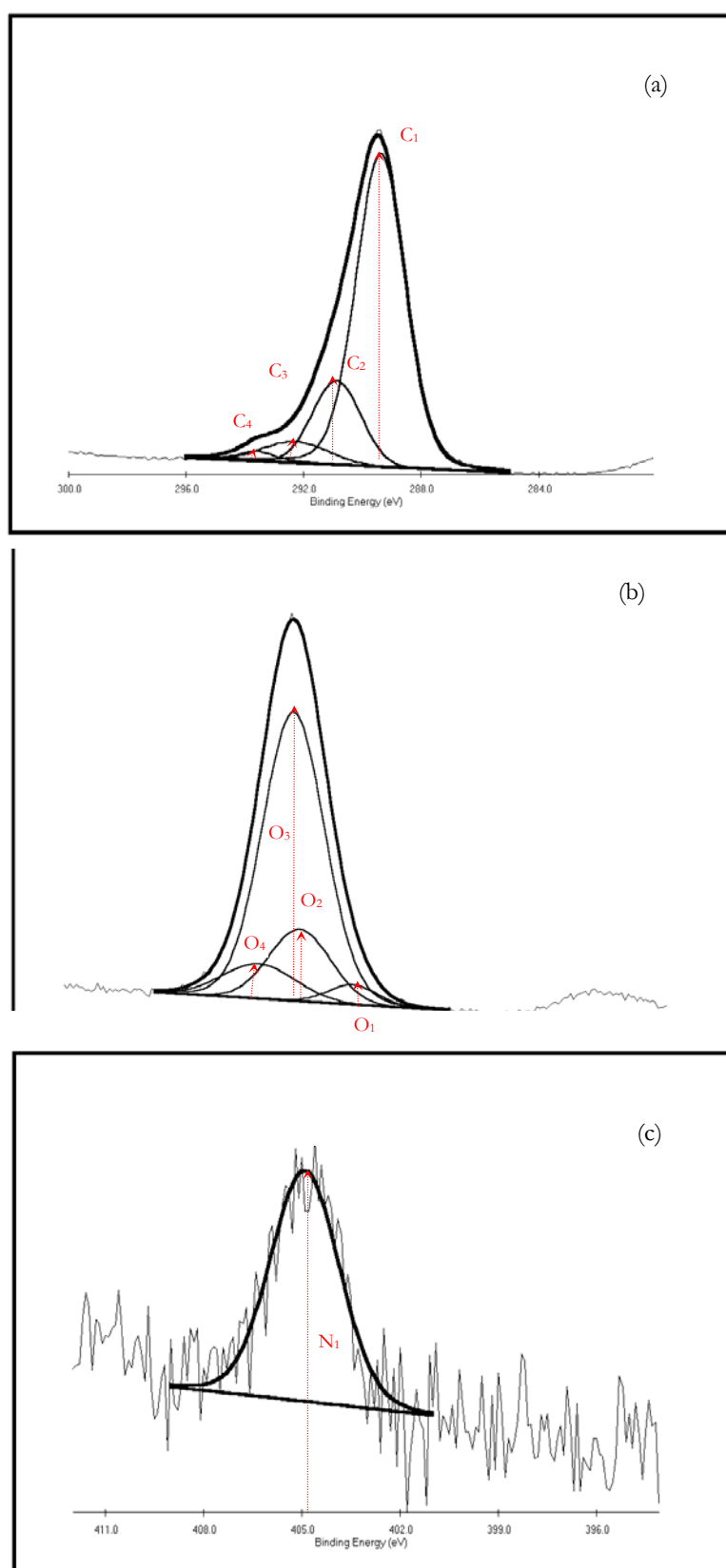


Figura 6.5 Desconvolução do pico (a) C1s acrescidos da energia de electrização da superfície de 4.37 eV, (b) O e (c) N.

Os resultados relativos ao oxigénio e ao carbono podem ser cruzados uma vez que C_2 pode relacionar-se com O_3 , ambas referindo-se a ligações do grupo álcool ao átomo de carbono, C_3 com O_1 , devido às ligações do grupo carbonilo, e C_4 com O_4 , uma vez que ambas dizem respeito às ligações do grupo carboxilo.

Tabela 6.5 Percentagem do tipo de ligação estabelecida pelo átomo de carbono nas estruturas à superfície dos materiais, obtida pela desconvolução do pico do espectro de XPS

	$C_{(alif, arom)}$ $C_1/285,0$ eV	$C_{(-OH)}$ $C_2/286,2$ eV	$C_{(=O, O-C-O)}$ $C_3/287,9$ eV	$C_{(-OOH)}$ $C_4/289,2$ eV
Casca de pinheiro	73,3	18,0	6,3	2,3
Serrim de pinheiro	63,8	30,7	3,7	1,8
Casca de pinheiro tratada	26,0	65,2	6,9	1,9
Extracto alcalino	30,3	57,3	5,0	7,4

Tabela 6.6 Percentagem do tipo de ligação estabelecida pelo átomo de oxigénio nas estruturas à superfície dos materiais, obtida pela desconvolução do pico do espectro de XPS

	$O_{(=C)}$ $O_1/531,1$ eV	$O_{(O=C-OR)}$ $O_2/532,6$ eV	$O_{(HO-C)}$ $O_3/533,0$ eV	$O_{(COOH)}$ $O_4/534,0$ eV
Casca de pinheiro	3,7	16,8	69,9	9,6
Serrim de pinheiro	6,3	14,3	72,1	7,3
Casca de pinheiro tratada	3,9	n.i. ¹	96,1	n.i.
Extracto alcalino	3,1	6,7	48,2	42,0

¹ n.i. - não identificado.

Os resultados obtidos da análise por XPS da casca de pinheiro são equivalentes aos reportados por Shchukarev *et al.* (2002) para a casca de faia preta.

A casca de pinheiro é o material com maior teor de carbono e maior peso relativo da fracção aromática e alifática, uma vez que é neste material que a classe de ligações C_1 é mais representativa. Comparando com o serrim de pinheiro, verifica-se que a casca tem maior percentagem de C_1 e menor percentagem de C_2 o que indica que tem maior teor em lenhina e extractáveis e menor teor de holocelulose. Evidencia-se ainda o seu maior teor em extractáveis pelos valores superiores de C_3 e C_4 . Uma conclusão semelhante pode ser retirada pelos dados da desconvolução do pico de oxigénio, com O_3 a ser mais representativo no serrim de pinheiro.

A casca tratada e o serrim têm uma fracção de C_4 muito próxima, evidenciando que a extracção alcalina promoveu a remoção dos extractáveis, taninos e outros compostos de carácter ácido da casca de pinheiro. Mais uma vez pode-se concluir que o tratamento alcalino à casca de pinheiro deve ter alterado as estruturas da superfície uma vez que o teor de C_1 e C_2 são diferentes do esperado, a primeira demasiado baixa e a segunda surpreendentemente alta, isto se compararmos com o serrim de pinheiro.

O extracto alcalino apresenta evidências relativamente à representatividade das ligações entre carbono e o grupo hidroxilo, C_2 e O_3 , não relacionadas com os polissacarídeos mas com o aumento relativo da fracção de grupos fenólicos dos taninos condensados e hidrolisáveis, dos estilbenos, do lignano e terpenóides. Outro aspecto bastante interessante é a percentagem elevada de C_4 e O_4 detectada devido à sua composição em terpenóides bem como o seu teor em gorduras e ceras e ainda de suberina, estes últimos possuindo ligações éster também indicadas por C_3 e O_2 . Por esta razão é esperado que, dos vários materiais, o extracto alcalino tenha o carácter ácido mais acentuado.

A extracção com solução alcalina provocou uma alteração evidente na casca de pinheiro, aumentando no material resultante a classe C_2 e O_3 , pelo aumento relativo das ligações do grupo hidroxilo. Também Liu *et al.* (1998) verificaram esta alteração da estrutura superficial, com o aumento do peso relativo dos grupos álcool da celulose e da lenhina após a extracção, bem como da diminuição das ligações duplas do oxigénio associadas ao grupo carboxilo, O_2 e O_4 . Este aspecto, juntamente com a diminuição de C_4 , aumento de C_3 e aumento da razão atómica O/C, sugere a diminuição do carácter ácido da casca tratada. A mesma conclusão pode ser ponderada pela interpretação da Figura 6.6 e dos resultados da Tabela 6.7. Nesta tabela não são apresentados os resultados relativos à determinação da acidez da casca de pinheiro, casca tratada e extracto alcalino, uma vez que, pelo método proposto de adição de NaOH, há uma coloração profunda da solução, sendo muito difícil distinguir o ponto final da titulação.

A Figura 6.6 representa a tentativa de determinação do pH de carga nula. De acordo com Rodríguez-Reinoso (1998), as superfícies têm diferentes quantidades de grupos com oxigénio tendo consequentemente centros activos superficiais carregados negativamente e positivamente, dependendo do pH, sendo iguais no valor de pH considerado o ponto de carga nula. As superfícies onde predominam as cargas negativas consideram-se ácidas, enquanto as predominantemente positivas são superfícies básicas.

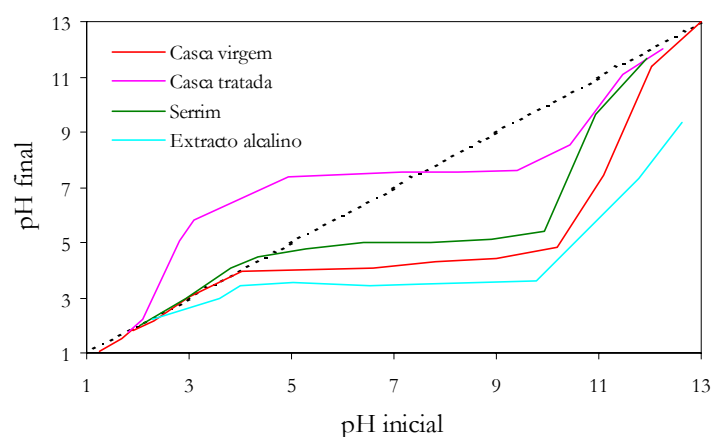


Figura 6.6 Determinação da carga superficial de vários materiais pelo método de variação do pH.

Tabela 6.7 Valores determinados para a acidez e basicidade dos materiais em estudo

	Acidez (meq/g)	Basicidade (meq/g)
Casca de pinheiro	n.d. ¹	0.08
Casca de pinheiro tratada	n.d.	1.1
Serrim de pinheiro	0.15	0.20
Extracto alcalino	n.d.	0.02

¹ não determinado

A casca de pinheiro virgem é um material que em toda a gama de pH estudada apresenta características ácidas, mantendo a carga à superfície negativa, mas após o tratamento alcalino, a casca tratada sugere um comportamento anfotérico: a valores de pH inferiores a 7,5 tem um carácter básico e para valores superiores um carácter ácido. Na casca de pinheiro tratada pode então falar-se do pH de carga nula de 7,5. Abaixo deste valor predominam cargas positivas, enquanto a valores superiores são mais significativas as cargas negativas. Este resultado está de acordo com as conclusões de Liu *et al* (1998) que verificaram que a extracção induz o aumento da polaridade da superfície e, conseqüentemente, a energia total da superfície. Como consequência será de esperar menor hidrofobicidade deste material.

6.3 CONCLUSÃO

A caracterização da casca de pinheiro permitiu verificar que é um material bastante heterogéneo com área superficial específica muito reduzida. Do ponto de vista químico tem maior percentagem de lenhina e extractáveis e menor percentagem de polissacarídeos do que o serrim de pinheiro, resultando em menor percentagem de voláteis e maior de carbono fixo e cinzas. A estrutura aromática condensada dos extractáveis, entre os quais os taninos, insinua um comportamento térmico semelhante ao da lenhina.

No que respeita à composição superficial dos materiais destaca-se que:

1. A casca de pinheiro tem maior teor de carbono e maior aromaticidade do que a serrim de pinheiro, a casca tratada e o extracto alcalino, assim como menor percentagem de grupos hidroxilo, comportando-se como um material ácido;
2. No serrim de pinheiro, a sua maior percentagem de celulose resulta na identificação de percentagem maior de grupos hidroxilo, razão pela qual é um material com menor acidez relativamente à casca de pinheiro;
3. O extracto alcalino, de cor bastante escura devido à presença dos taninos, é o material mais ácido, com elevado teor aromático e com maior percentagem de grupos carboxilos à superfície; e
4. A casca tratada apresenta a maior percentagem de grupos hidroxilo à superfície e também maior razão O/C, sendo de esperar que seja este material o que exiba menor hidrofobicidade. Dos materiais estudados é o que tem maior carácter básico.

7. ESTUDOS DE SORÇÃO

A sorção do soluto pela fase sólida depende de vários factores destacando-se as características do sorvente e do soluto, da química da solução e da temperatura. Ao longo deste capítulo apresentam-se os resultados experimentais dos ensaios laboratoriais desenvolvidos com o objectivo de perceber a extensão da influência destes factores na sorção de PCP. No sistema com casca de pinheiro, avaliou-se o efeito do pH, da granulometria e da temperatura, bem como das propriedades químicas dos sorventes através da aplicação de diferentes materiais entre eles a casca de pinheiro, o serrim de pinheiro, a casca de pinheiro tratada e o carvão activado.

O carácter químico e a força iónica (μ) da solução aquosa são parâmetros importantes no comportamento do PCP uma vez que este é um composto hidrofóbico ionizável. A valores de pH abaixo do pK_a , o PCP encontrar-se-á predominantemente na forma molecular e a valores superiores sob a forma iónica. Em fenómenos de sorção esta situação é bastante relevante pois determina a sua distribuição entre a fase sólida e a fase aquosa. Porém, o efeito da força iónica só é manifesto a valores de pH superiores a 7 (Westall *et al.*, 1985). Lee *et al.* (1990), ao estudarem a sorção de PCP em solos, concluíram que quando o pH é inferior a 3, o coeficiente do sorção obtido pela regressão linear dos dados, K , aumentava apenas de 1,3 para aumentos de μ de 1000 vezes. Mas para valores de pH superiores a 7, o coeficiente de sorção aumentava com um factor de 6 para variações de μ de 140 vezes. Pelo exposto e tendo em consideração que todos os ensaios foram realizados a pH igual ou inferior a 7, o presente trabalho recai, destas duas propriedades, apenas na avaliação do efeito do pH no sistema de sorção PCP-casca de pinheiro.

Escolheram-se três regiões de pH para avaliação da sorção. Definiram-se ensaios a pH 2, para estudar o processo de sorção do PCP molecular e a pH 7 para avaliar a sorção de PCP iónico na casca de pinheiro. A manutenção de pH 7 na solução aquosa permitiu manter o anião pentaclorofenolato em solução sem induzir alterações químicas à superfície da casca de pinheiro. Entre estes valores, estudou-se o comportamento do sistema a pH 4,6, na região do pK_a onde ϕ_n (fracção da forma neutra do PCP) é 0,5.

7.1 CINÉTICA DA SORÇÃO

A avaliação da velocidade do processo é fundamental para tentar compreender qual o, ou os, mecanismos que intervêm na retenção do PCP pelo material sólido é também importante para definir o tempo para que o sistema atinja o equilíbrio, isto é, o momento a partir da qual a concentração do soluto se mantém inalterada. Assim desenvolveram-se vários ensaios no sentido de ajuizar a influência dos factores que afectam a velocidade de sorção do PCP.

Foram testados os vários modelos de cinética definidos na Introdução, nomeadamente o de 1ª ordem,

$$-\ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = k_e t \quad \text{Equação 2.14}$$

o de 2ª ordem,

$$q = q_e \frac{k_e q_e t}{1 + k_e q_e t} \quad \text{Equação 2.16}$$

o modelo de difusão no filme exterior que rodeia a partícula,

$$-\ln\left(1 - \frac{m_{\text{sorvente}}}{C_0 V_{\text{solução}}} q\right) = \frac{3m_{\text{sorvente}}}{R \rho_P V_{\text{solução}}} k_L t \quad \text{Equação 2.19}$$

e o modelo de difusão intraparticular,

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad \text{Equação 2.20}$$

7.1.1 Efeito do pH

Os ensaios cinéticos foram feitos mantendo a solução no pH desejado e a mesma relação massa de soluto:massa de sorvente em soluções de 500 mL, com a concentração inicial de PCP de 1 mg/L.

A título de exemplo, representam-se nos gráficos da Figura 7.1 os modelos teóricos e os resultados experimentais obtidos nos ensaios de sorção de PCP em casca de pinheiro a pH 2. Na Tabela 7.1 estão representados os parâmetros obtidos para cada modelo, assim como os coeficientes de correlação que dão a informação da conexão entre os dados experimentais e os obtidos pela respectiva equação matemática nas diferentes regiões de pH em estudo. Estão representados os valores dos parâmetros obtidos para todos os modelos, mesmo para os de pior ajuste, para que seja possível estabelecer a respectiva comparação. Uma nota para dizer que o modelo intraparticular foi aplicado para tempos curtos de ensaio, utilizando a relação linear representada pela Equação 2.21:

$$q = q_e \frac{6D^{1/2}}{\pi^{1/2}R} t^{1/2} \quad \text{Equação 2.21}$$

Os resultados experimentais ajustam-se bem ao modelo de 2ª ordem, com o coeficiente de correlação obtido pelo ajuste linear a ser bastante superior ao resultante do ajuste não linear. Contudo esta situação resulta do facto de no ajuste linear a correlação dar mais peso aos pontos relativos aos tempos de ensaio mais longos, onde o sistema já se encontra praticamente em equilíbrio e não à fase inicial, onde de facto ocorre a cinética do processo.

Pode apreciar-se na Figura 7.1 que o modelo de 2ª ordem com o ajuste não linear é o que melhor descreve os pontos experimentais na região inicial. O desvio padrão dos ajustes, linear e não linear, a pH 2 são, respectivamente 0,023 e 0,004, demonstrando que o modelo não linearizado tem menores desvios aos resultados obtidos experimentalmente. Por esta razão este modelo foi aplicado em todas as condições estudadas e apresentadas posteriormente. A aplicação deste modelo aos pontos experimentais obtidos em ensaios de diferentes valores de pH está ilustrada na Figura 7.2.

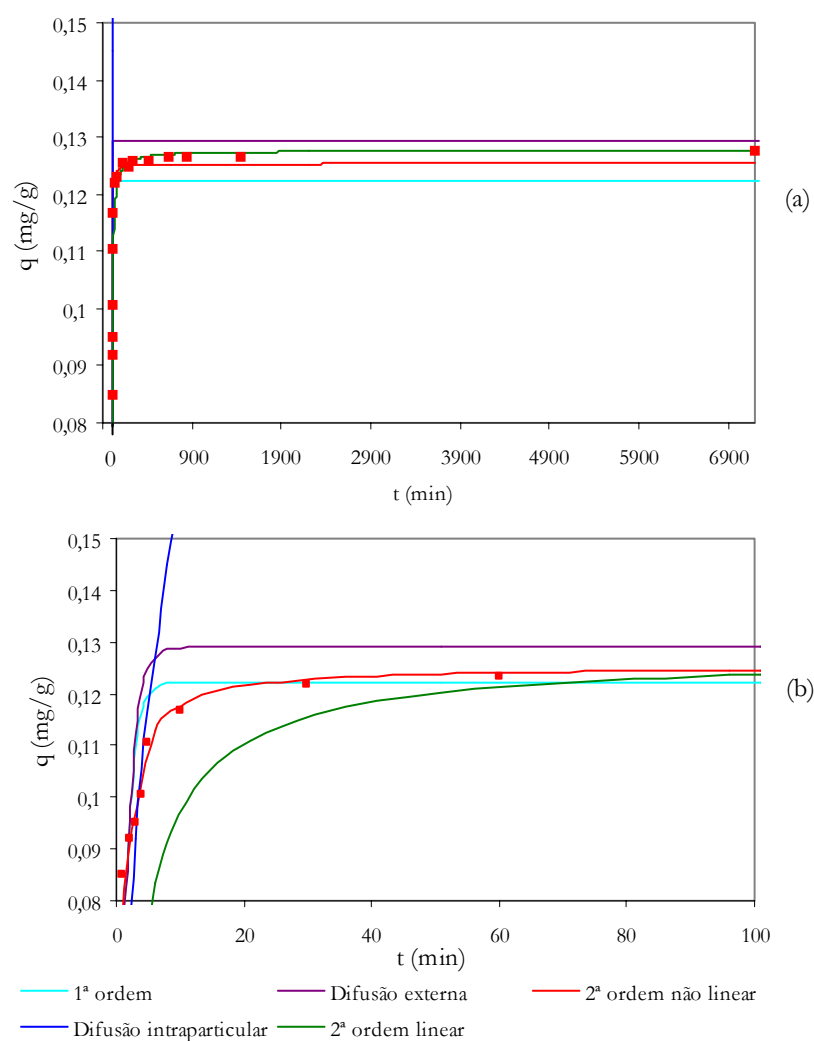


Figura 7.1 Representação dos modelos de cinética e dos pontos experimentais de sorção de PCP em casca de pinheiro a pH 2, com $C_0 = 1 \text{ mg/L}$, $m_{\text{sorvente}} = 5 \text{ g}$ e $V_{\text{solução}} = 0,5 \text{ L}$: (a) período total do ensaio e (b) pormenor do período inicial do ensaio.

Tabela 7.1 Parâmetros obtidos para os diferentes modelos ajustados aos resultados experimentais a diferentes pH da solução.

Modelo	Parâmetro	pH		
		2	4.6	7
1ª ordem	k (min^{-1})	0,757	0,167	0,073
	q_e (mg/g)	0,122	0,082	0,052
	r^2	0,610	0,939	0,691
2ª ordem – forma linear	k (g/(mg.min))	2,48	5,28	0,142
	q_e (mg/g)	0,128	0,110	0,069
	r^2	1	1	0,9955
2ª ordem - forma não linear	k (g/(mg.min))	12,20	14,25	1,36
	q_e (mg/g)	0,125	0,109	0,056
	r^2	0,915	0,973	0,781
Difusão interna ¹	D (cm^2/s)	$3,9 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-10}$
	r^2	0,9383	0,9158	0,961
Difusão externa ²	k_f (cm/s)	0,015	0,010	- ³
	r^2	0,608	0,884	0,832

¹ O modelo foi aplicado aos dados experimentais obtidos entre 0 e 5 minutos;

² O modelo foi aplicado aos dados experimentais obtidos entre 0 e 5 minutos;

³ Parâmetro negativo.

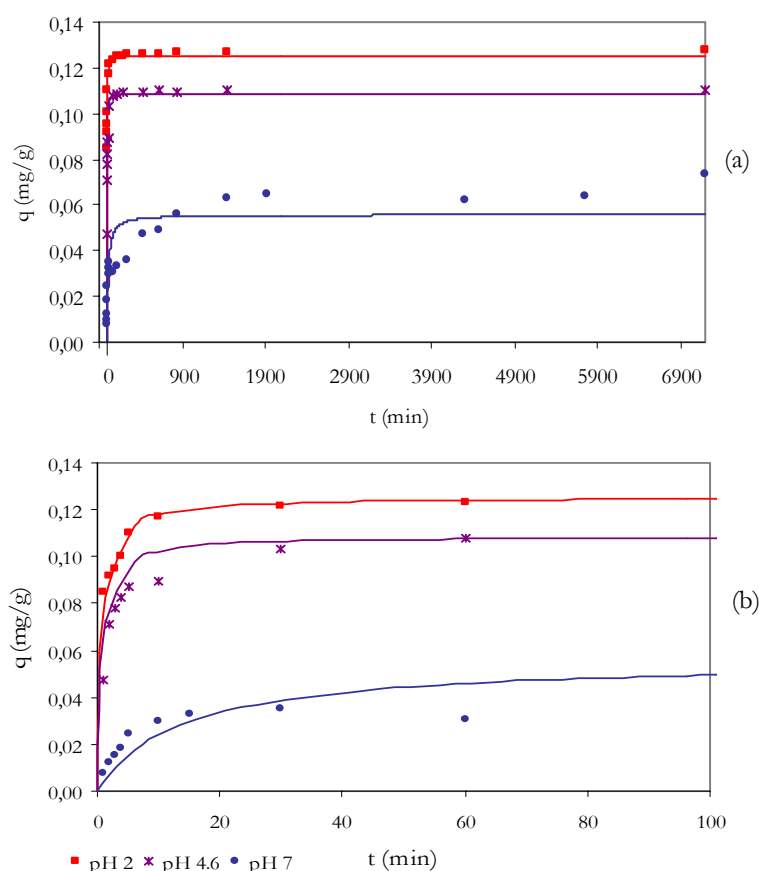


Figura 7.2 Influência do pH na sorção de PCP na casca de pinheiro: (a) na gama total do tempo; (b) no período inicial do ensaio ($C_o=1$ mg/L, $m_{\text{casca}}=5$ g, $V_{\text{solução}}=0,5$ L).

É possível verificar na Figura 7.2 que o aumento do pH sugere um afastamento da curva teórica da cinética de 2ª ordem, com maior evidência a pH 7. Este facto, associado aos coeficientes de correlação obtidos para o ajuste do modelo de difusão intraparticular na fase inicial dos ensaios, Figura 7.3, sugere que os mecanismos envolvidos na sorção da molécula de PCP ou do anião pentaclorofenolato sejam diferentes.

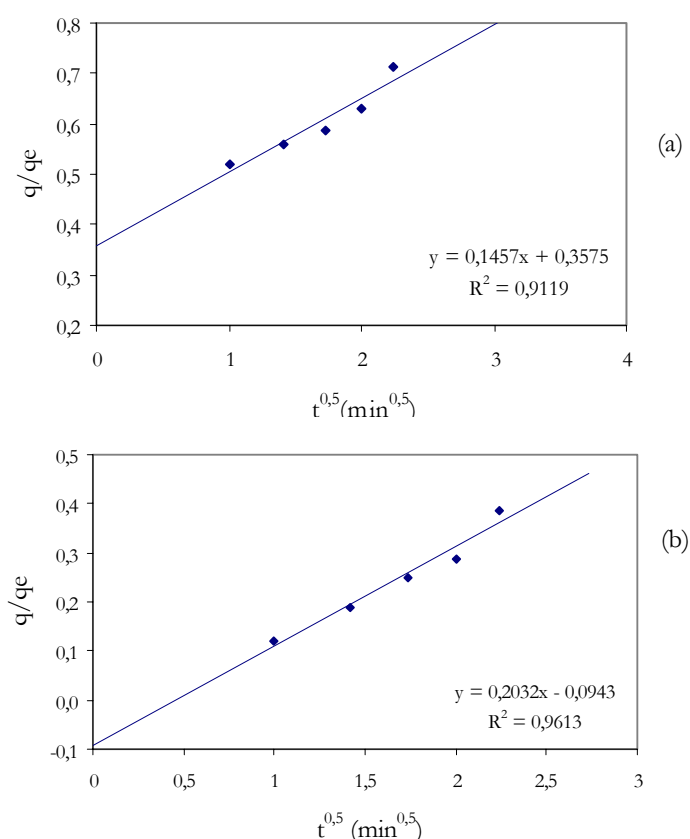


Figura 7.3 Ajuste linear do modelo de difusão intraparticular aos dados da sorção de PCP na casca de pinheiro a (a) pH 2 e (b) pH 7.

Embora o coeficiente de correlação seja indicador de uma dependência linear entre a fracção sorvida com a raiz quadrada do tempo neste período, a pH 2 não são verificadas duas condições importantes na definição do modelo, os pontos não correspondem a $q/q_e < 0.3$ e a recta não passa na origem. Este último ponto reflecte que, embora a difusão no interior dos poros possa estar envolvida no mecanismo global de sorção, não é o passo limitante do processo (Namasivayama e Kavitha, 2003). Já os dados experimentais obtidos a pH 7 na fase inicial do ensaio indicam um ajuste com coeficiente de correlação satisfatório e a ordenada na origem bastante próxima de

zero. Li e SenGupta (2000) consideraram que o mecanismo de difusão intraparticular era predominante em sistemas de sorção de pentaclorofenolato em resinas de permuta iônica macroporosas e que o fenómeno era acompanhado pela dessorção de uma quantidade equivalente do ião a permutar, nomeadamente do ião cloreto.

Contudo, Viraraghavan e Slough (1999), ao avaliarem a sorção de PCP num material composto por turfa e bentonite, obtiveram evidências de que em toda a gama de pH o processo era bastante rápido e que a difusão intraparticular não seria o passo limitante porque a representação de q vs $t^{1/2}$ não correspondia a um segmento de recta. Os mesmos autores indicam que o facto de a intercepção do eixo das ordenadas do mesmo gráfico ser um valor superior a zero é um indicador de um processo rápido de sorção nos macroporos. Weber Jr *et al.* (1991) define mesmo que a adsorção física é um processo bastante rápido com o equilíbrio local a ser atingido em segundos.

Zheng *et al.* (2004), ao estudarem a sorção de PCP a pH 6.2 em quitosana tipo floco, indicaram que ambos os modelos de 1ª ordem e o de 2ª ordem ajustavam-se bem aos seus pontos experimentais, enquanto Özacar e Şengil (2005) mostraram que o modelo de 2ª ordem representava melhor os dados experimentais de sorção de corantes em serrim de pinheiro.

Globalmente pode dizer-se que o modelo de 2ª ordem representa de forma mais adequada o sistema de sorção de PCP molecular que o PCP aniónico, com sorção rápida nos macroporos da casca de pinheiro. De acordo com Özacar e Şengil (2005) e Allen *et al.* (2005) o ajuste dos dados ao modelo de 2ª ordem sugere que o passo limitante da cinética do processo possa ser a quimissorção, especificamente uma reacção química de 2ª ordem, onde o soluto e os grupos funcionais da superfície da casca de pinheiro partilham electrões. A sorção física e a sorção química em certas circunstâncias podem ser indiferenciadas e podem mesmo ocorrer em paralelo, especialmente quando as ligações se estabelecem entre átomos de carácter semelhante (Allen *et al.*, 2005). O aumento bastante acentuado da concentração de soluto no sorvente durante a fase inicial do processo considera-se ser indicativa de um passo inicial rápido de transferência de massa no filme externo da partícula. O formato da curva da variação da sorção com o tempo sugere que podem ocorrer três mecanismos em fases consequentes, o primeiro que se relaciona com a transferência de massa no filme exterior da partícula, o segundo onde ocorre a reacção, seguido de uma fase de difusão com a sorção a diminuir significativamente a velocidade. É necessário ter em consideração que este modelo não valoriza apenas um mecanismo responsável pela sorção e que a superfície deste material é bastante heterogénea para ser apresentado um

modelo mais específico que defina a evolução na gama total dos ensaios da sorção de PCP. Por este motivo vamos considerar válida a modelização dos diferentes resultados experimentais por uma cinética de 2ª ordem. Os respectivos parâmetros estão indicados na Tabela 7.2, incluindo a velocidade inicial da sorção, b .

Tabela 7.2 Parâmetros do modelo de cinética de 2ª ordem em casca de pinheiro a diferentes valores de pH.

pH	k (g/(mg.min))	q_e (mg/g)	b (mg/(g.min))
2,0	$12,2 \pm 1,4$	$0,125 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,02$
4,6	$14,3 \pm 0,9$	$0,107 \pm 0,001$	$0,17 \pm 0,01$
7,0	$1,4 \pm 0,5$	$0,056 \pm 0,003$	$0,0042 \pm 0,0016$

A análise da eficiência da sorção do PCP pela casca de pinheiro a diferentes valores de pH é melhor visualizada na Figura 7.4.

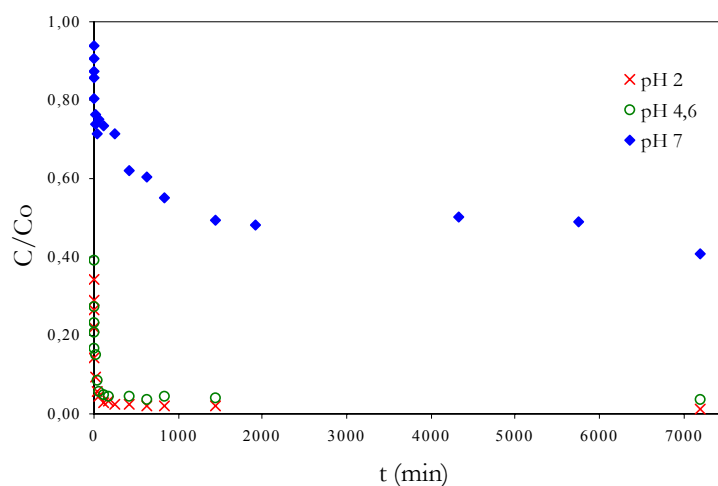


Figura 7.4 Variação da concentração de PCP na fase aquosa com o tempo a diferentes valores de pH ($C_0=1$ mg/L, $m_{\text{casca}}=5$ g, $V_{\text{solução}}=0,5$ L).

Verifica-se que o pH influencia o tempo e a extensão da sorção de PCP pela casca de pinheiro. A pH 2, aos 10 minutos de ensaio, a remoção de PCP era de 90% da concentração inicial, aumentando até 99% a cerca de 600 minutos, sem variações posteriores. A pH 4,6 observou-se um tendência similar, com valores ligeiramente inferiores para a sorção, com 90% de remoção de

PCP da solução aos 30 minutos, aumentando até 96% aos 600 minutos. Por outro lado, a pH 7, foram necessários 1440 minutos para ser atingida 50% de remoção de PCP, com um patamar a partir deste valor. Embora nesta situação no final do ensaio de 5 dias a remoção apresente um valor superior, foi considerado que podiam estar envolvidos outros mecanismos distintos da sorção que influenciassem a diminuição do PCP em solução.

O tempo de equilíbrio é dado como o intervalo de tempo no qual o sistema atinge o equilíbrio, isto é, a concentração dos reagentes deixa de variar com o tempo, considerando que na fase consequente essa variação é inferior a 5% (Viraraghavan e Slough, 1999). Assim, foi considerado que o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio é de 24 horas, 1440 minutos. O mesmo período foi definido por vários autores que estudam a sorção de PCP em diferentes materiais, como por exemplo, Jianlong *et al.* (2000) ou Chen *et al.* (2004), os primeiros a avaliarem biomassa como sorvente e os segundos sedimentos. Estudos que envolveram a aplicação de casca de pinheiro em sorção de compostos orgânicos indicaram que o equilíbrio é atingido num período inferior a duas horas (Chiu *et al.*, 2003; Haussard *et al.*, 2003; Ratola *et al.*, 2003).

A afinidade da superfície da casca de pinheiro pela molécula de PCP é maior relativamente ao ião pentaclorofenolato, o que pode ser confirmado pelo valor obtido para h , a velocidade inicial da sorção, que é bastante semelhante para as situações onde predomina o PCP molecular relativamente ao anião PCPO⁻ e para q_e , valor superior de PCP molecular sorvido no equilíbrio. Esta rápida sorção inicial foi igualmente referida por Viraraghavan e Tanjore (1994), Tanjore e Viraraghavan (1997), Viraraghavan e Slough (1999), Edgehill e Lu (1998), Jacobsen *et al.* (1996), que estudaram a sorção de PCP em materiais como a turfa, misturas de turfa com bentonite, casca de pinheiro carbonizada e em biomassa suspensa, respectivamente.

Um aspecto bastante interessante registado pelos dados experimentais é que a pH 4,6 o equilíbrio e a extensão da sorção são muito próximos dos atingidos a pH 2, embora fosse de esperar valores intermédios porque a fracção de PCP molecular é de 0,5. Tal pode dever-se ao facto de as duas espécies em solução estarem em equilíbrio e a sorção rápida da molécula de PCP induzir o equilíbrio a deslocar-se no sentido da formação de mais PCP molecular, até que seja estabelecido um equilíbrio termodinâmico entre as duas espécies. Peuravuori *et al.* (2002) estudaram a sorção de PCP em matéria húmica de lagos a pH 3, 5,5 e 7, obtendo um comportamento semelhante referindo igualmente a teoria de equilíbrio como causa da tendência semelhante da sorção do PCP a pH 3 e a pH 5,5. Mas estes resultados estão também directamente relacionados com o

efeito do pH na solubilidade e no K_{ow} do PCP que não varia para valores de pH inferiores ao seu pK_a (Wightman and Fein, 1999). Daí que entre pH 2 e 4,6 os resultados sejam relativamente próximos. A pH 7, o aumento da sua solubilidade e a diminuição do K_{ow} , diminuem a hidrofobicidade do PCP e, conseqüentemente, a sua tendência de sorção na casca de pinheiro.

7.1.2 Efeito do tamanho da partícula

A casca de pinheiro é um material com área superficial específica muito baixa, $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$, esperando-se que o processo de sorção seja rápido e que a extensão aumente com a diminuição da granulometria dos sólidos, uma vez que nesta situação a área superficial aumenta.

Os ensaios feitos a pH 2 para avaliar o efeito da granulometria da casca de pinheiro estão representados na Figura 7.5. Os resultados experimentais são descritos por um modelo da cinética de 2ª, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 7.3. Estes parâmetros indicam que embora a constante cinética seja da mesma ordem de grandeza, a quantidade de soluto retida pelo sorvente no equilíbrio é bastante superior para a granulometria mais baixa, $0,125$ contra $0,07 \text{ mg/g}$ na granulometria maior, o que se enquadra nas nossas expectativas.

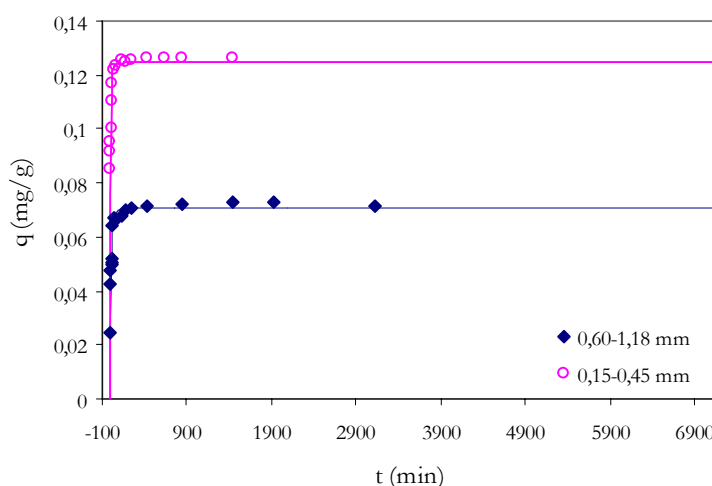


Figura 7.5 Influência do tamanho da partícula na sorção de PCP na casca de pinheiro ($C_o=1 \text{ mg/L}$, $m_{\text{casca}}=5 \text{ g}$, $V_{\text{solução}}=0,5 \text{ L}$).

Tabela 7.3 Parâmetros do modelo cinético de 2ª ordem em casca de pinheiro a diferentes granulometrias.

Granulometria	k (g/(mg.min))	q_e (mg/g)	b (mg/(g.min))
0,60-1,18 mm	$8,08 \pm 0,08$	$0,0700 \pm 0,0009$	$0,041 \pm 0,027$
0,15-0,425 mm	$12,2 \pm 1,4$	$0,125 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,02$

No entanto, a análise da Figura 7.6 permite verificar que a sorção é regida por um processo de superfície, uma vez que a variação da concentração ao longo do tempo normalizada pelo diâmetro das partículas resulta na sobreposição das respectivas curvas (Weber Jr, 1972).

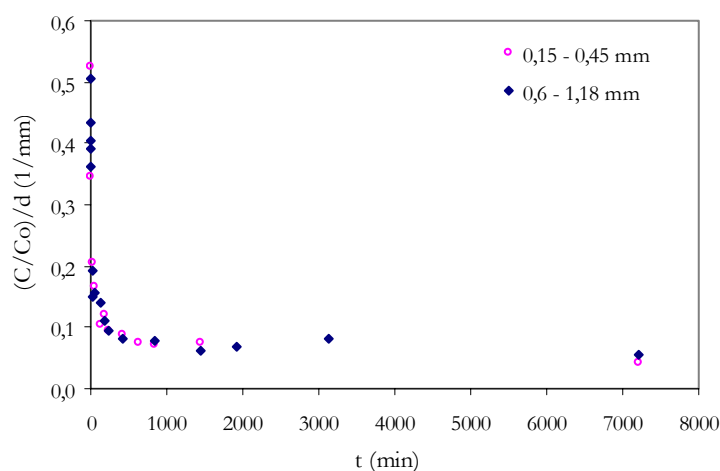


Figura 7.6 Comparação da variação da concentração de PCP na casca de diferentes granulometrias com o tempo, normalizada pelo diâmetro das partículas.

A velocidade de sorção inicial, b , diminui com o aumento da granulometria porque à menor área superficial está associado menor número de centros activos e consequente a maior competição, o que se reflecte na diminuição da velocidade do processo. Também Özacar e Şengil (2005) verificaram que b diminui com o aumento da granulometria durante a sorção de corantes em serrim de pinheiro.

7.1.3 Efeito da concentração inicial de PCP

Com o objectivo de estudar o efeito da concentração inicial no comportamento da cinética do processo de sorção, fizeram-se ensaios com 0,5 g de casca de pinheiro em soluções de 500 mL

com concentração crescente de PCP, 0,1, 1 e 10 mg/L, a pH 2. Este aspecto reveste-se de grande importância, porque em ensaios de equilíbrio é necessário garantir que o tempo de ensaio é suficiente para estabilizar o sistema, independentemente da sua concentração inicial ou quantidade de sorvente. A Figura 7.7 mostra os respectivos resultados experimentais ajustados ao modelo de 2ª ordem e na Tabela 7.4 apresentam-se os parâmetros do modelo.

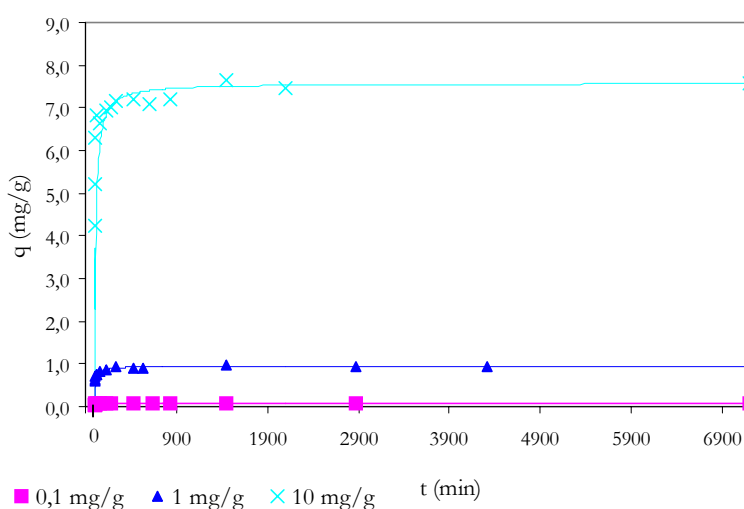


Figura 7.7 Influência da concentração inicial de PCP no processo de sorção ($m_{\text{casca}} = 5\text{g}$, $V_{\text{solução}} = 0,5\text{ L}$, $\text{pH} = 4,6$).

Tabela 7.4 Parâmetros do modelo de cinética de 2ª ordem em casca de pinheiro a diferente concentração inicial de PCP.

C_0 (mg/L)	k (g/(mg.min))	q_e (mg/g)	b (mg/(g.min))
0,10	$2,8 \pm 0,2$	$0,084 \pm 0,001$	$0,020 \pm 0,002$
1,00	$1,4 \pm 0,5$	$0,88 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,4$
10,00	$0,15 \pm 0,03$	$7,1 \pm 0,1$	$7,6 \pm 1,5$

A capacidade de sorção no equilíbrio, q_e , e a velocidade inicial de sorção, b , aumentam com a concentração inicial de PCP, enquanto a constante cinética, k , diminui. A mesma tendência foi encontrada por Allen *et al.* (2005) e Özacar e Şengil (2005). O parâmetro b deve aumentar com o aumento da concentração inicial devido ao aumento da força que impulsiona a sorção, a diferença de quantidade de soluto entre a fase aquosa e a fase sólida, permitindo que as moléculas de soluto atinjam mais rapidamente a superfície. Estes resultados confirmam que o modelo de resistência externa não representa a cinética do sistema e não é o passo limitante da sorção, uma

vez que Allen *et al.* (2005) demonstram que quando este é o passo limitante da sorção de corantes por kudu, a velocidade inicial deverá diminuir com o aumento da concentração do corante.

A dependência da velocidade relativamente à concentração do soluto pode ser um teste de identificação do passo limitante da sorção. De acordo com Weber Jr (1972) se o passo limitante for a difusão do soluto no interior dos poros então não deve ser verificada uma variação linear da velocidade com a concentração do soluto. Mas essa dependência será linear se o processo for apenas um fenómeno adsorptivo superficial. A representação de h em função da concentração inicial (Figura 7.8) demonstra que existe uma relação linear entre ambos.

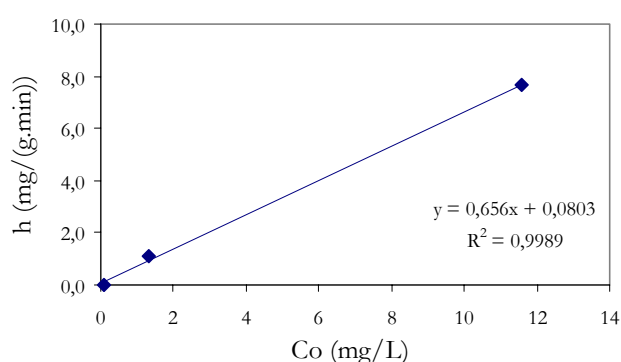


Figura 7.8 Variação da velocidade da sorção com a concentração inicial de PCP.

Estes resultados confirmam também que o tempo de equilíbrio de 1440 minutos é adequado para a prossecução dos ensaios e equilíbrio, já que a determinação de q para este tempo de ensaio é praticamente igual ao q_e em cada situação, correspondendo apenas a uma variação de 0,3%.

7.1.4 Sorção do PCP em diferentes materiais

Depois de avaliar as condições que optimizam o processo de sorção de PCP pela casca de pinheiro, pretendeu estudar-se os mecanismos envolvidos quando se utilizam outros materiais com o intuito de perceber de que forma as diferenças morfológicas ou químicas da superfície condicionam os fenómenos envolvidos. Manteve-se o pH 2 e a mesma razão massa de soluto:massa de sorvente, bem como o volume da solução e concentração de soluto. Aos pontos

experimentais ajustaram-se os modelos cinéticos já referidos, cujos parâmetros e respectivos coeficientes de correlação estão indicados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 Parâmetros obtidos para os diferentes modelos ajustados aos resultados experimentais dos diferentes materiais.

Modelo	Parâmetro	Sorvente				
		Casca de pinheiro	Casca tratada	Serrim de pinheiro	Extracto alcalino	Carvão activado
1ª ordem	k (min^{-1})	0,757	1,18	0,821	0,415	0,509
	q_e (mg/g)	0,122	0,102	0,071	0,073	4,35
	r^2	0,610	0,709	0,809	0,717	0,384
2ª ordem forma linear	k ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$)	2,48	1,70	2,86	5,09	0,018
	q_e (mg/g)	0,128	0,107	0,074	0,076	4,93
	r^2	1	0,99998	0,99997	1	0,99998
2ª ordem forma não linear	k ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$)	12,20	26,14	22,86	10,23	0,163
	q_e (mg/g)	0,125	0,104	0,073	0,075	4,51
	r^2	0,915	0,939	0,949	0,911	0,668
Difusão interna ¹	D (cm^2/s)	$3,9 \times 10^{-8}$	$3,3 \times 10^{-8}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$7,3 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-9}$
	r^2	0,938	0,971	0,857	0,977	0,932
Difusão externa ²	k_i (cm/s)	0,015	-	0,014	-	-
	r^2	0,608	-	0,189	-	-

¹ O modelo foi aplicado aos dados experimentais obtidos entre 0 e 5 minutos;

² O modelo foi aplicado aos dados experimentais obtidos entre 0 e 5 minutos;

O ajuste de 2ª ordem é o modelo que descreve melhor os pontos experimentais na região onde ainda não foi atingido o equilíbrio, com o coeficiente de correlação aceitável. O ajuste na fase inicial do modelo de difusão no interior dos poros apresenta também coeficiente correlação superior a 0,9 mas estes resultados correspondem a $q/q_e > 0,3$ e a intercepção dos eixo das ordenadas não passa pelo zero, reflectindo que este não é o passo limitante da sorção nos vários materiais. O carvão activado apresentou uma correlação fraca entre os dados experimentais e o modelo de 2ª ordem não linear, especialmente na fase inicial, pelo que foi testado o modelo de Elovich (Equação 7.1) referido por Tseng *et al.* (2003). Este modelo é representativo de fenómenos que envolvem quimissorção de gases em sólidos sem dessorção dos produtos e que descreve uma diminuição da velocidade com o tempo devido à diminuição da área superficial disponível.

$$q = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0 \quad \text{Equação 7.1}$$

Na equação anterior, b e t_0 são constantes, o primeiro relacionado com o número de centros activos disponíveis para a sorção e t_0 com a velocidade inicial. O coeficiente de correlação obtido com este modelo para o carvão activado foi de 0,920, reflectindo-se maioritariamente os pontos experimentais da fase inicial do ensaio, como pode ser avaliado pela Figura 7.9. A capacidade do modelo de Elovich prever os pontos experimentais sugere que a quimissorção é o passo limitante neste sistema específico.

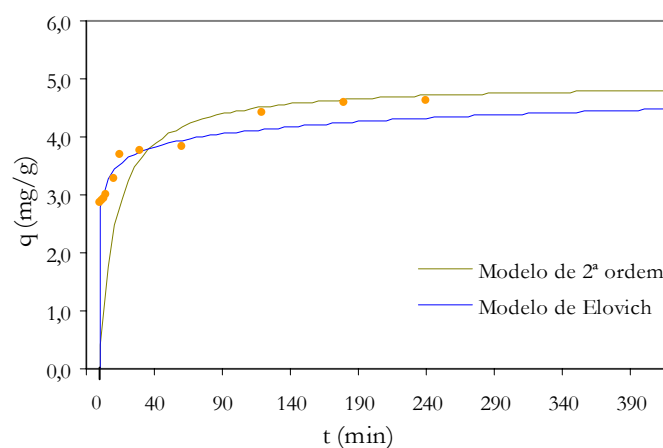


Figura 7.9 Modelação cinética de sorção de PCP no carvão activado.

Um resultado semelhante foi apresentado por Tseng *et al.* (2003) relativo à sorção de fenol por carvão activado preparado de madeira de pinheiro, apontando que a reacção química resulta de ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo do fenol e os grupos funcionais como os carboxilos da superfície do carvão.

Relativamente aos restantes materiais em estudo, apenas o modelo de 2ª ordem foi ajustado satisfatoriamente aos resultados experimentais, obtendo-se os parâmetros indicados na Tabela 7.5. Foi feita uma tentativa de análise do modelo de Elovich a estes materiais mas com resultados muito maus, pelo que não são apresentados. Na Figura 7.10 estão representados os dados obtidos, bem como a curva teórica do modelo de 2ª ordem.

Tabela 7.6 Parâmetros do modelo de cinética de 2ª ordem relativa à sorção de PCP em vários materiais.

	k (g/(mg.min))	q_e (mg/g)	b (mg/(g.min))
Casca de pinheiro	$12,2 \pm 1,4$	$0,125 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,02$
Casca tratada	$26,4 \pm 2,2$	$0,1037 \pm 0,0006$	$0,29 \pm 0,02$
Serrim de pinheiro	$22,9 \pm 2,0$	$0,0728 \pm 0,0006$	$0,12 \pm 0,01$
Extracto alcalino	$10,2 \pm 1,4$	$0,075 \pm 0,001$	$0,056 \pm 0,008$
Carvão activado	$0,16 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,14$	$3,3 \pm 0,9$

Dos parâmetros obtidos da equação da cinética de 2ª ordem verifica-se que a casca de pinheiro tem maior capacidade de sorção de PCP comparativamente ao serrim de pinheiro, cerca de 50% superior. Das fracções obtidas do tratamento químico da casca, a fracção da casca tratada tem um comportamento mais próximo ao da casca virgem, relativamente ao extracto alcalino que apresenta menor extensão da sorção e menor velocidade inicial do processo. Este material é complexo, resultante da precipitação ácida do material dissolvido da casca de pinheiro em solução alcalina, de forma que as interacções esperadas com o PCP são diferentes dos outros materiais. Comparando este material com o serrim de pinheiro, verifica-se que as velocidades iniciais são diferentes o que indica que pode haver alguma competição do soluto para atingir os centros activos da superfície, embora no equilíbrio a quantidade de PCP retida seja equivalente.

Quanto ao carvão activado, a quantidade de soluto sorvido no equilíbrio e a velocidade inicial são significativamente mais elevadas. Este aspecto é perfeitamente coerente com a morfologia do carvão, uma vez que este material tem a área superficial específica de $972 \text{ m}^2/\text{g}$ muito superior à da casca de pinheiro ou do serrim de pinheiro, $0,74$ e $0,07 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, tendo maior número de centro activos e, conseqüente, menor impedimento para a ligação do soluto nesses locais.

Relativamente ao tempo de equilíbrio, o tempo de 24 horas é suficiente para que os diferentes sistemas atinjam o equilíbrio, sendo mesmo excessivo uma vez que é nos primeiros minutos que há um aumento acentuado da retenção de soluto por parte dos sorventes. Nas condições do ensaio, ao fim de 30 minutos de ensaio a concentração do PCP em solução é inferior a 10 % da inicial. Zogorski *et al.* (1976) indicaram que a adsorção de fenóis por carvão activado ocorre muito rapidamente, onde tipicamente cerca de 60 a 80% da sorção total ocorre na primeira hora de contacto.

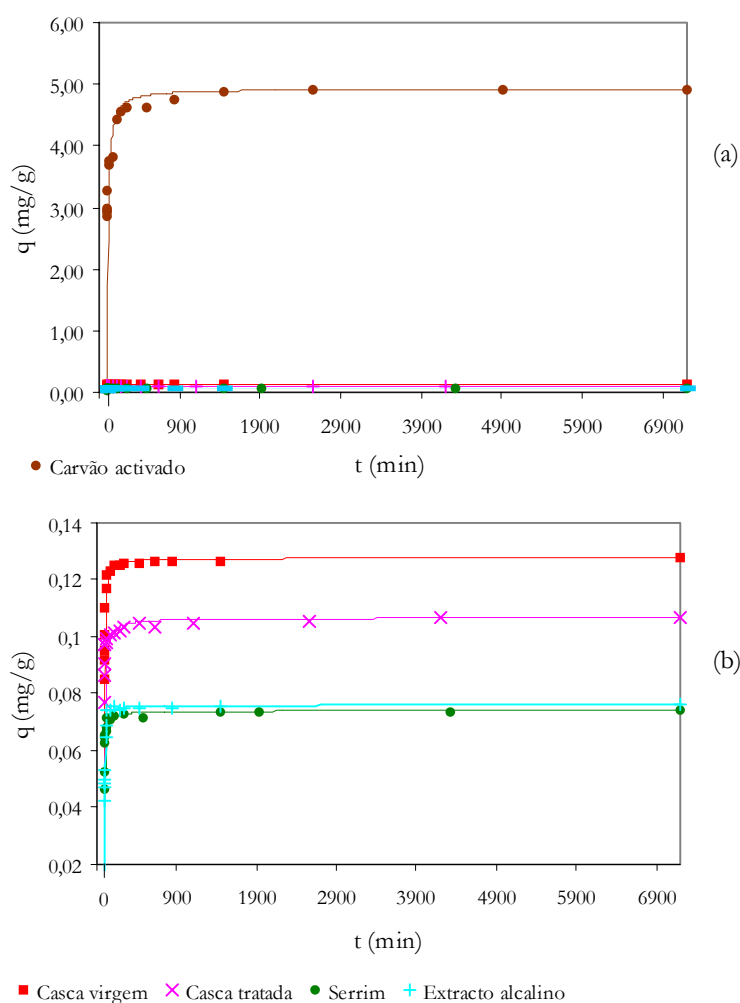


Figura 7.10 Variação da quantidade de PCP sorvido em vários materiais com o tempo: (a) todos os materiais e (b) sem a representação da cinética do carvão activado ($C_0=1$ mg/L, $V_{\text{solução}}=0,5$ L, $m_{\text{sorvente}}=5$ g, com excepção do carvão, que foi 0,1 g).

7.1.5 Conclusão

A cinética da sorção de PCP na casca de pinheiro, assim como nos restantes materiais é bem descrita pelo modelo de 2ª ordem, indiciando que as interações envolvidas entre o soluto e a superfície do sorvente envolvem uma reacção química. O processo tem uma fase inicial bastante rápida, fundamentalmente na gama de pH ácido, onde predomina a espécie molecular. É também nesta região que a extensão da sorção é maior devido à menor solubilidade do PCP. Devido às características físicas da casca de pinheiro ocorre um fenómeno de sorção à superfície, cujo passo

limitante é a formação das ligações entre o soluto e o sorvente potenciado em partículas de menores dimensões. Neste processo, a velocidade inicial de sorção aumenta com o aumento da concentração inicial de PCP eliminando a hipótese de a transferência de massa no filme exterior da partícula ser o passo limitante da sorção.

7.2 EQUILÍBRIO DA SORÇÃO

Definido o tempo de equilíbrio do sistema é necessário verificar a distribuição do soluto entre as fases aquosa e sólida na gama de solubilidade do soluto na fase aquosa, determinar as isotérmicas de equilíbrio de sorção e os seus parâmetros. De acordo com Giles *et al.* (1974a) a isotérmica está completa quando o soluto atinge o seu valor de saturação no solvente. Por este motivo, o intervalo de concentrações de PCP estudado varia com o pH do ensaio. No entanto, a pH 7 não foi atingido este valor, 22,4 g/L, por ser exagerado no âmbito deste estudo. De seguida vai tentar avaliar-se de que forma a sorção é influenciada pelas propriedades do sistema.

Embora existam vários modelos matemáticos para definir o equilíbrio do soluto entre a fase aquosa e a fase sólida, a aplicação dos modelos de equilíbrio vai restringir-se ao modelo linear, Equação 2.5, de Langmuir, Equação 2.6, e de Freundlich, Equação 2.11, por serem frequentemente definidos em sistemas semelhantes ao descrito neste trabalho.

$$q_e = K_d C_e \quad \text{Equação 2.5}$$

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equação 2.6}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 2.11}$$

A avaliação dos parâmetros das isotérmicas vai permitir estudar a influência do pH, da dimensão da partícula do sorvente, da temperatura e das características da superfície na sorção de PCP na casca de pinheiro.

7.2.1 Efeito do pH

Os ensaios foram programados em grupos nos quais era mantida a concentração inicial e variava-se a massa de sorvente, com as especificações referidas no capítulo Materiais e Métodos. Os

dados estão globalmente representados na Figura 7.11, onde se inclui o ajuste dos pontos pelo modelo linear.

As isotérmicas de equilíbrio determinadas para a sorção de PCP na casca de pinheiro, a diferentes valores de pH, mostram, dentro da incerteza do método analítico, boa linearidade em toda a gama de concentrações estudada (Tabela 7.7). Por esta razão pode afirmar-se que o sistema PCP-casca de pinheiro é bem representado pela isotérmica linear. É notória a diminuição do coeficiente de distribuição, K_d , com o aumento do pH, diminuindo cerca de 1,3 vezes a pH 4,6 e 40 vezes a pH 7 relativamente ao pH 2. Foi avaliada a capacidade do modelo de Langmuir descrever os pontos experimentais. Mas da representação gráfica é evidente que os pressupostos deste modelo não são verificados, nomeadamente não se atinge a formação da monocamada à superfície do sorvente com consequente patamar de saturação do sorvente. Este aspecto reflecte-se nos erros significativos associados aos parâmetros desta equação. Por esta razão, em resultados posteriores não será apresentado o ajuste a este modelo.

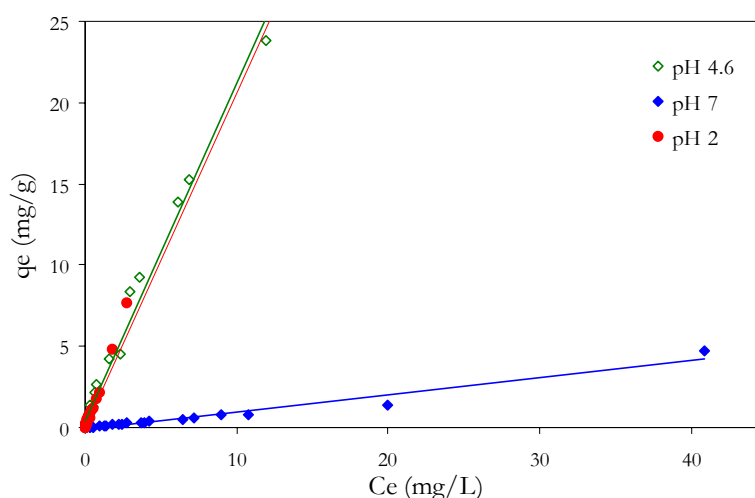


Figura 7.11 Equilíbrio de sorção do PCP em casca de pinheiro a diferentes valores de pH.

Relativamente ao modelo de Freundlich, os seus parâmetros e o factor de correlação, sugerem aptidão para descrever os resultados, com o expoente da concentração, $1/n$, a pH 2 muito próximo da unidade, reforçando a ideia da linearidade do sistema. Lee *et al.* (1990) tiraram uma conclusão idêntica ao estudar a sorção de PCP em solos em concentrações inferiores a 5 mg/L, enquanto DiVicenzo e Sparks (1997, 2001) verificaram o mesmo apenas a pH 4, enquanto a pH 8

a isotérmica tinha um comportamento não linear. Contudo, Edgehill e Lu (1998) verificaram a não linearidade da sorção a pH 2 e 8 de PCP em casca carbonizada, com os dados experimentais a serem ajustados pela equação BET.

Tabela 7.7 Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos das isotérmicas de equilíbrio de sorção aos dados experimentais obtidos a diferentes valores de pH.

	Linear		Freundlich			Langmuir		
	$K_d (L/g)$	r^2	$K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n}/g)$	$1/n$	r^2	$Q^o (mg/g)$	$b (L/g)$	r^2
pH 2,0	2,73±0,03	0,995	1,7±0,3	1,06±0,02	0,997	658±3041	4±20	0,993
pH 4,6	2,15±0,05	0,984	8,6±1,6	0,85±0,02	0,995	85±12	30±6	0,996
pH 7,0	0,070±0,001	0,979	0,21±0,05	0,89±0,03	0,989	6,2±1,4	10±4	0,990

De acordo com a informação previamente apresentada na Introdução, ponto 2.6, existem alguns trabalhos publicados referentes à sorção de PCP em vários materiais. Alguns autores apresentam a isotérmica linear com o melhor ajuste aos seus pontos experimentais enquanto outros apresentam a de Freundlich, nesta última com o expoente da concentração mais ou menos próximo da unidade. Os materiais são bastante diferentes, desde biomassa suspensa a solos e sedimentos até materiais de alguma forma similar à casca de pinheiro, a turfa e a quitosana. Tendo presente a heterogeneidade dos materiais e as condições operatórias em cada situação, as capacidades de sorção apresentadas nos trabalhos referidos variam. Mas com materiais semelhantes e a pH igual, Jacobsen *et al.* (1996) e Jianlong *et al.*, (2000) divergem na isotérmica definida, os primeiros obtendo uma isotérmica linear com K_d de 3,27 L/g e os segundos com K_F da isotérmica de Freundlich com o valor de 34,12. Os valores de K_F publicados variam entre 0,048 e 34,12, com $1/n$ de 2,144 e 0,74, respectivamente, para um material composto por turfa e bentonite (95:5) e para lamas activadas (Viraraghavan e Slough, 1999; Jianlong *et al.*, 2000).

Dos autores que encontram na isotérmica linear o melhor modelo para descrever os seus dados de equilíbrio, verifica-se que o K_d varia entre 0,15 e 52 L/g, ambos em material biológico mas o primeiro a pH 7,5 e o segundo a pH 3 (Jacobsen *et al.*, 1996; Bengtsson *et al.*, 1993). Shimizu *et al.* (1992) refere que a isotérmica é linear se a concentração do composto orgânico é inferior a 10^{-5} M ou abaixo de metade da solubilidade, dependendo de qual das situações representa a concentração mais baixa. Com os resultados obtidos no presente trabalho, a forte correlação e os baixos erros do parâmetro K_d , considera-se que a isotérmica linear representa adequadamente os

sistemas, pelo que a discussão posterior centrar-se-á na comparação dos respectivos K_d . De acordo com Giles *et al.* (1974a,b) esta isotérmica resulta da maior afinidade do soluto para a superfície do sorvente do que para o solvente, sendo classificada genericamente de curva C, sub-grupo 1, onde não é atingida a saturação do sorvente.

Vários autores sugerem que o comportamento linear da isotérmica é uma característica de sistemas onde ocorrem mecanismos de partição do soluto entre a fase orgânica e a fase aquosa, como a sorção de solutos orgânicos da água pela matéria orgânica do solo (Karichoff *et al.*, 1979; Schellengerg *et al.*, 1984; Garbarini e Lion, 1986; Lee *et al.*, 1990; Spurlock e Biggar, 1994; Chen *et al.*, 2004) ou por uma fracção específica dos materiais, como a lenhina da madeira (McKay e Gschwend, 2000; Severtson e Benerjee, 2001). Este aspecto será retomado posteriormente quando forem comparados diferentes materiais na sua capacidade de sorção do PCP.

O K_d diminui com o aumento do pH, sendo favorecida a sorção do PCP molecular, a pH ácido. Esta tendência é verificada com diferentes tipos de superfícies, inclusivé com carvão activado (Zogorski *et al.*, 1976; Mollah *et al.*, 1996), solos (Shimizu *et al.*, 1992; DiVicenzo e Sparks, 1997; Tam *et al.*, 1999), biomassa inactivada (Brandt *et al.*, 1997) turfa e quitosana (Viraraghaven e Slough, 1999; Zheng *et al.*, 2004). Todas estas evidências sugerem que as ligações estabelecidas entre o PCP e os grupos funcionais à superfície sejam do tipo hidrofóbicas. Tam *et al.* (1999) propõem que as interacções do PCP com a fracção orgânica dos solos tem origem em interacções hidrofóbicas e Brandt *et al.* (1997) indicam que a retenção de PCP pelas membranas celulares resulta do mesmo tipos de interacções, através de ligações do PCP com as moléculas lipofílicas da membrana.

A baixa solubilidade do PCP induz a presença de forças repulsivas com as moléculas de água e atractivas com as estruturas hidrofóbicas da superfície da casca de pinheiro. Esta conclusão é reforçada pelo facto de o K_d a pH 4,6 ser bastante próximo do obtido a pH 2, uma vez que nesta região do pH o K_{ow} não varia (Nowosielski and Fein, 1998). A pH 7 o soluto tem maior solubilidade, o que diminui as forças repulsivas com o solvente, e tem carga negativa, a mesma carga da superfície da casca de pinheiro, estabelecendo-se forças electroestáticas repulsivas entre ambos. Por estas razões é evidente que a extensão da sorção terá que diminuir. Contudo, existe ainda a retenção de uma fracção de PCP pela casca nestas condições. Lee *et al.* (1990) demonstraram que a espécie aniónica também estava sujeita a um processo de partição com a fase orgânica provavelmente devido à formação de complexos não iónicos com cationes em solução, complexos esses neutros que estabelecem interacções hidrofóbicas com a superfície.

7.2.2 Efeito do tamanho da partícula

As conclusões retiradas dos ensaios cinéticos indicaram que a sorção na casca de pinheiro é um fenómeno de superfície e consequentemente está dependente da área superficial disponível. A avaliação da sua influência no equilíbrio foi avaliada realizando ensaios com casca de pinheiro com o tamanho das partículas diferentes, partículas menores com diâmetro entre 0,15 e 0,45 mm, e partículas maiores de 0,60 a 1,18 mm. Os respectivos resultados experimentais e o ajuste linear apresentam-se na Figura 7.12.

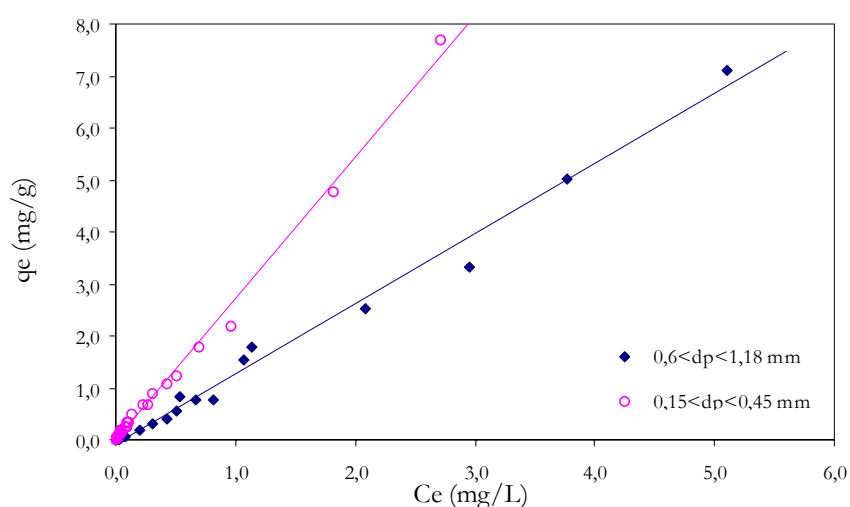


Figura 7.12 Efeito do tamanho da partícula no equilíbrio de PCP com a casca de pinheiro a pH 2.

A isotérmica linear com maior declive, consequentemente com maior K_d , foi obtido para as partículas mais pequenas onde a área superficial específica é maior. Os parâmetros das isotérmicas linear e de Freundlich, bem como os respectivos coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 7.8.

Como a sorção é um fenómeno de superfície a capacidade dos materiais para reter os solutos é limitada pela área superficial disponível, onde as variações do tamanho da partícula desempenham um papel bastante importante para materiais pouco porosos. Os resultados obtidos estão de acordo com este pressuposto, uma vez que o equilíbrio apresenta um coeficiente de distribuição inferior quando as partículas do sorvente têm maior dimensão. Isto resulta da baixa porosidade da casca de pinheiro e os poros existentes serem macroporos. Caso existissem microporos, como no carvão activado, desde que não existissem limitações difusionais, não se

esperaria que a dimensão da partícula influenciasse capacidade de sorção no equilíbrio, pois a área externa das partículas é desprezável relativamente à área total.

Tabela 7.8 Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos das isotérmicas de equilíbrio de sorção aos dados experimentais obtidos a diferentes tamanhos de partícula de casca de pinheiro a pH 2

	Linear		Freundlich		
	$K_d (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	$K_F (\text{mg}^{1-1/n} \text{L}/\text{g})$	$1/n$	r^2
0,15 – 0,45 mm	$2,73 \pm 0,03$	0,995	$1,7 \pm 0,3$	$1,06 \pm 0,02$	0,997
0,60 – 1,18 mm	$1,32 \pm 0,03$	0,998	$0,7 \pm 0,2$	$1,09 \pm 0,04$	0,991

7.2.3 Efeito da temperatura

A temperatura é um parâmetro ambiental que pode influenciar o equilíbrio da sorção. Para avaliar a sua influência no sistema de sorção PCP-casca de pinheiro, fizeram-se ensaios onde foi mantido o solvente a pH 2, uma vez que nesta região do pH obteve-se maior capacidade de sorção. Planearam-se três séries de ensaios à temperatura de 10, 25 e 35°C, com a concentração inicial de PCP de 0,5 mg/L. A gama de temperaturas pretendeu reflectir possíveis condições operatórias em sistemas de tratamento de efluentes. Os pontos de equilíbrio obtidos nestes ensaios estão representados na Figura 7.13, assim como o ajuste linear.

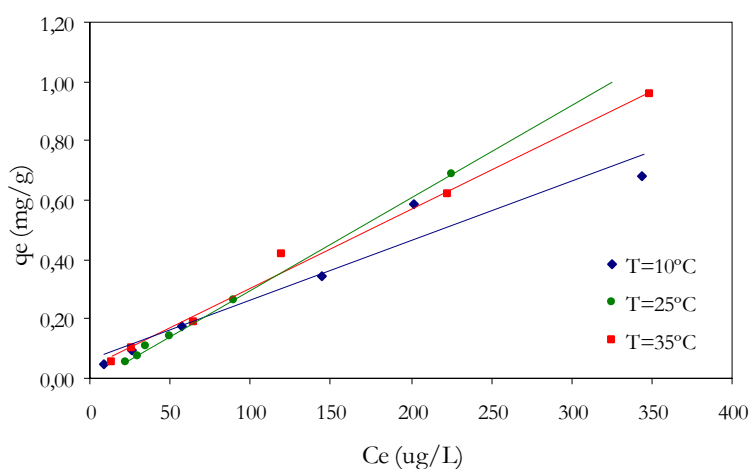


Figura 7.13 Efeito da temperatura no equilíbrio de PCP com a casca de pinheiro a pH 2.

Aos pontos experimentais foi ajustada a equação da isotérmica linear e de Freundlich, com os respectivos parâmetros apresentados na Tabela 7.9.

Tabela 7.9 Efeito da temperatura nos parâmetros das isotérmicas linear e de Freundlich do equilíbrio do PCP e a casca de pinheiro

T (°C)	Linear		Freundlich		
	K_d (L/g)	r^2	K_F ($mg^{1-1/n} L^{1/n} / g$)	$1/n$	r^2
10	$2,59 \pm 0,10$	0,980	$4,8 \pm 2,2$	$0,89 \pm 0,08$	0,986
25	$3,01 \pm 0,05$	0,997	$2,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	0,999
35	$2,82 \pm 0,10$	0,986	$5,8 \pm 1,2$	$0,87 \pm 0,01$	0,974

Mais uma vez ambos os modelos de equilíbrio representam de forma adequada os resultados experimentais. Apesar de saber que a adsorção física é um processo exotérmico porque é acompanhada pela diminuição da energia livre e entropia do sistema de adsorção (Rutheven, 1984), no presente trabalho as diferenças obtidas para as constantes não podem ser consideradas significativas, podendo concluir-se que na gama em estudo, a temperatura não deve influenciar o processo de sorção de PCP molecular. Resultados semelhantes foram apresentados por DiVicenzo e Sparks (2001), enquanto que em presença de PCP aniónico identificaram uma tendência de diminuição do coeficiente de distribuição com o aumento da temperatura. Mollah e Robinson (1996) também obtiveram resultados que indicam a diminuição da capacidade de sorção por carvão activado, a pH 11, com o aumento da temperatura.

O efeito da temperatura pode ser previsto com base na acção nos coeficientes de actividade do soluto em solução aquosa. Severtson e Benerjee (1996) afirmam que os efeitos da temperatura resultam da variação da solubilidade do soluto ionizável, mas que pode reflectir-se muito tenuamente no coeficiente de distribuição, isto dependendo do pKa . De facto, a valores de pH inferiores ao pKa , a solubilidade do PCP mantém-se constante pelo que as forças que intervêm no processo de sorção devem manter-se inalteradas com o efeito da temperatura. Apesar de Wightman e Fein (1999) terem verificado que o pKa do PCP tende a deslocar-se para valores inferiores com o aumento da temperatura, o valor do pH mantido durante os ensaios é suficientemente baixo para que esse efeito não seja visível nos resultados experimentais.

Mas a especificidade da superfície do sorvente também desempenha um papel importante, isto porque Zheng *et al.* (2004) mostraram que entre 5 e 25°C, na sorção de PCP com quitosana tipo floco, K_F e $1/n$ diminuem com o aumento da temperatura, enquanto com o sorvente quitosana tipo grânulo não encontraram nenhuma tendência. Pode considerar-se que em alguns sistemas a temperatura terá maior influência nas estruturas e grupos superficiais do sorvente do que na solubilidade do soluto na fase aquosa.

De acordo com os resultados experimentais conclui-se que a temperatura não é um factor que influencie a sorção de PCP pela casca de pinheiro, na gama entre 10 e 35°C, em meio ácido.

7.2.4 Comparação de vários materiais

As interacções hidrofóbicas do PCP com os grupos funcionais à superfície da casca de pinheiro são as responsáveis pela retenção do soluto à superfície do sorvente. No sentido de avaliar mais especificamente esta interacção programaram-se ensaios de equilíbrio com diferentes materiais, nos quais difere a estrutura química e textural. Utilizou-se casca tratada e serrim de pinheiro, ambos com características globalmente semelhantes à da casca de pinheiro, diferindo apenas na proporção relativa dos grupos funcionais superficiais, e o carvão activado, um material química e texturalmente bastante diferente da casca de pinheiro. O carvão activado foi aplicado neste estudo para poder estabelecer uma comparação do sistema proposto neste trabalho e o vulgarmente aplicado nos sistemas de tratamento de efluentes.

Os ensaios foram feitos de acordo com o procedimento referido no capítulo Materiais e Método, mantendo em todos o pH 2. Os resultados estão apresentados na Figura 7.14 e os parâmetros com respectivos erros das isotérmicas linear e de Freundlich apresentam-se na Tabela 7.10.

Em todos os materiais, as isotérmicas apresentam uma correlação muito forte com os resultados experimentais. O parâmetro $1/n$ da isotérmica de Freundlich, que se relaciona com a intensidade da sorção, é muito próximo da unidade, o que sugere a relação linear entre a quantidade de soluto retida pelo sorvente e a que permanece em equilíbrio na fase aquosa. Comparando os parâmetros relativos à capacidade de sorção obtidos pelas duas equações, K_d e K_F , vê-se que são semelhantes e apresentam a mesma tendência para os diferentes materiais.

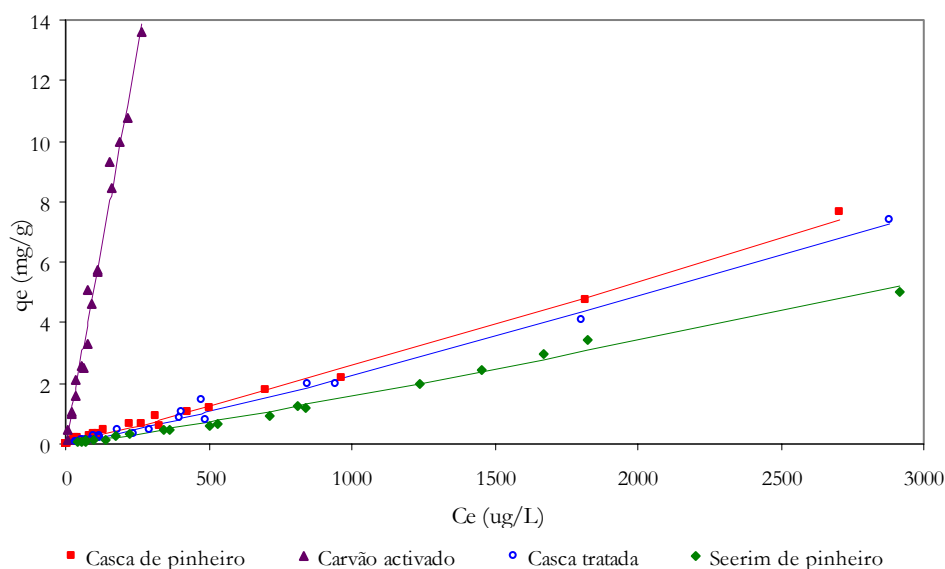


Figura 7.14 Isotérmicas de equilíbrio de PCP a pH 2 em diferentes materiais.

Tabela 7.10 Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos das isotérmicas do equilíbrio de sorção aos dados experimentais obtidos a diferentes materiais a pH 2.

	Linear		Freundlich		
	K_d (L/g)	r^2	K_F ($(mg^{1-1/n} L^{1/n})/g$)	$1/n$	r^2
Casca de pinheiro	$2,73 \pm 0,03$	0,995	$1,7 \pm 0,2$	$1,06 \pm 0,02$	0,997
Casca tratada	$2,44 \pm 0,05$	0,987	$1,1 \pm 0,2$	$1,11 \pm 0,03$	0,992
Serrim de pinheiro	$1,69 \pm 0,05$	0,976	$0,7 \pm 0,3$	$1,12 \pm 0,05$	0,982
Carvão activado	52 ± 1	0,985	53 ± 12	$1,00 \pm 0,04$	0,985

Um aspecto que ressalta destes resultados é a elevada capacidade do carvão activado para reter o PCP, resultado da elevada área superficial específica do carvão activado e das suas estruturas superficiais. Outros autores apontam a isotérmica de Freundlich como o modelo que melhor descreve este equilíbrio, apresentando valores para K_F entre 14,12 e 189,60 com $1/n$ de 0,47 e 0,17, respectivamente (Jung *et al.*, 2001; Mollah *et al.*, 1996).

Comparando a casca de pinheiro, a casca tratada e o serrim de pinheiro, verifica-se que têm coeficientes de distribuição próximos mas com valor superior para o primeiro material, diminuindo na casca tratada e no serrim, embora a casca tratada apresente maior área superficial

específica. Os três materiais são constituídos por uma fracção aromática de carácter hidrofóbico, com origem na lenhina, mas também por uma estrutura polihidroxílica, da holocelulose. Alguns trabalhos publicados relacionam a retenção do compostos hidrofóbicos com a fracção da lenhina. Por exemplo, Severtson e Bernerjee (1996) apresentam resultados que demonstram que a sorção aumenta de intensidade com o aumento do teor de lenhina, f_{lin} , das fibras de madeira. Propuseram uma relação entre o coeficiente de distribuição e o coeficiente de partição lenhina-água, K_{lin} (Equação 7.1), que por sua vez depende da hidrofobicidade dos compostos, K_{ow} e é avaliado pela Equação 2.23.

$$K_d = \phi_n f_{lin} K_{lin} \quad \text{Equação 7.1}$$

$$\log K_{lin} = 0,95 \log K_{ow} - 0,48 \quad \text{Equação 2.23}$$

A aplicação destas equações ao sistema PCP-casca de pinheiro, onde o f_{oc} é 0,33 (Fradinho *et al.*, 2002) resulta num coeficiente de distribuição de 0,5 L/g a pH 2, 0,95 L/g a pH 4,6 e 0,003 L/g, a pH 7. Estes valores são bastante inferiores relativamente aos obtidos experimentalmente, o que sugere que estas expressões não podem representar o equilíbrio do sistema, ou seja, que a sorção não depende apenas da fracção da lenhina.

Outros autores relacionam a sorção de compostos hidrofóbicos na madeira de forma equivalente ao mecanismo observado na sorção pela fracção orgânica dos solos (Trapp *et al.*, 2001). A importância da matéria orgânica do sorvente foi evidente nos estudos publicados por Tanjore e Viraraghavan (1997) e Viraraghavan e Slough (1999), que mostraram que a capacidade de sorção diminuía drasticamente em sistemas alterando o sorvente de turfa para turfa:bentonite, 1,57 e 0,048, respectivamente, pela adição de apenas 5% de bentonite.

Em sistemas onde o solo é o sorvente, o coeficiente de partição de compostos não ionizáveis depende do seu teor em carbono orgânico, f_{oc} , e da afinidade do composto para a fase orgânica, K_{ow} , de acordo com a Equação 7.2.

$$K = f_{oc} K_{ow} \quad \text{Equação 7.2}$$

Christodoulatos e Mohiuddin (1996) e Chen *et al.* (2004), entre outros, estudaram a adsorção de PCP em solos e demonstraram que f_{oc} do solo é um factor determinante no processo de sorção de clorofenóis, fundamentalmente a pH inferior ao pK_a . A relação proposta por Schellenberg *et al.* (1996) para o cálculo do coeficiente de distribuição de clorofenóis contabiliza o grau de dissociação da molécula, ϕ_n , de acordo com a Equação 7.3. Jacobsen *et al.* (1996), ao estudar a sorção de PCP em biomassa suspensa, obtiveram uma boa correlação entre os resultados do seu trabalho experimental e os calculados pela Equação 7.3.

$$K = 1,05 \times 10^{-3} * \phi_n * f_{oc} * K_{ow}^{0,82} \quad \text{Equação 7.3}$$

Na Tabela 7.11 apresentam-se os valores para o coeficiente de distribuição previsto pela Equação 7.3 e os obtidos experimentalmente, para os diferentes materiais a pH 2 e para a casca de pinheiro nos ensaios programados a diferente pH.

Tabela 7.11 Comparação entre os coeficientes estimados pela Equação 7.3 e os obtidos experimentalmente.

Material	pH	ϕ_n	$K_{\text{calculado}} (L/g)$	$K_{\text{experimental}} (L/g)$
Casca de pinheiro	2,0	1	7,51	2,73
	4,6	0,579	4,35	2,15
	7,0	0,0054	0,04	0,07
Casca tratada	2,0	1	7,15	2,44
Serrim de pinheiro	2,0	1	6,96	1,69

Para os sistemas em estudo, embora os coeficientes calculados apresentem valores mais próximos aos obtidos experimentalmente, relativamente aos calculados pela Equação 7.1, há ainda algumas discrepâncias, sugerindo que não será apenas a fracção orgânica a desempenhar o papel fundamental na sorção do PCP, mas sim o tipo de matéria orgânica.

Tendo este aspecto presente, tentou relacionar-se a capacidade de sorção do PCP molecular pelos materiais com as suas propriedades, nomeadamente com as fracções H/C e O/C, obtidas da análise elementar. Estas relações estão apresentadas na Figura 7.15, onde estão representados os

coeficientes de distribuição obtidos nos diferentes materiais contra a respectiva razão atômica H/C e O/C.

Encontra-se uma correlação forte (r^2 de 0,960) entre a capacidade de sorção e a razão atômica H/C, no sentido do aumento da sorção com a diminuição desta razão, ou seja com o aumento da aromaticidade dos materiais. Relativamente à fracção O/C, também se identifica uma relação linear, apesar de não ser tão intensa (r^2 de 0,818). Huang e Weber Jr (1997) verificaram que a distribuição de fenantreno entre a fase aquosa e a fase orgânica de vários materiais diminuía quase linearmente em função da razão O/C dos materiais, sugerindo que a sorção é fortemente dependente da composição dos materiais.

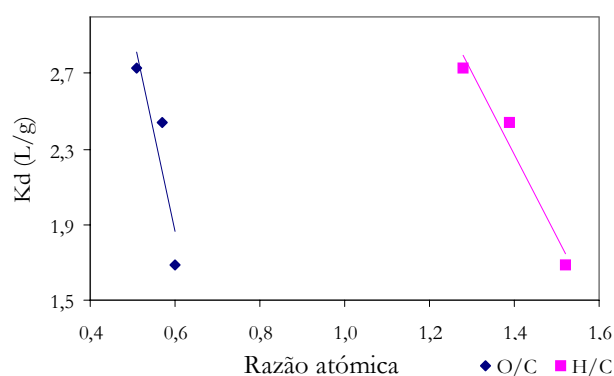


Figura 7.15 Relação entre a fracção atômica dos elementos presentes nos materiais e o coeficiente de distribuição K_d

A casca de pinheiro é de facto o material mais aromático, com cadeias lípidicas da fracção dos extractáveis e, conseqüentemente, mais hidrofóbico. É também o material que apresenta maior coeficiente distribuição. Estes resultados são concordantes com os referidos por vários autores que estudaram a sorção de compostos hidrofóbicos, e que foram previamente apresentados na Introdução, parte 2.4.1.1. Refira-se apenas que Perminova *et al.* (1999) concluíram que a fracção aromática é determinante na retenção de compostos não iónicos pela superfície sólida, fundamentalmente nas estruturas aromáticas sem impedimentos estéreis, permitindo a orientação coplanar das moléculas do soluto. Por outro lado, Chefetz *et al.* (2000) apontaram a fracção lipídica com maior preponderância da sorção de compostos orgânicos.

Com base nos resultados obtidos para os diferentes materiais em estudo neste trabalho, pode definir-se que a relação entre o coeficiente de distribuição do PCP molecular e a razão H/C dos materiais em estudo é representada pela Equação 7.4, com K_d em L/g .

$$K_d = 8,4 - 4,4(H/C)$$

Equação 7.4

A relação da sorção com a fracção de oxigénio sugere que a fracção de holocelulose é também importante nos mecanismos. Neste sentido, foi concebido um ensaio para comparar, nas mesmas condições, os vários materiais em estudo com a sorção de PCP em lenhina e celulose. Não foram feitos ensaios para a avaliação das isotérmicas de equilíbrio com a lenhina e com a celulose porque estes materiais obtidos comercialmente possuíam granulometria bastante fina. Uma vez que este parâmetro influencia os resultados, foi decidido fazer apenas um ensaio comparativo do comportamento dos vários materiais com granulometria idêntica. Estes resultados estão expressos na Figura 7.16 e demonstram que a celulose, apesar de numa extensão muito inferior, também estabelece ligações com a molécula do PCP, isto provavelmente por ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilo da região amorfa da celulose. Severtson e Benerjee (1996) referem que a presença do grupo hidroxilo ionizável da molécula de PCP cria um potencial para serem estabelecidas ligações de hidrogénio com as estruturas da superfície.

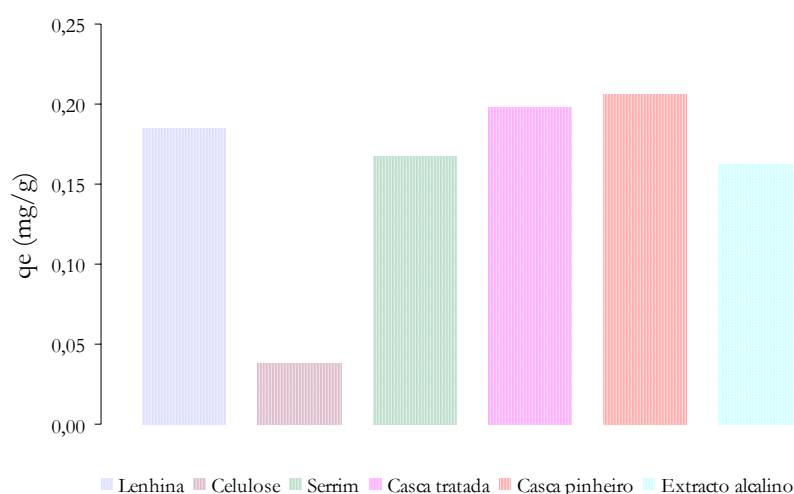


Figura 7.16 Capacidade de sorção de vários materiais em ensaios com 0,1 g de sorvente, concentração inicial de PCP de 0,5 mg/L e volume de solução de 50 mL.

Outro aspecto interessante está relacionado com a capacidade de sorção obtida com o extracto alcalino, que tem uma parcela menor de lenhina, cerca de 6% (Fradinho *et al.*, 2002). De acordo com os mesmos autores, este material representa cerca de 28% da composição da casca de pinheiro e é constituído por diversos compostos, globalmente cerca de 39% de polifenóis e 61% de extractáveis com solventes, aromáticos ou alifáticos. Com este resultado da sorção com o extracto alcalino, pode verificar-se que não é apenas a fracção aromática que interage com o PCP. De acordo com Chiu *et al.* (2003), os compostos alifáticos de cadeias longas formam interacções fracas com as moléculas de solutos orgânicos e disponibilizam flexibilidade estérea, permitindo a penetração das moléculas do soluto na matéria orgânica do solo. A importância desta fracção é fundamental para explicar a diminuição da capacidade de sorção da casca tratada relativamente à casca sem tratamento, uma vez que o tratamento provocou o aumento da área superficial disponível para interacções com o soluto.

Pode então afirmar-se que a molécula de PCP estabelece ligações de van der Waals com a fracção aromática e a lipídica da superfície dos sorventes e ligações de hidrogénio entre o grupo ionizável hidroxílico com os grupos hidroxilo das polioses, polifenóis e lenhina. As evidências de ligações de van der Waals foram apresentadas por Jung *et al.* (2001) ao estudar a sorção de vários clorofenóis, incluindo o PCP, em 4 tipos de carvão activado. Estes autores concluíram que o mecanismo envolvido na retenção do PCP estava associado a forças de dispersão π - π entre as moléculas do clorofenol e da superfície do carvão, em que a electronegatividade dos átomos de cloro diminui a densidade electrónica do anel aromático, promovendo a sorção quanto maior for o grau de substituição do fenol.

Na Figura 7.17 representa-se esquematicamente as interacções possíveis do PCP com os grupos de superfície dos materiais, mostrando que pode haver sorção física e química do soluto à superfície. Peuravuori *et al.* (2002) e Paaso *et al.* (2002) referem que mecanismo mais provável de sorção resulta das ligações de hidrogénio intermoleculares que ocorrem entre os grupos mais ácidos COOH da superfície e os oxigénios hidroxílicos do clorofenol.

A importância dos grupos ácidos pode ser relevante quando analisada a diferença entre os coeficientes de distribuição obtidos na casca de pinheiro e na casca tratada. Nesta última fracção foram removidos os taninos, ceras, gorduras e compostos de carácter ácido, entre outros, sendo por essa razão que a superfície da casca tornou-se básica a pH 2. Apesar de em termos relativos

ter aumentado a fracção de lenhina e holocelulose, a sorção diminui, mostrando que a presença dos grupos ácidos têm um peso significativo no mecanismo de sorção. Contudo, também deve ser realçado que o tratamento alcalino à casca, torna-a mais polar, aumentando também as forças repulsivas com o soluto. De acordo com Coughlin e Ezra (1968) o aumento de oxigénio à superfície influencia a sorção de moléculas aromáticas como o fenol e o nitrobenzeno em carvão activado, uma vez que remove os electrões da banda π , diminuindo a intensidade das ligações π - π do soluto-superfície.

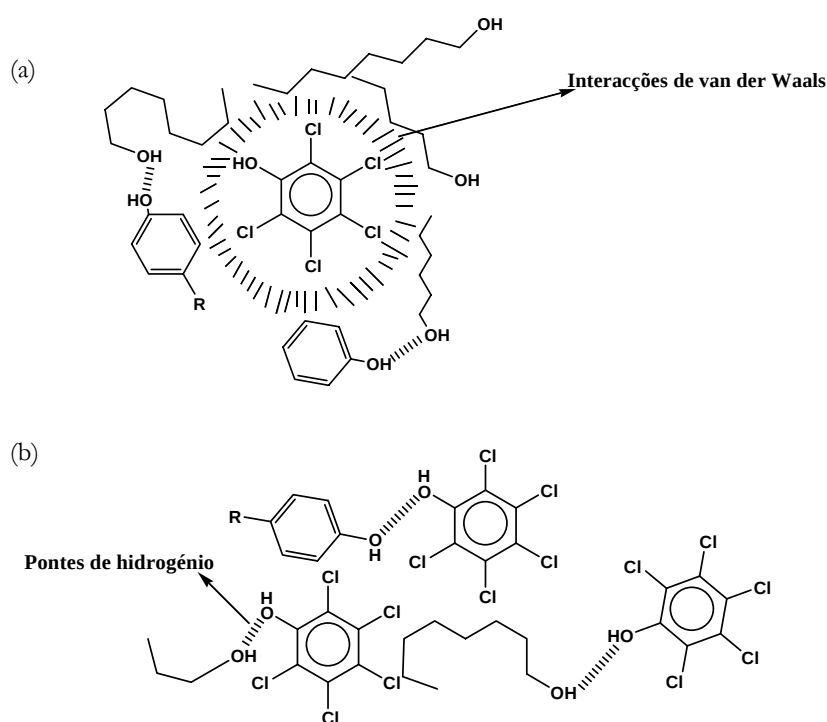


Figura 7.17 Representação esquemática das interações do soluto com as grupos funcionais da superfície da casca de pinheiro: (a) ligações de van der Waals com as estruturas aromáticas e lipofílicas, e (b) pontes de hidrogénio do soluto com os grupos hidroxilo.

7.2.5 Ensaios de histerese

O estudo do equilíbrio de sorção e dessorção é importante na medida em que permite quantificar a extensão da imobilização do soluto no sorvente, no qual o coeficiente de distribuição funciona como uma medida dessa afinidade. Em sistemas em que o coeficiente de distribuição obtido para o equilíbrio de sorção (K_d^s), e, posteriormente, para o equilíbrio de dessorção (K_d^d) são

diferentes, considera-se que o soluto fica irreversivelmente ligado à superfície, tanto mais quanto maior for a diferença de ambos.

Paaso *et al.* (2002) referem a existência de irreversibilidade no processo de sorção do PCP em solos com elevado teor de matéria húmica, e alguns autores apontam que a presença de oxigénio molecular na solução aquosa induz a reacção química do soluto com a superfície por reacção de polimerização (Vidic *et al.*, 1990; Vidic e Suidan, 1991; Lu e Sorial, 2004). A confirmar esta consideração, Tanjore e Viraraghavan (1997) obtiveram um incremento de 300% na remoção de PCP por turfa com o aumento do oxigénio dissolvido de 2 para 26 mg/L na solução aquosa. Paralelamente, existem as evidências atrás referidas da formação de ligações de hidrogénio fortes entre o soluto e a superfície e da adequabilidade do ajuste dos dados experimentais da cinética pela equação de 2ª ordem. Por estas razões, planearam-se ensaios com o objectivo de avaliar a irreversibilidade do processo de sorção de PCP na casca de pinheiro.

Fizeram-se ensaios para a avaliação da histerese, nos quais após ser atingido o equilíbrio entre a casca de pinheiro e a solução aquosa contendo PCP, a solução foi decantada e no seu lugar colocado um volume igual mas de uma solução isenta de PCP. Após o tempo definido como suficiente para ser atingido novamente o equilíbrio, 24 horas, a solução aquosa foi retirada para análise de PCP e substituída por uma nova solução isenta de PCP. Este procedimento repetiu-se quatro vezes, tendo sido obtidos os resultados experimentais representados na Figura 7.18. A partir destes resultados calculou-se para cada situação o coeficiente de distribuição, e o índice de histerese (IH), de acordo com a Equação 2.25, que estão referidos na Tabela 7.12.

$$IH = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} [T, C_e] \quad \text{Equação 2.25}$$

Como consequência do aumento do coeficiente de distribuição da 1ª dessorção relativamente à sorção, verifica-se que a sorção de PCP sofre um fenómeno de histerese, com IH de 0,28, mostrando em alguma extensão a irreversibilidade do processo. Chen *et al.* (2004) estudaram a sorção de PCP em solos e também obtiveram evidências de histerese, considerando que o factor que lhe estava subjacente prendia-se com o carácter condensado da fracção lipídica que interage fortemente com solutos orgânicos via forças de van der Waals.

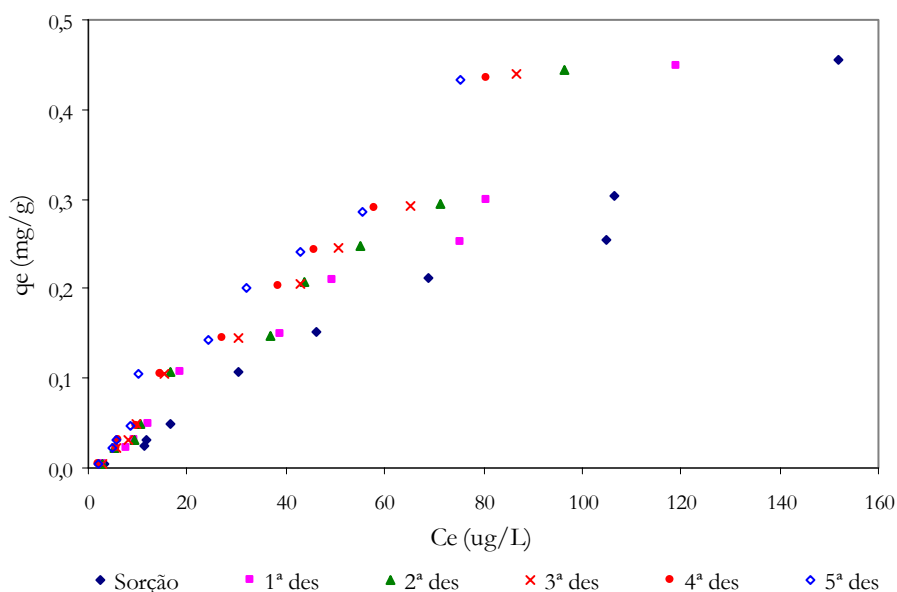


Figura 7.18 Equilíbrio de sorção e dessorção do PCP na casca de pinheiro a 25°C.

Tabela 7.12 Coeficientes de distribuição obtidos no equilíbrio de sorção e dessorção do PCP na casca de pinheiro.

	Sorção	1ª dessorção	2ª dessorção	3ª dessorção	4ª dessorção	5ª dessorção
K_d^s (L/g)	$2,87 \pm 0,08$					
K_d^d (L/g)		$3,7 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,2$
IH		0,28	0,57	0,71	0,86	0,94

O aumento do coeficiente de partição do equilíbrio de dessorção para as diferentes lavagens demonstra que gradualmente a fracção que é retirada da superfície do sorvente é inferior. Contudo, esta tendência tende a ser menos acentuada com a prossecução dos ensaios de dessorção.

As razões que podem levar à histerese de fenómenos de sorção estão relacionados com ligações irreversíveis a centros activos específicos da superfície do sorvente, velocidades lentas de dessorção, aprisionamento das moléculas nas estruturas físicas da superfície ou erros experimentais (Chen *et al.*, 2004). Para despistar os erros relacionados com o desempenho experimental foi feito paralelamente um ensaio em branco nas mesmas condições dos restantes mas sem casca de pinheiro. Devido à baixa porosidade da casca de pinheiro é pouco provável

que a razão da histerese seja o aprisionamento das moléculas do PCP nos seus poros. Assim, considerando que uma fracção da casca interage quimicamente com o PCP pode ser concluído que a irreversibilidade da sorção está directamente relacionada com as ligações específicas da molécula de PCP a centros activos da superfície da casca de pinheiro que podem alterar a estrutura da matéria orgânica superficial. Também a celulose da casca contribui nalguma extensão para a histerese, uma vez que na região amorfa deste polímero estabelecem-se pontes de hidrogénio irreversíveis, inclusive com as próprias moléculas do solvente. Independentemente da causa, pode afirmar-se que há uma estabilização efectiva do PCP na casca de pinheiro, sendo um meio eficaz de reduzir a mobilidade deste poluente no ambiente.

7.2.6 Conclusão

O equilíbrio de sorção de PCP em casca de pinheiro é bem representado por uma isotérmica linear sem saturação do sorvente, o que significa que o PCP tem maior afinidade para a superfície do sorvente que para a fase aquosa. Este resultado sugere que existe partição do soluto entre a fase sólida e aquosa. Como o PCP é um composto hidrofóbico orgânico ionizável, o pH influencia bastante este equilíbrio, predominantemente na região onde existe a espécie aniónica de maior solubilidade, com a diminuição do coeficiente de distribuição de 2,73 L/g para 0,007 L/g, a pH 2 e pH 7, respectivamente. Na gama de pH ácido não é sentida a influência da temperatura no equilíbrio de sorção, entre 10° e 35°C. A capacidade do sistema aumenta para as partículas de menores dimensões.

Os mecanismos que estão envolvidos na retenção da molécula de PCP na superfície da casca de pinheiro prendem-se com a formação de ligações hidrofóbicas e pontes de hidrogénio. As primeiras estabelecem-se devido à reduzida solubilidade do PCP na fase aquosa e à afinidade com as estruturas aromáticas e lipofílicas da superfície. Esta afinidade resulta na formação de ligações de van der Waals entre os electrões do anel aromático do PCP e os electrões das estruturas aromáticas e cadeias longas da superfície. Por outro lado, a presença do grupo hidroxilo na molécula potencia a formação de pontes de hidrogénio com os grupos semelhantes das fracções constituintes da casca de pinheiro. Por estas razões verifica-se que uma fracção do PCP fica irreversivelmente sorvida à superfície da casca de pinheiro, avaliado por um fenómeno de histerese.

Pode afirmar-se que o sistema pode aplicar-se na gama de pH onde predomina a espécie molecular.

7.3 ENSAIOS EM COLUNA

Os ensaios de equilíbrio são frequentemente complementares de ensaios em colunas que são uma ferramenta fundamental para proceder ao dimensionamento do sistema, avaliar o tempo de funcionamento e consequente periodicidade de renovação do sorvente. Esta informação pode ser obtida das curvas de ruptura, também conhecidas como curvas de *breakthrough* ou perfis de variação da concentração com o tempo (Cooney, 1998). Estas curvas são descritas por modelos matemáticos que têm como base várias equações que definem o transporte do soluto ao longo da coluna, nomeadamente (Rodrigues e Dias, 2004):

1. equações de conservação;
2. lei de equilíbrio da sorção na interface fluido/sólido;
3. leis cinéticas;
4. leis constitutivas; e
5. condições iniciais e fronteira.

A transferência do soluto da fase líquida para a fase sólida pode definir-se pela equação do balanço material num elemento de volume da coluna representado na Equação 7.4 e pela equação que relaciona a quantidade sorvida com a concentração de equilíbrio (Equação 7.5),

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad \text{Equação 7.4}$$

$$\bar{q} = f(C) \quad \text{Equação 7.5}$$

onde ε é a porosidade do leito, ρ a massa volúmica do sólido, C a concentração do soluto no fluido, $\bar{q}$ a concentração do soluto na fase sólida relativa à massa de sorvente (média), v a velocidade intersticial do fluido e D_L o coeficiente de dispersão axial para um escoamento pistão (Wankat, 1990).

A modelação dos sistemas tem como finalidade compreender a resposta da coluna, no que diz respeito à quantificação da concentração à saída relativamente às condições de entrada. Uma estratégia de modelização consiste em aplicar modelos simples de forma que a informação resultante seja válida para obter parâmetros úteis para o dimensionamento, assim como a sua variação em função das condições operatórias (Rodrigues e Dias, 2004). Vários autores sugerem modelos matemáticos simples para prever o comportamento dinâmicos das colunas (Thomas, 1944; Rutheven, 1984; Wankat, 1990; Aksu e Gönin, 2004). Neste trabalho foi feita uma análise da aplicabilidade de alguns modelos simplificados ao sistema PCP-casca de pinheiro nos ensaios preliminares realizados em coluna, modelos esses descritos na Tabela 7.13. A opção destes teve como base a sua capacidade de descrever sistemas semelhantes ao caso em estudo.

Os ensaios prévios foram desenvolvidos numa coluna de cerca 19 mm de diâmetro, com partículas de casca de pinheiro de dimensões entre 0,15 e 0,45 mm, caudal de afluente de 8,8 mL/min e concentração inicial de PCP de 0,1 mg/L a pH 4,6. A razão entre o diâmetro interno da coluna e o diâmetro médio das partículas deve ser superior a 20, por forma a minimizar os caminhos preferências do efluente ao longo da coluna e a variação de velocidade no interior do leito (Cooney, 1998). Uma vez que o valor máximo admissível da concentração de PCP em águas superficiais é 2 µg/L (Decreto Lei nº56/99 de 22 de Fevereiro), definiu-se este valor para a concentração de ruptura da coluna, ou $C/C_0 = 0,02$ (nas condições do ensaio).

Tabela 7.13 Equações de alguns modelos matemáticos que representam a curva de ruptura

Modelo	Forma linearizada	Forma não linear	Definição das constantes do modelo
Thomas	$\ln(C_0 / C - 1) = \frac{k_{Tb} Q_0 M}{Q} - k_{Tb} C_0 t$	$C / C_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Tb}}{Q} (Q_0 M - C_0 V)\right)}$	k_{Tb} - coeficiente cinético, L/(h.mg) Q_0 - concentração, máxima do soluto no sorvente, mg/g
Adams-Bohart	$\ln(C / C_0) = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{H}{v}$	$C / C_0 = \exp\left(k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{H}{v}\right)$	k_{AB} - coeficiente cinético, L/(h.mg) N_0 - concentração de saturação, mg/L
Yoon-Nelson	$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN} t - \tau k_{YN}$	$C / C_0 = \frac{\exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})}$	k_{YN} - coeficiente cinético, L/(h.mg) τ - tempo correspondente a 50% de saturação

Dos parâmetros não específicos dos modelos apresentados na Tabela 7.13, Q representa o caudal do efluente na coluna (L/h), M a massa de sorvente (g), V o volume tratado (L), H a altura do leito de casca de pinheiro (cm), v a velocidade linear do efluente (cm/h), C_0 a concentração de PCP no afluente à coluna (mg/L) e C a concentração de PCP no tempo t (min).

Na Tabela 7.14 apresentam-se os valores dos parâmetros dos modelos obtidos pelos ajustes aos resultados experimentais de uma coluna de 8 g de casca de pinheiro, correspondendo à altura do leito de 12,6 cm. Na Figura 7.19 estão representados os ajustes dos vários modelos em estudo que prevêem o comportamento dinâmico da coluna de casca de pinheiro. A análise dos modelos baseia-se nos erros médios entre os dados experimentais e os obtidos pela equação matemática do modelo, avaliados pela Equação 7.6,

$$Erro(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{(C/C_0)_{experimental,i} - (C/C_0)_{teórico,i}}{(C/C_0)_{experimental,i}} \right|}{N} * 100 \quad \text{Equação 7.6}$$

onde N representa o número de medições e os índices *experimental* e *teórico* referem-se aos valores obtidos experimentalmente e aos determinados pelo modelo teórico, respectivamente (Aksu e Gönen, 2004).

Tabela 7.14 Ajuste de vários modelos de comportamento dinâmico da coluna de casca de pinheiro na sorção de PCP.

Modelo	Parâmetros	r^2	$Erro\ (\%)$
Thomas	$k_{th}\text{ (L/(h.mg))}$	$0,70 \pm 0,03$	0,955
	$Q_o\text{ (mg/g)}$	$0,41 \pm 0,06$	
Adams-Bohart	$k_{AB}\text{ (L/(h.mg))}$	$0,21 \pm 0,02$	0,946
	$N_o\text{ (mg/L)}$	$0,436 \pm 0,007$	
Yoon-Nelson	$k_{YN}\text{ (L/(h.mg))}$	$0,054 \pm 0,003$	0,987
	$t\text{ (min)}$	72 ± 1	

O modelo de Adams-Bohart é normalmente utilizado para descrever a fase inicial da curva de ruptura de carvão activado, assumindo que a velocidade de sorção é proporcional à capacidade residual do sorvente e à concentração do soluto (Aksu e Gönin, 2004). A representação gráfica

deste modelo não caracteriza bem os pontos experimentais de sorção de PCP pela casca de pinheiro, mesmo na fase inicial, obtendo-se um valor para o erro do modelo de 48,8%.

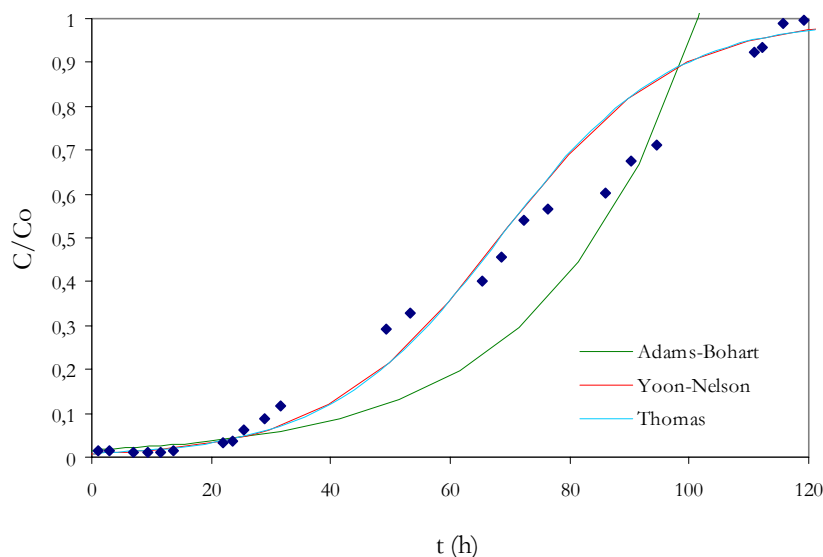


Figura 7.19 Ajuste de vários modelos que prevêem o comportamento dinâmico de uma coluna de casca de pinheiro ($H=12,6$ cm, $C_0=0.1$ mg/L, tamanho da partícula=0,15 a 0,45 mm, pH =4,6).

Os Modelos de Thomas e Yoon-Nelson apresentam melhor ajuste, sendo mesmo muito semelhantes na sua forma de representar o sistema. O primeiro tem a vantagem de fornecer a informação relativa à capacidade do sorvente. Este modelo, embora originalmente tenha sido desenvolvido para representar a permuta iônica em zeólitos (Thomas, 1944) é aplicado de forma generalizada, sendo também conhecido por modelo de reacção, uma vez que descreve bem sistemas cuja cinética de sorção seja de 2ª ordem, o que se verifica na sorção de PCP pela casca de pinheiro. Outros pressupostos subjacentes prendem-se com a consideração que não há dispersão axial na coluna e que na isotérmica de equilíbrio o factor de separação é constante (Aksu e Gönin, 2004).

O modelo de Yoon-Nelson é muito simples e foi desenvolvido para descrever as curvas de ruptura de gases ou vapores em carvão activado (Aksu e Gönin, 2004) apresentando a vantagem de não necessitar de dados relativos às características dos sistemas. Embora ambos modelem o sistema, vai ser dada especial atenção ao modelo de Thomas uma vez que tem sido aplicado com sucesso em sistemas de sorção com materiais alternativos ao carvão activado e cujos pressupostos

estão abrangidos no caso em estudo. Os valores dos seus parâmetros obtidos pelo ajuste linear estão descritos na Tabela 7.15, assim como os respectivos coeficientes de correlação e erros, para as várias alturas do leito de casca de pinheiro, H . As curvas obtidas com estes parâmetros e os resultados experimentais estão representadas na Figura 7.20.

Tabela 7.15 Parâmetros do modelo de Thomas aplicado a diferentes alturas do leito de casca de pinheiro.

	H (cm)			
	5,1	6,6	9,4	12,6
k_{Tb} (L/(mg.h))	$3,46 \pm 0,06$	$2,5 \pm 0,1$	$0,99 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,03$
Q_0 (mg/g)	$0,22 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,06$
r^2	0,972	0,966	0,945	0,955
Erro (%)	35,6	19,1	17,8	19,8

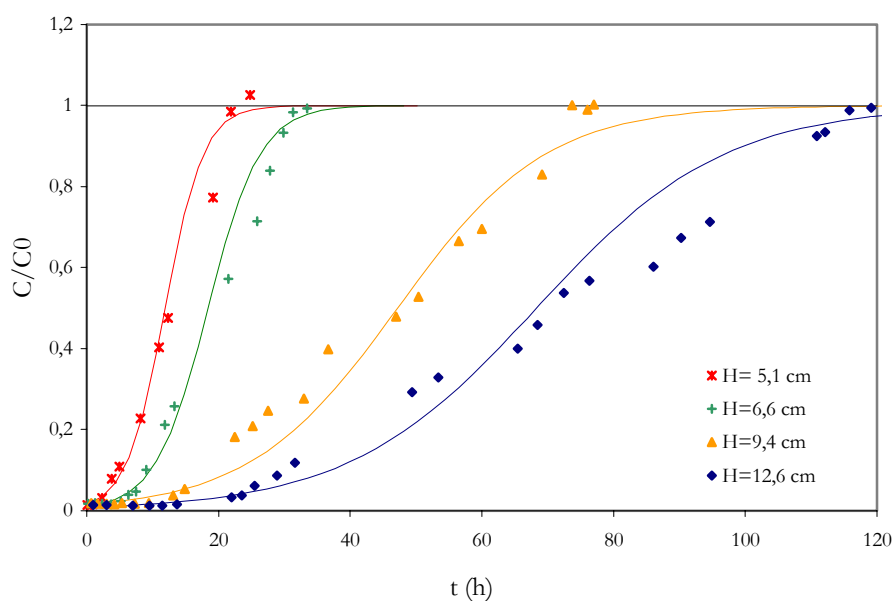


Figura 7.20 Comparação das curvas de ruptura experimentais e previstas pelo modelo de Thomas a diferentes alturas do leito de casca de pinheiro ($Q= 8,8$ mL/min, $C_0= 0,1$ mg/L, tamanho da partícula=0,15-0,45 mm, pH=4,6).

Tendo em consideração a incerteza do método de quantificação do PCP, pode dizer-se que as curvas ajustam os resultados experimentais, principalmente para colunas de menores dimensões. À medida que aumenta a quantidade de sorvente na coluna e consequentemente a sua altura efectiva, aumenta linearmente a capacidade máxima do sorvente, Q_0 ($r^2=0,993$), e diminui a

constante de Thomas k_{TH} , segundo uma equação de 2ª ordem ($r^2=0,9925$). Esta variação está representada na Figura 7.21.

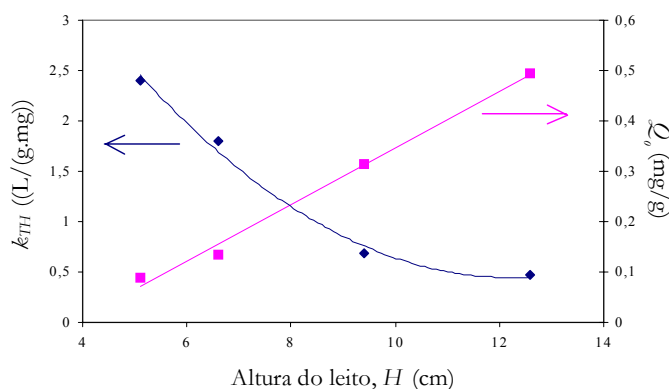


Figura 7.21 Variações dos parâmetros do modelo de Thomas com a altura do leito de casca de pinheiro.

O valor do parâmetro Q_0 do modelo de Thomas reflecte a capacidade máxima ou total de sorção do material na coluna. Esse valor corresponde à área superior da curva de saturação que representa a concentração do efluente (mg/L) em função do tempo (min). Efectuando este cálculo determina-se Q_0 experimental que pode ser comparado com o valor teórico obtido pelo ajuste do modelo. Esta informação está registrada na Tabela 7.16.

Tabela 7.16 Comparação da capacidade máxima dos sorvente obtido pelo modelo de Thomas e calculado pela integração dos dados experimentais.

	H (cm)			
	5,1	6,6	9,4	12,6
Q_0 teórico (mg/g)	0,22	0,23	0,39	0,41
Q_0 experimental (mg/g)	0,30	0,30	0,44	0,54

Existe alguma disparidade entre o valor de Q_0 teórico e o experimental, sendo este último superior. Em situações em que o ajuste representa bem os resultados experimentais esses valores deveriam ser bastante próximos. Neste caso, a capacidade máxima calculada por integração dos resultados experimentais resulta num valor superior, indicando que o modelo, apesar de adequado faz um ajuste por defeito aos resultados.

O parâmetro Q_0 , que representa a quantidade sorvida por unidade de massa de sorvente deveria ser constante. O aumento verificado pode resultar de uma zona de transferência de massa (ξ_{tm}) com altura muito grande, que resulta em maiores capacidades em colunas de maiores dimensões.

Um aspecto que pode ser avaliado pelo aspecto das curvas de saturação é a variação da sua inclinação resultado da zona de sorção relativamente grande. Um resultado semelhante foi apresentado por Poots *et al* (1976), Walker e Weatherley (1997, 2001), Aksu e Gönin, (2004) e Vijayaraghavan *et al.* (2005). Walker e Weatherley (2001) sugerem que a inclinação da curva varia porque a ξ_{tm} é relativamente grande. Quando as colunas são mais pequenas, a inclinação é maior, a ξ_{tm} pode ter uma altura inferior, atingindo o fundo da coluna rapidamente. De acordo com Moreno-Castilla (2004), a altura da ξ_{tm} é uma medida da eficiência das sorção da coluna, sendo tanto maior quanto menor for a ξ_{tm} .

A curva de ruptura seria uma função degrau para separação favoráveis, ou seja, quando a coluna atinge a saturação a concentração do soluto à saída mudaria instantaneamente de zero para $C=C_0$, com a forma em “S” (Wankat, 1990). Isto ocorre quando não há dispersão axial e difusão molecular do soluto no leito. Pelo contrário quando os efeitos de dispersão não podem ser desprezados ocorre espalhamento da zona central da curva prevista pela teoria do movimento do soluto o que impõe a variação da inclinação da curva de ruptura da coluna (Wankat, 1990). Este aspecto deverá ser tido em conta em trabalhos futuros, sendo esta a provável causa do afastamento do ajuste do modelo de Thomas aos resultados experimentais aqui reportados.

O modelo de *Bed Depth Service Time*, BDST, representado pela Equação 2.26 (Hutchins, 1973) baseia-se na medição física da capacidade da coluna até à concentração de ruptura, ou seja, durante o seu tempo de funcionamento, desprezando as resistências externas e internas de transferência do soluto entre as fases. Considera, portanto, que o processo baseia-se num fenómeno de superfície:

$$t_b = \frac{N_0}{C_0 v} H - \frac{1}{k C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad \text{Equação 2.26}$$

A representação gráfica do tempo de ruptura em função da altura do leito, H , a 8,8 mL/min é linear, representada pela Equação 7.7 ($r^2=0,9956$) representada na Figura 7.22, o que indica a validade do modelo de BDST.

$$t_b = 103,22H - 432,13$$

Equação 7.7

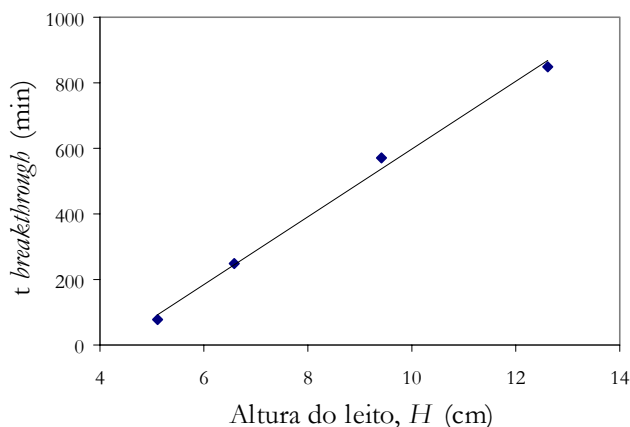


Figura 7.22 Variação do tempo de ruptura, t_b , com a altura do leito de casca de pinheiro com $C_0=0,1$ mg/L e $Q=8,8$ mL/min.

Logicamente, o tempo de funcionamento da coluna aumenta com a altura do leito, e, consequentemente, com a quantidade de sorvente na coluna. Do declive deste segmento de recta retira-se a informação da capacidade sorção por unidade de volume do leito, N_0 de 8,3 mg/L para a concentração inicial de 0,1 mg/L e velocidade linear da solução na coluna de 0,8 cm/min. O parâmetro cinético, k , obtido pela intercepção deste segmento de recta com o eixo das ordenadas, caracteriza a velocidade de transferência do soluto da fase aquosa para a fase sólida, obtendo-se um valor de 0,023 L/(mg.min).

O valor do inverso do declive do segmento de recta que relaciona o tempo de funcionamento da coluna com a altura do leito ($1/b = 0,10$ cm/min), multiplicado pela área transversal da coluna e pela massa volúmica específica da casca de pinheiro fornece informação relativa ao esgotamento e necessidade de renovação do sorvente na coluna. Nestas condições, com a área transversal da coluna de 2,91 cm², gastam-se 3,1x10⁻⁵ kg por minuto de funcionamento, ou de outra forma se a coluna tiver 1 kg de casca de pinheiro, o leito terá de ser substituído ao fim de cerca de 22 dias.

Para determinar o tempo de funcionamento da coluna noutras condições de caudal, ou melhor da velocidade, e concentração do soluto no afluente, multiplica-se o valor do declive pela razão de caudal ou concentração original relativamente à desejada. A alteração do declive permite verificar para uma altura do leito de sorvente na coluna o novo tempo de ruptura da coluna. A

rentabilização do funcionamento destas instalações passa pela colocação em série de várias colunas, aproveitando as restantes potencialidades da casca nas colunas.

IV. CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

8. CONCLUSÕES GERAIS

A caracterização da casca de pinheiro permitiu verificar que este material é bastante heterogéneo com área superficial específica muito reduzida. Do ponto de vista químico tem maior percentagem de lenhina e extractáveis e menor percentagem de polissacarídeos do que o serrim de pinheiro, resultando em menor percentagem de voláteis e maior de carbono fixo e cinzas. A estrutura aromática condensada dos extractáveis, entre os quais os taninos, insinua um comportamento térmico semelhante ao da lenhina.

No que respeita à composição superficial dos materiais destaca-se que a casca de pinheiro tem maior teor de carbono e maior aromaticidade do que a serrim de pinheiro, a casca tratada e o extracto alcalino, assim como menor percentagem de grupos hidroxilo, comportando-se como um material ácido. Quanto ao serrim de pinheiro, a sua percentagem maior de celulose resulta na identificação de percentagem maior de grupos hidroxilo, razão pela qual é um material com menor acidez relativamente à casca de pinheiro. O extracto alcalino, de cor bastante escura devido à presença dos taninos, é o material mais ácido, com elevado teor aromático e com maior percentagem de grupos carboxílicos à superfície, enquanto a casca tratada apresenta a maior percentagem de grupos hidroxilo à superfície e também maior razão O/C, sendo de esperar que seja este material o que exiba menor hidrofobicidade. Dos materiais estudados é o que tem maior carácter básico.

A cinética da sorção de PCP na casca de pinheiro, assim como nos restantes materiais é bem descrita pelo modelo de 2ª ordem, indiciando que as interacções envolvidas entre o soluto e a superfície do sorvente envolvem uma reacção química. O processo tem uma fase inicial bastante rápida, fundamentalmente na gama de pH ácido, onde predomina a espécie molecular. É também nesta região que a extensão da sorção é maior devido à menor solubilidade do PCP. Devido às características físicas da casca de pinheiro resulta um processo de superfície, cujo passo limitante é a formação das ligações entre o soluto e a sorvente à superfície potenciado em partículas de menores dimensões. Neste processo, a velocidade inicial de sorção aumenta com o aumento da

concentração inicial de PCP eliminando a hipótese de a transferência de massa no filme exterior da partícula ser o passo limitante da sorção.

O equilíbrio de sorção de PCP em casca de pinheiro é bem representado por uma isotérmica linear sem saturação do sorvente, o que significa que o PCP tem maior afinidade para a superfície do sorvente que para a fase aquosa. Este resultado sugere que existe partição do soluto entre a fase orgânica e aquosa. Como o PCP é um composto hidrofóbico orgânico ionizável, o pH influencia bastante este equilíbrio, sobretudo na região onde predomina a espécie aniônica de maior solubilidade, com a diminuição do coeficiente de distribuição de 2,73 L/g para 0,007 L/g, a pH 2 e pH 7, respectivamente. Na região ácida do pH não é sentida a influência da temperatura no equilíbrio de sorção, entre 10° e 35°C. A capacidade de sorção do sistema aumenta para partículas de menores dimensões.

Os mecanismos que estão envolvidos na retenção da molécula de PCP na superfície da casca de pinheiro prendem-se com a formação de ligações hidrofóbicas e pontes de hidrogénio. As primeiras estabelecem-se devido à reduzida solubilidade do PCP na fase aquosa e à afinidade com as estruturas aromáticas e lipofílicas da superfície. Esta afinidade resulta na formação de ligações de van der Waals entre os electrões do anel aromático do clorofenol e os electrões das estruturas aromáticas e cadeias longas da superfície. Por outro lado, a presença do grupo hidroxilo na molécula potencia a formação de pontes de hidrogénio com os grupos semelhantes das fracções constituintes da casca de pinheiro. Por estas razões verifica-se que uma fracção do PCP fica irreversivelmente sorvida à superfície da casca de pinheiro, avaliado por um fenómeno de histerese.

Com os ensaios preliminares em colunas pequenas utilizando casca de pinheiro como sorvente obtiveram-se curvas de ruptura para diferentes quantidades e consequentemente diferentes alturas do leito de sorvente. O modelo de Thomas ajusta razoavelmente as curvas de ruptura obtidas experimentalmente. Verificou-se a validade do modelo de tempo de serviço da altura da coluna (BDST), que funciona como uma ferramenta importante no re-dimensionamento do sistema ou *scale-up*

9. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

No presente trabalho, procurou-se estudar a capacidade de sorção da casca de pinheiro relativamente ao pentaclorofenol. Definiram-se as variáveis importantes no processo de sorção, bem como se estimaram alguns parâmetros que permitem prever a capacidade de sorção.

A validação destes resultados para efeitos de aplicação prática efectiva deveria incluir, no futuro, um estudo da variabilidade das características deste material, através de uma amostragem alargada, de forma a prever os intervalos de confiança reais dos parâmetros de sorção estimados, bem como de caracterização física e química.

Por outro lado, todo o trabalho foi realizado em sistemas modelo, pelo que no futuro, se sugere o estudo do comportamento do sistema em presença de efluentes mais complexos e condições operatórias próximas das verificadas em instalações de tratamentos de efluentes líquidos em funcionamento. A competição de alguns poluentes para os locais activos da superfície da casca do pinheiro deverá ser um parâmetro a ter em conta no processo de *scale-up*.

Além disso, pretendendo ser esta uma solução barata, mas viável para tratamento de águas contaminadas, julgamos extremamente útil o alargamento do estudo de capacidade de sorção a outros poluentes orgânicos vestigiários.

Outro aspecto muito importante é o destino posterior da casca contaminada. Já foi desenvolvido algum trabalho preliminar, no âmbito da disciplina de Qualidade do Ambiente do 3º ano do Curso de Bacharelato em Engenharia do Ambiente do IPV, que teve como fundamento a biorremediação de solos e outras matrizes contaminadas com PCP. Concretamente, alguma bibliografia refere a eficiência de fungos brancos – *White rot fungi*, os quais produzem uma grande variedade de enzimas que degradam a lenhina (Tuomela *et al.*, 2002) e, como estas enzimas não são específicas, também degradam outros substratos como o PCP (Lamar *et al.*, 1990; Rüttiman-Johnson e Lamar, 1997; Tuomela *et al.*, 1999; Lamar e Dietrich, 1990, Mileski *et al.*, 1988; Lamar e Evans, 1993). Contudo, especial atenção deverá ser dada ao facto de haver espécies de fungos que são bastante sensíveis ao PCP e seus metabolitos (Ruckdeschel e Renner, 1986; Alleman *et al.*, 1992). No decorrer deste trabalho preliminar foi possível desenvolver fungos autóctones na casca em solução, de estirpe não identificada, com os quais foram realizados ensaios que tiveram como

objectivo verificar a extensão da degradação da casca contaminada, seguindo metodologias propostas por Glenn e Gold (1983). Verificou-se, ao fim de 49 dias de incubação, a degradação da lenhina e que o PCP não se encontrava a níveis tóxicos para esta espécie de fungo (Correia e Mendes, 2004). Devido a várias limitações, estes ensaios não tiveram continuidade, pelo que terá um especial interesse em trabalho futuro. Dentro deste tema seria bastante importante estudar os factores que optimizam o processo de degradação e dimensionar um sistema versátil para aplicações em situações reais.

BIBLIOGRAFIA

1. Abbas, M.N., Mostafa, G.A.E., Homoda, A.M.A., PVC membrane ion selective electrode or the determination of pentachlorophenol in water, wood and soil using tetrazolium pentachlorophenolate, *Talanta*, 2001, 55, 647–656.
2. Acemioğlu, B., Alma, M.H., Sorption of copper (II) ions by pine sawdust, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2004, 62, 268-272.
3. Add-Braun, G., Johannsen, K., Kleiser, M., Frimmel, F.H., Adsorption behaviour of humic substances on activated carbon: comparison with the physical and chemical character of materials from different origin, *Environment International*, 1994, 20, 397-403.
4. Ahmad, R., Kookana, R.S., Alston, A.M., Skjemstad, J.O., The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 878-884.
5. Ajmal, M., Rao, R. A. K., Anwar S., Ahmad, J., Ahmad, R., Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *Bioresource Technology*, 2003, 86, 147–149
6. Ake, C. L., Wiles, M. C., Huebner, H. J., McDonald, T. J., Cosgriff, D., Richardson, M. B., Donnelly, K. C., Phillips, T. D., Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater, *Chemosphere*, 2003, 51, 835-844.
7. Aksu, Z., Gönen, F., Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, 2004, 39, 599-613.
8. Al-Ashe, S., Duvnjak, Z., Sorption of heavy metals from synthetic solutions and industrial wastewater using plant materials, *Water Quality Research Journal of Canada*, 1999, 34, 481-503.
9. Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Rousan, D., Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater, *Journal of Cleaner Production*, 2003, 11, 321–326.
10. Alleman. B.C., Logan, B.E., Gilbertson, R.L., Toxicity of pentachlorophenol to six species of white rot fungi as a function of chemical dose, *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58, 4048-4050.

11. Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. A., Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286, 101–109.
12. Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A., Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresource Technology*, 2003, 88, 143–152.
13. Allen, S.J., Murray, M., Brown, P., Flynn, O., Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater, *Resources, Conservation and Recycling*, 1994, 11, 25–39.
14. Alpendurada, M.F., Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis, *Journal of Chromatography A*, 2000, 889, 3–14.
15. Alves, M.M., Beça, C.G.G., Guedes de Carvalho, R., Castanheira, J.M., Pereira, M.C.S., Vasconcelos, L.A.T., Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by *Pinus sylvestris* bark, *Water Research*, 1993, 27, 1333–1338.
16. Awawdeh, A.M., Harmon, H.J., Spectrophotometric detection of pentachlorophenol (PCP) in water using immobilized and water-soluble porphyrins, *Biosensors and Bioelectronics* 2005, 20, 1595–1601.
17. Azevedo, D.A., Lacorte, S., Vinhas, T., Viana, P., Barcelo, D., Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2000, 879, 13–26.
18. Baciocchi, R., Attinà, M., Lombardi, G., Boni, M.R., Fast determination of phenols in contaminated soils, *Journal of Chromatography A*, 2001, 911, 135–141.
19. Bagheri, H., Saraji, M., New polymeric sorbent for the solid-phase extraction of chlorophenols from water samples followed by gas chromatography–electron-capture detection, *Journal of Chromatography A*, 2001, 910, 87–93.
20. Benerjee, S., Dastidar, M.G., Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics, *Bioresource Technology*, 2005 (*In press*).
21. Barták, P., Čáp, L., Determination of phenols by solid-phase microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1997, 767, 171–175.
22. Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., Cadmium uptake by lignocellulosic materials: Effect of lignin content, *Separation Science & Technology*, 2004, 39, 1163–1175.
23. Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater, *Industry Engineering Chemical Research*, 2002, 41, 3580–3585.

-
24. Bayard, R., Barna, L., Mahjoub, B., Gourdon, R., Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 46, 61-80.
 25. Beardsell, D., Toxic pine bark in potting mixes, *Agriculture Notes*, Department of Natural Resources and Environment, State of Victoria, 1999, ISSN 1329-8062.
 26. Becker, R., Buge, H., Win, T., Determination of pentachlorophenol (PCP) in waste wood – method comparison by a collaborative trial, *Chemosphere* 2002, 47, 1001–1006.
 27. Becker, R., Nehls, I., Dorgerloh, U., Interlaboratory comparisons – demonstrating degree of equivalence, *Accreditation and Quality Assurance*, 2003, 8, 150-155.
 28. Becker, K., Schulz, C., Kaus, S., Seiwert, M., Seifert, B., German Environment Survey (GerES III): Environment pollutants in the urine of the German population, *International Journal of Hydrology and Health*, 2003, 206, 15-24.
 29. Bell, J.P., Tsezos, M., Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1987, 59, 191-198.
 30. Bengtsson, G., Lindqvist, R., Piwoni, M.D., Sorption of trace organics to colloidal clays, polymers and bacteria, *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57, 1261-1270.
 31. Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., García, J., Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol, *Chemosphere*, 2003, 51, 651 –662.
 32. Boyd, S. A., Sun, S., Lee J. F., and Mortland M. M., Pentachlorophenol sorption by organo-clays, *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36, 2, 125-130.
 33. Boyd-Wilson, K., Walter, M., Development of a biotechnology tool using New Zeland white-rot fungi to degrade pentachlorophenol, In: *Proceedings of the 14th Annual Conference of the Waste Management Institute*, New Zeland, November, 2002.
 34. Brandt, S., Zeng, A.P., Deckwer, W.D., Adsorption and desorption of pentachlorophenol on cells of *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-1, *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 55, 480-489.
 35. Brás, I.P., Santos, L., Alves, A., Organochlorine Pesticides Removal by Pinus Bark Sorption, *Environmental Science Technology*, 1999, 33, 631–634.
 36. Brixie, J.M., Boyd, S.A., Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol, *Journal of Environment Quality*, 1994, 23, 1283-1290.
 37. Brown, P., Jefcoat, I.A., Parrish, D., Gill, S., Graham, E., Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Advances in Environmental Research*, 2000, 4, 19-29.

38. Brownawell, B. J., Chen H., Collier J. M., and Westall J. C., Adsorption of organic cations to natural minerals, *Environmental Science & Technology*, 1990, 24, 1234-1241.
39. Buchholz, K. D., Pawliszyn, J., Determination of Phenols by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatographic Analysis, *Environmental Science Technology*, 1993, 27, 2844-2848.
40. Buchholz, K. D., Pawliszyn, J., Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols, *Analytical Chemistry*, 1994, 66, 160-167.
41. Buhr, A., Genning, C., Salthammer, T., Trace analysis of pentachlorophenol (PCP) in wood and wood-based products – comparison of sample preparation procedures, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 367, 73–78.
42. Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M., Adsorption of phenols by papermill sludges, *Environmental Pollution*, 2002, 118, 315-319.
43. Carbon adsorption Isotherms for toxic organic, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/8-80-023, April 1980, Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH.
44. Castillo, M., Puig, D., Barceló, D., Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography: Use of liquid-solid extraction cartridges for stabilization of phenols, *Journal of Chromatography A*, 1997, 778, 301-311.
45. Cessna, A.J., Waite, D.T., Constable, M., Concentrations of pentachlorophenol in atmospheric samples from three canadian locations, 1994, *Bulletin Environmental Contaminant Toxicology*, 1997, 58, 651-658.
46. Cheftez, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Pyrene sorption by natural organic matter, *Environmental Science & Technology*, 2000, 34, 2925-2930.
47. Chen, S.T., Stevens, D.K., Kang, G., Pentachlorophenol and crystal violet degradation in water and soils using heme and hydrogen peroxide, *Water Research*, 1999, 33, 3657-3665.
48. Chen, Y., Chen, H., Xu, Y., Shen, M., Irreversible sorption of pentachlorophenol to sediments: experimental observations, *Environment International*, 2004, 30, 31-37.
49. Chin, Y. Aiken, G.R., Danielsen, K.M., Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity, *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, 1630-1635.
50. Chiu, C., Lin, T., Young, C., Short-term sorption of toluene vapor onto natural organic materials, *Water, Air and Soil Pollution*, 2003, 144, 223-241.

-
51. Christodoulatos, C., Mohiuddin, M., Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils, *Water Environment Research*, 1996, 68, 370-378.
 52. Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II), *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 2004, 230, 57-65.
 53. Colosio, C., Corsini, E., Barcellini, W., Maroni, M., Immune parameters in biological monitoring of pesticide exposure: current knowledge and perspectives, *Toxicology Letters*, 1999, 108, 285-295.
 54. Cooney, D.O., *Adsorption design for wastewater treatment*, Boca Raton: Lewis Publishers, 1998, ISBN 1-56670-333-6.
 55. Correia, E.M.A., Mendes, J.A.S., Estudos para a conversão de resíduos de madeira em etanol, Trabalho realizado no âmbito da disciplina de Qualidade e Ambiente do 3º ano do Curso de Bacharelato em Engenharia do Ambiente, Escola Superior de Tecnologia de Viseu, 2004.
 56. Costa, J.B., *Caracterização e constituição do solo*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1991, ISBN 972-31-0073-8.
 57. Coughlin, R.W., Ezra, F.A., Role of the surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environmental Science & Technology*, 1968, 2, 291-297.
 58. Crosby, D.G, *Environmental chemistry of pentachlorophenol*, *Pure and applied chemistry*, 1981, 53, 1051-1080.
 59. CSTE.EEC, 1998, http://europa.eu.int/comm/health/ph_risk/committees/sct/docshtml/sct_out25_en.htm, acedido em Abril, 2005.
 60. Dąbrowski, A., Adsorption – from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, 93, 135-224.
 61. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., Selective adsorption of chromium VI in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 2002, 6, 533-540.
 62. Daniel, V., Huber, W., Bauer, K., Opelz, G., Impaired in-vitro lymphocyte responses in patients with elevated pentachlorophenol (PCP) blood levels. *Archives of Environmental Health*, 1995, 50, 287-292.
-

63. Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M.P., Geyer, W., Mattusch, J., Wennrich, R., Adsorption of metal cations from aqueous solution onto a natural and a model biocomposite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 2003, 219, 243-252.
64. Decisão N° 2455/2001/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 20 e Novembro de 2001 que estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água e altera a Directiva 2000/60/CE, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, L242, 2002.
65. Decreto Lei n° 236/98 de 1 de Agosto, *Diário da República -I Série A*, N° 176, 1998.
66. Decreto Lei n° 56/99 de 26 de Fevereiro, *Diário da República -I Série A*, N°48, 1999.
67. Deichmann, W., Schafer, L.J., Spectrophotometric Estimation of pentachlorophenol in tissues and water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1942, 14, 310-312.
68. Desimoni, E., Casella, G.I., Morone, A., Salvi, A.M., Rotunno, T., Di Croce, E., Remarks on the surface characterization of carbon fibres, *Surface and Interface Analysis*, 1992, 18, 623-630.
69. Desimoni, E., Casella, G.I., Morone, A., Salvi, A.M., XPS Determination of oxygen-containing functional groups on carbon –fibre surfaces and the cleaning of these surfaces, *Surface and Interface Analysis*, 1990, 15, 627-634.
70. Röhrig, L., Püttmann, M., Meisch, H., Determination of persistent organochlorine compounds in blood by solid phase micro extraction and GC-ECD, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 361, 192–196.
71. Directiva 1999/51/CE da Comissão de 26 de Maio de 1999, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, L0142, 1999.
72. Directiva 91/173/CEE do Conselho de 21 de Março de 1991, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, L 085, 1991.
73. Directiva 98/83/CE de 3 de Novembro relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, L0083, 1998.
74. Directiva do Conselho 86/280/EEC de 12 de Junho de 1986 que estabelece os valores limite e objectivos de qualidade para descarga de certas substâncias perigosas incluídas na Lista I do Anexo da Directiva 76/464/EEC, *Jornal Oficial da Comunidade Europeia*, L0280, 1986.
75. DiVincenzo, J.P., Sparks, D.L., Slow sorption kinetics of pentachlorophenol on soil: concentration effects, *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, 977-983.

-
76. DiVincenzo, J.P., Sparks, D.L., Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: evidence for different mechanisms, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 40, 445-450.
 77. Doorn, H., Grabanski, C.B., Miller, D.J., Hawthorne, S.B., Solid-phase microextraction with pH adjustment for the determination of aromatic acids and bases in water, *Journal of Chromatography A*, 1998, 829, 223-233.
 78. Duff, S. J. B., Kennedy, K. J., Brady, A. J., Treatment of dilute phenol/PCP wastewaters using the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, *Water Research*, 1995, 29, 645-651.
 79. Edgehill, R.U., Lu, G.Q., Adsorption characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, 71, 27-34.
 80. EHC 71, ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 71 – Pentachlorophenol, World Health Organization, Geneva, 1987, ISBN 92 4 154271 3.
 81. El-Guendi, M.S., Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Research*, 1991, 25, 271-273.
 82. Engwall, M.A., Pignatello, J.J., Grasso, D., Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by photo-fenton reaction, *Water Research*, 1999, 33, 1151-1158.
 83. EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Ellison SLR, Rosslein M, Williams A Editors, UK, 2nd Edition, 2000.
 84. Europe's environment: the third assessment, Environmental assessment report No 10 EEA, Copenhagen, 2003, ISBN 92-9167-574-1.
 85. Fang, X., He, Y., Liu, J., Wu, J., Oxidative decomposition of pentachlorophenol in aqueous solution, *Radiation Physics and Chemistry*, 1998, 53, 411-415.
 86. Farrell, J., Reinhard, M., Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms, *Environmental Science & Technology*, 1994, 28, 53-62.
 87. Fengel, D., Wegener, G, Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions, De Gruyter, 1989, Berlin, ISBN 3-11-012059-3.
 88. Fent, K., Effects of micropollutants, *EAWAG News*, 1996, 4, 8-12.
 89. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 1999, 37, 1379-1389.

90. Figueiredo, S.A., Boaventura, R.A., Loureiro, J.M., Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental, *Separation and Purification Technology*, 2000, 20, 129–141.
91. Fischer, W., Bund, O., Hauck, H.E., Thin-layer chromatographic analysis of phenols on TLC aluminium sheets RP-18 F_{254s}, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354, 889-891.
92. Fisher, B.E., Most unwanted: Persistent organic pollutants, *Environmental Health perspectives*, 1999, 107, A18-A23.
93. Fleet, G.H., *Wine microbiology and biotechnology*, Harwood Academic Publishers, 1992, ISBN 3-7186-5132-7.
94. Fradinho, D.M., Neto, C.P., Evtuguin, D., Jorge, F.C., Irle, M., Gil, M.H., Jesus, J.P., Chemical characterisation of bark and alkaline bark extrates from maritime pine grown in Portugal, *Industrial Crops and Products*, 2002, 16, 23-32.
95. Fries, G. F., Feil, V. J., Zaylskie, R. G., Bialek, K. M., Rice, C. P., Treated wood in livestock facilities: relationships among residues of pentachlorophenol, dioxins, and furans in wood and beef , *Environmental Pollution*, 2002, 116, 301-307.
96. Fukushima, M., Tatsumi, K., Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron (III), humic acid and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 1771-1778.
97. Garbarini, D.R., Lion, L.W., Influence of the nature of soil organics in the sorption of toluene and trichloroethylene, *Environmental Science & Technology*, 1986, 20, 1263-1269.
98. Gerhard, I., Frick, A., Monga, B., Runnebaum, B., Pentachlorophenol exposure in Women with gynecological and endocrine dysfunction, *Environmental Research Section A*, 1999, 80, 383-388.
99. Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A., General treatment and classification of solute adsorption isotherm. 2. Experimental Interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974a, 47, 766-778.
100. Giles, C.H., Smith, D., Hiutson, A., General treatment and classification of solute adsorption isotherm. 1. Theoretical, *Journal of colloid and interface science*, 1974b, 47, 755-765.
101. Glenn, J.K., Gold, M.H., Decolorization of several polymeric dyes by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology*, 1983, 45, 1741-1747.

-
102. Goldstain, I.S., Wood technology: Chemical aspects, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, 1997, 348-363, ISBN 0-8412-0373-3.
 103. Gondrexon, N., Renaudin, V., Petrier, C., Boldo, P., Bernis, A., Gonthier, Y., Degradation of pentachlorophenol aqueous solutions using a continuous flow ultrasonic reactor: experimental performance and modelling, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 5, 125–131.
 104. González-Dávila, M., Santana-Casiano, J.M., Pérez-Peña, J., Partitioning of hydrochlorinated pesticides to chitin in seawater: use of radial-diffusion model to describe apparent desorption hysteresis, *Chemosphere*, 1995, 30, 1477-1487.
 105. Gonzalez-Toledo, E., Prat, M.D., Alpendurada, M.F., Solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography for the analysis of phenolic compounds in water, *Journal of Chromatography A*, 2001, 923, 45–52.
 106. Graham, D., Characterization of physical adsorption systems. III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbon, *Journal of Physical Chemistry*, 1955, 59, 896-900.
 107. Grathwohl, P., Influence of organic matter from solids and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{oc} correlations, *Environmental Science & Technology*, 1990, 24, 1687-1692.
 108. Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z., Mingelgrin, U., Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, *Applied Clay Science*, 2004, 24, 159– 166.
 109. Gupta, V. K., Sharma, S., Yadav, I. S., Mohan, D., Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and *p*-nitrophenol from wastewater, *Journal of Chemical Technoogy & Biotechnology*, 1998, 71, 180-186.
 110. Guthrie, M. A., Kirsch, E. J., Wukasz, R. F., Grady, C. P. L., Jr., Pentachlorophenol biodegradation—II: Anaerobic , *Water Research*, 1984, 18, 451-461.
 111. Han, J.S., Stormwater filtration of toxic heavy metal ions using lignocellulosic materials. Selection process, fiberization, chemical modification and mat formation, In: *Proceedings of the 2nd Inter-Regional Conference on Environment-Water 99*, Lausanne – Switzerland, September 1-3,1999.
 112. Hanzlík, J., Jehlčka, J., Šebek, O., Weishauptová, Z., Machovič, V., Multi-component adsorption of Ag (I), Cd (II) and Cu (II) by natural carbonaceous materials, *Water Research*, 2004, 38, 2178-2184.
-

113. Harkin, J.M., Rowe, J.W., Bark and its possible uses, U.S.D.A. Forest Service, Research Note, FPL-091, 1971.
114. Harun, J., Labosky, Jr, P., Chemical constituents of five north-eastern barks, Wood and Fiber science, 1985, 17, 274-280.
115. Haussard, M., Gaballah, I., Kanari, N., de Donato, P., Barrès, D., Villieras, F., Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark, Water research, 2003, 37, 362-374.
116. Helaleh, M.I.H., Fujii, S., Korenaga, T., Column silylation method for determining endocrine disruptors from environmental water samples by solid phase micro-extraction, Talanta, 2001, 54, 1039–1047.
117. Heudorf, U., Angerer, J., Drexler, H., Current internal exposure to pesticides in children and adolescents in Germany: Blood plasma levels of pentachlorophenol (PCP), Lindane (γ -HCH), and dichloro(diphenyl)ethylene (DDE), a biostable metabolite of dichloro(diphenyl)trichloroethane (DDT), International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2003, 206, 485-491.
118. Heudorf, U., Letzel, S., Peters, M., Angerer, J., PCP in the blood plasma: Current exposure of the population in Germany, based on data obtained in 1998, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2000, 203, 135-139.
119. Hincapié, M., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Sánchez-Pérez, J.A., Ballesteros, M.M., Malato, S., Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances, Catalysis Today, 2005, *in press*.
120. Ho, T.-F.L., Bolton, J.R., Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution, Water Research, 1998, 32, 489-497.
121. Ho, Y., Chiang, T., Hsueh, Y., Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, Process Biochemistry, 2005, 40, 119–124.
122. Hong, J., Kim, D., Cheong, C., Jung, S., Yoo, M., Kim, K., Kim, T., Park, Y., Identification of photolytical transformation products of pentachlorophenol in water, Analytical Sciences, 2000, 16, 621-626.
123. Hong, H.C., Zhou, H.Y., Luan, T.G., Lan, C.Y., Residue of pentachlorophenol in freshwater sediments and human breast milk collected from the Pearl River Delta, China, Environment International, 2005, 31, 643– 649.
124. Horwitz, W., Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs, Analytical Chemistry, 1982, 54, 67A-76A.

-
125. Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments, *Applied Geochemistry*, 2003, 18, 955-972.
 126. Huang, W., Weber Jr., W.J., A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis and the chemical characteristics of organic domain, *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, 2562-2569.
 127. Huang, W., Young, T.M., Schlautman, M.A., Yu, H., Weber Jr., W.J., A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactivity domain model, *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, 1703-1710.
 128. Hund, E., Massart, D.L., Smeyers-Verbeke, J., Operational Definitions of Uncertainty, *Trends in Analytical Chemistry*, 2001, 20, 394-406
 129. Hutchins, R.A., New method simplifies design of activated-carbon systems, *Chemical Engineering*, 1973, 20, 133-138.
 130. Iglesias-Jimenez, E., Poveda, E., Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., Effect of the nature of exogenous organic matter on pesticide sorption by the soil, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, 33, 117-124.
 131. Irwin, R.J., VanMouwerik, M., Stevens, L., Seese, M.D., Basham, W., *Environmental Contaminants Encyclopedia*, National Park Service, Water Resources Division, 1997, Fort Collins, Colorado, Distributed within the Federal Government as an Electronic Document (Projected public availability on the internet or NTIS: 1998).
 132. Jafvret, C.T., Westall, J.C., Grieder, E., Schwarzenbach, R.P., Distribution of hydrophobic ionogenic organic compounds between octanol and water: organic acids, *Environmental Science & Technology*, 1990, 24, 1795-1803.
 133. Janos, P., Buchtová, H., Rýznarová, M., Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, *Water Research*, 2003, 37, 4938-4944.
 134. Járegui, O., Galceran, M.T., Determination of phenols in water by on-line solid-phase disk extraction and liquid chromatography with electrochemical detection, *Analytica Chimica Acta*, 1997, 340, 191-199.
 135. Járegui, O., Moyano, E., Galceran, M.T., Capillary electrophoresis-electrospray ion-trap mass spectrometry for the separation of chlorophenols, *Journal of Chromatography A*, 2000, 896, 125-133.

136. Jáuregui, O., Moyano, E., Galceran, M.T., Liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry for the determination of chloro- and nitrophenolic compounds in tap water and sea water, *Journal of Chromatography A*, 1997, 787, 79-89.
137. Jáuregui, O., Puignou, L., Galceran, M.T., New carrier electrolytes for the separation of chlorophenols by capillary electrophoresis, *Electrophoresis*, 2000, 21, 611-618.
138. Jazayawoko, M., Balatinecz, J.J., Woodhams, R.T., Sodhi, R.N.S., X-Ray photoelectron spectroscopy of lignocellulosic materials treated with maleated polypropylenes, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1998, 18, 1-26.
139. Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., Stentiford, E., Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass, *Bioresource Technology*, 2000, 75, 157-161.
140. Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown, J., Jefcoat, I.A., Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste Management*, 2002, 22, 471–480.
141. Jones, K.C., Voogt, P., Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environmental Pollution*, 1999, 100, 209-221.
142. Jorge, F.C., Brito, P., Pepino, L., Portugal, A., Gil, H., Costa, R.P., Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão. *Silva Lusitana*, 2001, 9, 225-236.
143. Jung, M., Ahn, K., Lee, Y., Kim, K., Rhee, J., Park, J.T., Paeng, K., Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchemical Journal*, 2001, 70, 123-131.
144. Juteau, P., Beaudet, R., McSween, G., Lépine, F., Milot, S., Bisailon, J.G., Anaerobic biodegradation of pentachlorophenol by a methanogenic consortium, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1995, 44, 218–224.
145. Kao, P., Tzeng, J., Huang, T., Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 76, 237-249.
146. Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, 1979, 13, 241-248.
147. Keith, L.H., Telliard, W.A., Priority pollutants I – a perspective view, *Environmental Science & Technology*, 1979, 13, 416-423.
148. Kitunen VH, Salkionoja-Salonen MS, Soil contamination at abandoned sawmill areas, *Chemosphere*, 1990, 20, 1671-1677.

-
149. Kofujita, H., Ettyu, K., Ota, M., Characterization of major components in bark from five Japanese tree species for chemical utilization, *Wood Science and Technology*, 1999, 33, 223-228.
 150. Kookana R., Ahmad, R., Role of the chemistry of soil organic carbon in the pesticide sorption in solis, Oral presentation In 17th WCSS, 14-21 August 2002, Thailand.
 151. Koppen, G., Covaci, A., Van Cleuvenbergen, R., Schepens, P., Winneke, G., Nelen, V., van Larebeke, N., Vlietinck, R., Schoeters, G., Persistent organochlorine pollutants in human serum of 50–65 years old women in the Flanders Environmental and Health Study (FLEHS). Part 1: concentrations and regional differences, *Chemosphere*, 2002, 48, 811–825.
 152. Koran, K.M., Suidan, M.T., Khodadoust, A. P., Sorial, G.A., Brenner, R.C., Effectiveness of anaerobic granular activated carbon fluidized-bed bioreactor to treat soil wash fluids: a proposed strategy for remediation PCP/PAH contaminated soils, *Water Research*, 2001, 35, 2363-2370.
 153. LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C., In: *Hazardous Waste management*, McGraw-Hill International Editions, 1994, ISBN 0-07-019552-8.
 154. Lamar, R.T., Dietrich, D.M., In situ depletion of pentachlorophenol from contaminated soil by *Phanerochaete* spp., *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56, 3093-3100.
 155. Lamar, R.T., Evans, J.W., Solid-phase treatment of a pentachlorophenol-contaminated soil usin lignin-degrading fungi, *Environmental Science & Technology*, 1993, 27, 2566-2571.
 156. Lamar, T.R., Larsen, M.J., Kirk, T.K., Sensitivity to and degradation of Pentachlorophenol by *Phanerochaete* spp., *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56, 3519-3526.
 157. Lapidus, L., Amundson, N.R., Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns, *Journal of Physical Chemistry*, 1952, 56, 984-988.
 158. Law, W. M., Lau, W. N., Lo, K. L., Wai, L. M., Chiu, S. W., Removal of biocide pentachlorophenol in water system by the spent mushroom compost of *Pleurotus pulmonarius*, *Chemosphere*, 2003, 52, 1531-1537.
 159. Leblanc, Y.G., Gilbert, R., Hubert, J., Determination of pentachlorophenol and its oil solvent in wood pole samples by SFE and GC with postcolumn flow splitting for simultaneous detection of the species, *Analytical Chemistry*, 1999, 71, 78-85.
-

160. Leboeuf, E.J., Weber Jr., W.J., A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model, *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, 1697-172.
161. Lee, L.S., Rao, P.S.C., Nkedi-Kizza, P., Delfino, J.J., Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems, *Environmental Science & Technology*, 1990, 24, 654-661.
162. Lee, M., Yeh, Y., Hsiang, W., Hwang, B., Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil, *Journal of Chromatography A*, 1998, 806, 317–324.
163. Lehtikangas, P., Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark, *Biomass and Bioenergy*, 2001, 20, 351-360.
164. Li, X., Zeng Z., Zhou, J., High thermal-stable sol–gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction of chlorophenols, *Analytica Chimica Acta*, 2004, 509, -7–37.
165. Li, P., SenGupta, A.K., Intraparticle diffusion during selective ion exchange with a macroporous exchanger, *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 44, 273-287.
166. Liu, F.P., Rials, T.G., Simonsen, J., Relationship of wood surface energy to surface composition, *Langmuir*, 1998, 14, 536-541.
167. Lu, F., Ralph, J., The DFRC method for lignin analysis. 2. Monomers from isolated lignins, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46, 547-552.
168. Lu, Q., Sorial, G.A., Adsorption of phenolics on activated carbon – impact of pore structure and molecular oxygen, *Chemosphere*, 2004, 55, 671-679.
169. Machera, K., Miliadis, G. E., Anagnostopoulos, E., Anastassiadou, P., Determination of pentachlorophenol in environmental samples of the S. Euboic Gulf, Greece, *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 1997, 59, 909-916.
170. Mackay, A.A., Gschwend, P.M., Sorption of Monoaromatic hydrocarbons to wood, *Environmental Science & Technology*, 2000, 34, 839-845.
171. Male, K.B., Saby, C., Luong, J.H.T., Optimization and characterization of a flow injection electrochemical system for pentachlorophenol assay, *Analytical Chemistry*, 1998, 70, 4134-4139.
172. Maroto, A., Boqué, R., Riu, J., Rius, F.X., Measurement uncertainty in analytical methods in which trueness is assessed from recovery assays, *Analytica Chimica Acta*, 2001a, 440, 171-184.

-
173. Maroto, A., Boqué, R., Riu, J., Rius, F.X, Estimation of measurement uncertainty by using regression techniques and spiked samples, *Analytica Chimica Acta*, 2001b, 446, 133-145.
174. Matuana, L.M., Balatinecz, J.J., Sodhi, R.N.S., Park, C.B., Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy, *Wood Science and Technology*, 2001, 35, 191-201.
175. Melin, E. S., Ferguson, J. F., Puhakka, J. A., Pentachlorophenol biodegradation kinetics of an oligotrophic fluidized-bed enrichment culture, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997, 47, 675-682.
176. Meißner, T., Schweinsberg, F., Pentachlorophenol in the indoor environment: evidence for a correlation between pentachlorophenol in passively deposited suspended particulate and in urine of exposed persons, *Toxicology Letters*, 1996, 88, 237-242.
177. Mészáros, E., Jakab, E., Várhegyi, G., Szepesváry, P., Marosvölgyi, B., Comparative study of the thermal behaviour of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72, 317-328.
178. Meyer, A., Kleiböhmer, W., Determination of pentachlorophenol in leather using supercritical fluid extraction with in situ derivatization, *Journal of Chromatography A*, 1995, 718, 131-139.
179. Meyer, V.R., Minimizing the effect of sample preparation on measurement uncertainty, *LC-GC Europe*, 2002, July, 2-5.
180. Mileski, G.J., Bumpus, J.A., Jurek, M.A., Aust, S.D., Biodegradation of Pentachlorophenol by the White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, 54, 2885-2889.
181. Miller, J.C., Miller, J.N., Statistics for analytical chemistry, 2nd Edition, Ellis Harwood Series in Analytical Chemistry, 1988, ISBN 0-7458-0271-0.
182. Möder, M., Schrader, S., Franck, U., Popp, P., Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase microextraction, *Fresenius, Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357, 326-332.
183. Mollah, A.H., Robinson, C.W., Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon – I. Isotherms, *Water Research*, 1996, 30, 2901-2906.
184. Moos, L. P., Kirsch, E. J., Wukasz, R. F., Grady, C. P. L., Jr., Pentachlorophenol biodegradation—I Aerobic, *Water Research*, 1983, 17, 1575-1584.
-

185. Morais, S.A.L., Nascimento, E.A., Quiroz, C.R.A.A., Piló-Veloso, D., Drumond, M.G., Studies on polyphenols and lignin of *Astronium urundeuva* wood, Journal of Brazilian Chemical Society, 1999, 10, 447-452.
186. Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon, 2004, 42, 83-94.
187. Mortland, M. M., Shaobai, S., Boyd S., Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols, Clays and Clay Minerals, 1986, 34, 5, 581-585.
188. Muir, J., Eduljee, G., PCP in the freshwater and marine environment of the European Union, The Science of the Total Environment 1999, 236, 41-56.
189. Murphy, E.M., Zachara, J.M., The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater, Geoderma, 1995, 67, 103-124.
190. Nagata, Y., Nakagawa, M., Ojuno, H., Mizukoshi, Y., Yim, B., Maeda, Y., Sonochemical degradation of chlorophenols in water, Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7, 115-120.
191. Nakamura, S., Yamagami, T., Daishima, S., Determination of organochlorine pesticides in river water by gas chromatography-negative-ion chemical-ionization mass spectrometry using large volume injection, The Analyst, 2001, 126, 1658-1662.
192. Namasivayam, C., Kavitha, D., Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon, Journal of Hazardous Materials, 2003, B98, 257-274.
193. Ni, Z., Mu, Y., Gulati, O., Treatment of Melasma with Pycnogenol, Phytotherapy Research, 2002, 16, 567-571.
194. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, 2003, 53, 655-665.
195. Nowosielski, B.E., Fein, J.B., Experimental study of octanol-water partitioning coefficients for 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol: derivation of an empirical model of chlorophenol partitioning behaviour, Applied Geochemistry, 1998, 13, 893-904.
196. Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S., Viitaniemi, P., The effects of a heat treatment on the behavior of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods, Wood Science and Technology, 2003, 37, 109-115.
197. Nzengun, V.A, Voudrias, E.A, Nkedi-Kizza, P., Wampler, J.M., Weaver, C.E., Organic cosolvent effects on sorption equilibrium of hydrophobic organic chemicals by organoclays, Environmental Science & Technology, 1996, 30, 89-96.
198. Ohlenbusch, G., Kumke, M.U., Frimmel, F.H., Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction, Science of the Total Environment, 2000, 253, 63-74.

-
199. Órfão, J.J.M., Antunes, F.J.A., Figueiredo, J.L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model, *Fuel*, 1999, 78, 349-358.
200. Ottaway M., Use of thermogravimetric for proximate analysis of coals and cokes, *Fuel*, 1982, 61, 713-716.
201. Oubina, A., Puig, D., Gascon, J., Barceló, D., Determination of pentachlorophenol in certified waste waters, soil samples and industrial effluents using ELISA and liquid solid extraction followed by liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 1997, 49-59.
202. Özacar, M., Şengil, İ. A., A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry*, 2005, 40, 565-572.
203. Paaso, N., Peuravuori, J., Lehtonen, T., Pihlaja, K., Sediment-dissolved organic matter equilibrium partitioning of pentachlorophenol: The role of humic matter, *Environment International*, 2002, 28, 173-183.
204. Palma, G., Lopez, H., Antileo, M., Freer, J., Baeza, J., Use of forestry wastes from *Pinus Radiata* D.Don: Controlled release formulations of herbicides, *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 1995, 40, 129-134.
205. Pasch, H., Pizzi, A., Considerations on the Macromolecular Structure of Chestnut Ellagitannins by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization–Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 85, 2, 429-437.
206. Pecchi, G., Reyes, P., Sanhueza, P., Villasenor, J., Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts, *Chemosphere*, 2001, 43, 141-146.
207. Pedit, J A., Miller, C.T., Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 2. Diffusion modeling approaches, *Environmental Science & Technology*, 1995, 29, 1766-1772.
208. Penta Task Force. Euro Chlor risk assessment for the marine environment, OSPARCOM region, North Sea: Pentachlorophenol. Penta Task Force, 1999.
209. Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47, 219–256.
210. Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 2003, 41, 811-821.
211. Perminova, I.V., Grechishcheva, N.Y., Petrosyan, V.S., Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors, *Environmental Science & Technology*, 1999, 33, 3781-3787.
-

212. Peuravuori, J., Paaso, N., Pihlaja, K., Sorption behaviour of some chlorophenols in lake aquatic humic matter, *Talanta*, 2002, 56, 523-538.
213. Piccinini, P., Pichat, P., Guillard, C., Phototransformations of solid pentachlorophenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 119, 137-142.
214. Pine, S.H., *Organic Chemistry*, 5ª edição, McGraw-Hill International Editions, Chemistry Series, 1987, ISBN 0-07-100242-1.
215. Piringer, G., Bhattacharya, S.K., Toxicity and fate of pentachlorophenol in anaerobic acidogenic systems, *Water Research*, 1999, 33, 2674-2682.
216. Pocurull, E., Marcé, R.M., Borrull, F., Determination of phenolic compounds in natural waters by liquid chromatography with ultraviolet and electrochemical detection after on-line trace enrichment, *Journal of Chromatography A*, 1996, 738, 1-9.
217. Pohlandt, K., Bockelmann, C., Marutzky, R., Concentrations of Pentachlorophenol and Lindane in various assortments of wood, *Chemosphere*, 1995, 31, 4025-4031.
218. Polese, L., Ribeiro, M.L., Methods for determination of hexachlorobenzene and pentachlorophenol in soil samples, *Talanta*, 1998, 46, 915-920.
219. Puig, D., Barceló, D., Determination of polar priority phenols at parts per trillion levels in water using on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatography with coulometric detection, *Journal of Chromatography A*, 1997, 778, 313-319.
220. Ran, Y., Xiao, B., Fu, J., Sheng, G., Sorption and desorption hysteresis of organic contaminants by kerogen in a sandy aquifer material, *Chemosphere*, 2003, 50, 1365-1376.
221. Randall J.M., Variations in effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions, *Forest Products Journal*, 1977, 27, 51-56.
222. Ratola, N., Martins, L., Alves, A., Ochratoxin A in Wines-Assessing Global Uncertainty Associated with the Results, *Analytica Chimica Acta*, 2004, 513, 319-324.
223. Ratola, N., Botelho, C., Alves, A., The use of pine bark as a natural adsorbent for persistent organic pollutants – study of lindane and heptachlor adsorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 78, 347-351.
224. Rav-Acha, C., Rebhun, M., Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment, *Water Research*, 1992, 26, 1645-1654.
225. Rebhun, M., Kalabo, R., Grossman, L., Manka, J., Rav-Acha, C., Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes, *Water Research*, 1992, 26, 79-84.

-
226. Ribeiro, A., Neves, M.H., Almeida, M.F., Alves, A., Santos, L., Direct determination of chlorophenols in landfill leachates by solid-phase micro-extraction–gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2002, 975, 267–274.
227. Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C., Activated carbon modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001, 76, 1209-1215.
228. Rodrigues, A.E., Dias, M.M., Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos, *em* Adsorbents en la Solución de Algunos Problemas Ambientales, Edições CYTED, Editor Francisco Rodriguez Reinoso, 1-13, 2004.
229. Rodriguez, I., Bollain, M.H., Garcia, C.M., Cela, R., Analysis of structural isomers of polychlorinated phenols in water by liquid-nitrogen-trapping gas chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Chromatography A*, 1996, 733, 405-416.
230. Rodríguez, I., Llompart, M.P., Cela, R., Solid-phase extraction of phenols, *Journal of Chromatography A*, 2000, 885, 291–304.
231. Rodríguez, I., Turnes, M.I., Mejuto, M.C., Cela, R., Determination of chlorophenols at the sub-ppb level in tap water using derivatization, solid-phase extraction and gas chromatography with plasma atomic emission detection, *Journal of Chromatography A*, 1996, 721, 297-304.
232. Rodríguez-Reinoso, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 1998, 36, 159-175.
233. Rogers, H.R., Speciation and partitioning of priority organic contaminants in estuarine waters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 73, 229-235.
234. Röhrig, L., Meisch, H., Application of solid phase micro extraction for the rapid analysis of chlorinated organics in breast milk, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000 366, 106–111.
235. Ruckdeschel, G., Renner, G., Effects of pentachlorophenol and some of its known and possible metabolites on fungi, *Applied and Environmental Microbiology*, 1986, 51, 1370-1372.
236. Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons Inc., 1984, ISBN 0-471-86606-7.
237. Rüttimann-Johnson, C., Lamar, R.T., Binding of pentachlorophenol to humic substances in soil by the action of white rot fungi, *Soil Biology & Biochemistry*, 1997, 29, 1143-1148.
-

238. Santamaría, J.M., Martín, A., Tree bark as a bioindicator of air pollution in Navarra, Spain. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 98, 381-387.
239. Santos, C., Machado, R. Correia, M. J.N., Carvalho, J. R., Biosorption of Copper by Grape- Stalks and Pine- Bark Biomasses, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2003, 3, 108-118.
240. Sarrion, M.N., Santos, F.J., Galceran, M.T., Determination of chlorophenols by solid-phase microextraction and liquid chromatography with electrochemical detection, *Journal of Chromatography A*, 2002, 947, 155–165.
241. Schellenberg, K., Leuenberger, C., Schwarzenbach, R.P., Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials, *Environmental Science & Technology*, 1984, 18, 652-657.
242. Schellin, M., Popp, P., Membrane-assisted solvent extraction of seven phenols combined with large volume injection–gas chromatography–mass spectrometric detection, *Journal of Chromatography A*, 2004, *in press*.
243. Schnelle-Kreis, J., Scherb, H., Gebefugi, I., Kettrup, A., Weigelt, E., Pentachlorophenol in indoor environments. Correlation of PCP concentrations in air and settled dust from floors, *The Science of the Total Environment*, 2000, 256, 125-132.
244. Scholze, B., Long-term stability, catalytic upgrading and application of pyrolysis oils – Improving the properties of a potential substitute for fossil fuels, *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, Hamburg, 2002.
245. Šciban, M., Klačnja, M., Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2004, 62, 69-73.
246. Severtson, S.J., Banerjee, S., Sorption of chlorophenols to wood pulp, *Environmental Science & Technology*, 1996, 30, 1961-1969.
247. Shchukarev, A., Sundberg, B., Mellerowicz, E., Persson, P., XPS study of living tree, *Surface and Interface Analysis*, 2002, 34, 284-288.
248. Shimizu, Y., Yamazaki, S., Terashima, Y., Sorption of anionic pentachlorophenol (PCP) in aquatic environments: the effect of pH, *Water Science Technology*, 1992, 25, 41-48.
249. Silva, M., Fernandes, A., Mendes, A., Manaia, C.M., Nunes, O. C., Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bioregeneration system for molinate removal from effluents, *Water Research*, 2004, 38, 2677-2684.
250. Simonich, S.L., Hites, R.A., Global distribution of persistent organochlorine compounds, *Science*, 1995a, 269, 1851-1854.

-
251. Simonich, S.L., Hites, R.A., Organic pollutant accumulation in vegetation, *Environmental Science & Technology*, 1995b, 29, 2905-2914.
 252. Simpson, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P-G., Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids, *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32, 1750-1758.
 253. Sinn, G., Reiterer, A., Stanzl-Tschegg, E., Surface analysis of different wood species using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Journal of Materials Science*, 2001, 36, 4673-4680.
 254. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., In: *Principles of instrumental analysis*, 5th ed, Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998, ISBN 0-03-002078-6.
 255. Slaney, A.J., Bhamidimarri, R., Adsorption of pentachlorophenol (PCP) by activated carbon fixed beds: application of homogeneous surface diffusion model, *Water Science & technology*, 1998, 38, 227-235.
 256. Snoeyink, V.L., Weber, W.J., Sorption of phenol and nitrophenol by activated carbon, *Environmental Science & Technology*, 1969, 3, 918-926.
 257. Snoeyink, V.L., Weber, W.J., The surface chemistry of activated carbon. A discussion of structure and surface functional groups, *Environmental Science & Technology*, 1967, 1, 228-234.
 258. Song-hu, Y., Xiao-hua, L., Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation, *Journal of Hazardous Materials B*, 2005, 118, 85-92.
 259. Sørum, L., Grønli, M.G., Hustad, J.E., Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel*, 2001, 80, 1217-1227.
 260. Spurlock, F.C., Biggar, J.W., Thermodynamics of organic chemical partition in soil. 1. Development of a general partition model and application to linear isotherms, *Environmental Science & Technology*, 1994, 28, 989-994.
 261. Štěpán, R., Hajšlová, J., Kocourek, V., Tíká, J., Uncertainties of gas chromatographic measurement of troublesome pesticide residues in apples employing conventional and mass spectrometric detectors, *Analytica Chimica Acta*, 2004, 520, 245-255.
 262. Subramani, A., Adsorption of organic pollutants onto natural adsorbents, Thesis Submitted to the Faculty of Mississippi State University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemical Engineering in the Department of Chemical Engineering, Mississippi State, Mississippi, December 2002.

- 263. Summers, R.S., Roberts, P.V., Activated carbon adsorption of humic substances II. Size exclusion and electrostatic interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, 122, 382-397.
- 264. Tai, C., Jiang, G., Dechlorination and destruction of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition, *Chemosphere*, 2005, 59, 321 –326.
- 265. Tam, S., Johnson, S.A., Graham, A., The effect organic structures on pentachlorophenol adsorption on soil, *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 115, 337-346.
- 266. Tan, B.C.D., Marriott, P. J., Lee, H.K., Morrison, P.D., In-tube solid phase micro-extraction–gas chromatography of volatile compounds in aqueous solution, *Analyst*, 1999, 124, 651–655.
- 267. Tanjore, S., Viraraghavan, T., Effect of oxygen on the adsorption of pentachlorophenol by peat from water, *Water, Air and Soil pollution* 1997, 100, 151-162.
- 268. The Reporter, T295033, Sigma-Aldrich, 1995, Volume 14, No. 3.
- 269. Thomas, H.C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66, 1664-1666.
- 270. Toxicological Profile for Pentachlorophenol, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2001.
- 271. Trapp, S., Miglioranza, K.S.B., Mosbæk, Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implications for their environmental fate, *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 1561-1566.
- 272. Tsai, W.T., Lai, C.W., Hsien, K.J., The effects of pH and salinity on kinetics of paraquat sorption onto activated clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 2003, 224, 99-105.
- 273. Tseng, R., Wu, F., Juang, R., Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, *Carbon*, 2003, 41, 487–495.
- 274. Tuomela, M., Lyytikäinen, M., Oivanen, P., Hatakka, A., Mineralization and conversion of pentachlorophenol (PCP) in soil inoculated with the white rot fungus *Trametes versicolor*, *Soil Biology & Biochemistry*, 1999, 31, 65-74.
- 275. Tuomela, M., Oivanen, P., Hatakka, A., Degradation of synthetic ¹⁴C-lignin by various white-rot fungi in soil, *Soil Biology & Biochemistry*, 2002, 34, 1613-1620.
- 276. Turner, A., Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modeling, *The Science of the Total Environment*, 2003, 314 –316, 599–612.

-
277. Turnes, I., Rodriguez, I., Garcia, C.M., Cela, R., Determination of chlorophenols in drinking water with high resolution gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1996, 743, 283-292.
278. Turnes, M.I., Mejuto, M.C., Cela, R., Determination of pentachlorophenol in water samples by capillary zone electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 1996, 733, 395-404.
279. Unites Nations Industrial Development Organization, Global Environmental Facility, Enabling activities to facilitate early action on the implementation of the Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) in the Czech Republic, Versão 2003, PROJECT GF/CEH/01/003.
280. Vandenbusch, M.B., Sell, N.J., Fly ash as a sorbent for the removal of biologically resistant organic matter, *Resources, Conservation and Recycling*, 1992, 6, 95-116.
281. Vázquez, G., Freire, S., González, J., Antorrena, G., Characterization of *Pinus Pinaster* bark and its alkaline extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2000, 58, 57-61.
282. Vázquez G., Antorrena, G., Parajó, J.C., Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark. Part 2 - Kinetics and yields of alkaline extraction, *Wood Science & Technology*, 1987, 21, 155-166.
283. Vázquez, G., Antorrena, G., Parajó, J.C., Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark. Part 1 - Chemical constituents, *Wood Science & Technology*, 1987, 21, 65-74.
284. Vázquez, G., González-Álvarez, J., Freire, S., López-Lorenzo, M., Antorrena, G., Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms, *Bioresource Technology*, 2002, 82, 247-251.
285. Vegliò, F., Beolchini, F., Prisciandaro, M., Sorption of copper by olive mill residues, *Water Research*, 2003, 37, 4895-4903.
286. Vidal, J.L.M., Vega, A.B., Frenich, A.G., González, F.J.E., Liebanas, F.J.A., Determination of fifteen priority phenolic compounds in environmental samples from Andalusia (Spain) by liquid chromatography –mass spectrometry *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2004, 79, 125 –130.
287. Vidic, R.D., Suidan, M.T., Role of dissolved oxygen on the adsorptive capacity of activated carbon for synthetic and natural organic matter, *Environmental Science & Technology*, 1991, 25, 1612-1618.
288. Vidic, R.D., Suidan, M.T., Traegner, U.K., Nakhala, G.F., Adsorption isotherms: illusive capacity and role of oxygen, *Water Research*, 1990, 24, 1187-1195.
-

- 289. Villarosa, L., McCormick, M.J., Carpenter, P.D., Marriot, P.J., Effect of activated sludge microparticles on pesticide partitioning behaviour, *Environmental Science & Technology*, 1994, 28, 1916-1920.
- 290. Viraraghavan, T., Slough, K., Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures, *Chemosphere*, 1999, 39, 1487-1496.
- 291. Voice, T.C., Weber Jr, W.J., Sorbent concentration effects in liquid/solid partitioning, *Environmental Science & Technology*, 1985, 19, 789-796.
- 292. Voice, T.C., Weber Jr, W.J., Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids – I: Theory and background, *Water Research*, 1983a, 17, 1433-1441.
- 293. Voice, T.C., Weber Jr, W.J., Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids – II: Sorbent evaluation studies, *Water Research*, 1983b, 17, 1443-1452.
- 294. Voogt, P., Maier, E. A., Chollot, A., Improvements in the determination of chlorobenzenes and chlorophenols through a stepwise interlaboratory study approach, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 1998, 361, 158–163.
- 295. Wankat, P.C., *Rate-controlled Separations*, Elsevier Applied Science, London, 1990, ISBN 0-7514-0284-2.
- 296. Weber Jr, W.J., *Physical and chemical processes for water quality control*, Wiley-Interscience, 1972.
- 297. Weber Jr, W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E., Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water research*, 1991, 25, 199-528.
- 298. Welander, U., Henrysson, T., Degradation of organic compounds in a municipal landfill leachate treated in a suspended-carrier biofilm process, *Water Environment Research*, 1998, 70, 1236-1241.
- 299. Wennrich, L., Popp, P., Molder, M., Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid-phase microextraction, *Analytical Chemistry*, 2000, 72, 546-551.
- 300. Wershaw, R.L., A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water and sediment-water systems, *Journal of Contaminant Hydrology*, 1996, 1, 29-45.
- 301. Westall, J.C., Leuenberger, C., Schwarzenbach, R.P., Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols, *Environmental Science & Technology*, 1985, 19, 193-198.

-
302. Wightman, P.G., Fein, J.B., Experimental study of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol solubilities in aqueous solutions: derivation of a speciation-based chlorophenol solubility model, *Applied Geochemistry*, 1999, 14, 319-331.
303. Wittich, R.M., Degradation of dioxin-like compounds by microorganisms, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, 49, 489-499.
304. Wu, J., Mester, Z., Pawliszyn, J., Speciation of organoarsenic compounds by polypyrrole-coated capillary in-tube solid phase microextraction coupled with liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2000, 424, 211-222.
305. Wu, Y., Huang, S., Determination of hydroxyaromatic compounds in water by solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 835 (1999) 127-135.
306. Xia, G., Pignatello, J.J., Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil, *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 84-94.
307. Xing, B., Pignatello, J.J., Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinylchloride) and soil organic matter, *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, 792-799.
308. Ye, F., Shen, D., Feng, X., Anaerobic granule development for removal of pentachlorophenol in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, *Process Biochemistry*, 2004, 39, 1249-1256.
309. Ying, W., Duffy, J.J., Tucker, M.E., Removal of humic acid and toxic organic compounds by iron precipitation, *Environmental Progress*, 1988, 7, 262-269.
310. Zhang, G., Nicell, J.A., Treatment of aqueous pentachlorophenol by horseradish peroxidase and hydrogen peroxide and hydrogen peroxide, *Water Research*, 2000, 34, 1629-1637.
311. Zheng, S., Yang, Z., Jo, D.H., Park, Y. H., Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption, *Water Research*, 2004, 38, 2314-2321.
312. Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., Guo, S., Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution, *Water Research*, 2004, 38, 2643-2650.
313. Zhou, J.L., Rowland, S., Mantoura, R.F.C., The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions – a mechanistic study, *Water Research*, 1994, 28, 571-579.
314. Zhu, B.-Z., Shechtman, S., Chevion, M., Synergistic cytotoxicity between pentachlorophenol and copper in a bacterial model, *Chemosphere*, 2001, 45, 463-470.
-

- 315. Zogorski, J.S., Faust, S.D., Haas, J.H. Jr., Kinetics of Adsorption of Phenols by Granular Activated Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 55, 329-341.
- 316. Zollfrank, C., Wegener, G., FTIR microscopy and ultrastructural investigation of silylated solid wood, *Holzforschung*, 2002, 56, 39-42.
- 317. Zuin, V. G., Airoidi, F. P. S., Nascimento, N.R., Landgraf, M.D., Rezende, M. O.O., Determination of pentachlorophenol and hexachlorobenzene in natural waters affected by industrial chemical residues, *Journal Brazilian Chemistry Society*, 1999, 10, 25-30.

ANEXOS

ANEXO A - DADOS RELATIVOS À VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE DETERMINAÇÃO DE PCP

A.1 Cálculos dos parâmetros da linearidade

Recta de ajuste do tipo $y = m x + b$

$$y = 589675 x - 270347$$

n	x_i	y_i	x_i^2	$\bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	y_o	$\bar{y}$	$(y_i - y_o)$	$(y_i - y_o)^2$
6	0,80	659482	0,64	14,13	177,77778	201392,6266	8063726,697	458089,3734	2,09846E+11
	4,00	2651487	16		102,68444	2088352,804		563133,7965	3,1712E+11
	8,00	4280931	64		37,61778	4447053,025		-166121,7747	27596444041
	12,00	5930119	144		4,55111	6805753,246		-875633,9126	7,66735E+11
	20,00	11103340	400		34,41778	11523153,69		-419813,6883	1,76244E+11
	40,00	23757001	1600		669,08444	23316654,79		440346,2058	1,93905E+11
$\Sigma=$			2224,64	$\Sigma=$	1026,13333			$\Sigma=$	1,69145E+12

Valores do desvio padrão da recta, do declive e da ordenada na origem

$s_{y/x}$	s_m	s_b
650277,8355	20300,047	390887,0651

A.2.1 Cálculo para os limites de confiança para o declive e a ordenada na origem, de acordo com

$$\Delta m = m \pm t s_m \text{ e } \Delta b = b \pm t s_b$$

Para um nível de confiança de 95% e 4 graus de liberdade ($n-2$), o t de student tem o valor de 2,776

	Valor	máx.	min.	Erro (%)
m	589675,0553	646027,99	533322,1235	9,56%
b	-270347,4176	814755,08	-1355449,91	401,37%

A.2 Ensaios de precisão e recuperação

Tabela A.1 Determinação da repetibilidade para o padrão de concentração de 4 µg/L.

Extracção	Abundância	C (µg/L)
1	2237608	4,25
2	2446295	4,61
5	1850616	3,60
6	2049045	3,93
7	1828198	3,56
8	1547555	3,08
9	1697952	3,34
Média		3,77
Desvio padrão		0,53135
CV (%)		14,10%

Tabela A.2 Determinação da precisão intermédia para o padrão de concentração de 4 µg/L, com determinação em 6 dias diferentes.

Extracção	Abundância	C (µg/L)
1	2900756	5,38
2	2262764	4,30
3	1729319	3,39
4	3026024	5,59
5	2682488	5,01
6	2385401	4,50
7	2237608	4,25
8	2446295	4,61
9	2242740	4,26
10	2517162	4,73
11	1924069	3,72
12	1995840	3,84
Média		4,46
Desvio padrão		0,65307
CV (%)		14,63%

Tabela A.3 Determinação da exactidão por intermédio de ensaios de recuperação, do padrão com a concentração de 4 µg/L.

Ensaio	Branco (B)	Padrão (P)	B:P (1:1)	% Recuperação
1	107124	2242740	1419127	126,6
2	99562	2517162	1468244	116,7
3	182625	1924069	1114154	115,8
4	163251	2156632	1087242	100,8
Média	138141	2210151	1272192	115,0
Desvio Padrão	41067,959	244969,98	199339,57	10,6

$$Recuperação(\%) = \frac{Média(1:1)}{Média(P)/2} * 100 \quad (\text{Equação A.1})$$

A.3 Cálculos da Incerteza Global

A.3.1 Incerteza global associada à preparação de padrões, U_i (exemplo de cálculo) para o padrão de 40 µg/L.

Tabela A.4 Erros (Δm) do equipamento de medida.

Equipamento	Referencia	Δm
Balão volumétrico 25 ml	V ₁	0,04 mL (20°C)
Balão volumétrico 50 ml	V ₂	0,06 mL (20°C)
Pipeta 100-1000 µl	P ₁	0,005 mL (20°C)
Pipeta 1000-10000 µl	P ₂	0,005 mL (20°C)
Balança	B	0,001 g

Tabela A. 5 Cálculo de u_{st} relativa à preparação do padrão de 40 $\mu\text{g/L}$.

Tarefa	Medição	Equipamento	u_{st}
A. Preparação da solução concentrada	m = 0,0622 g	B	$\left(\frac{0,001}{0,0622}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{25}\right)^2 = 0,2785 \times 10^{-3}$
	V = 25,00 mL	V ₁	
B. Preparação de um padrão intermediário	V = 0,100 mL	P ₁	$\left(\frac{0,005}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{50}\right)^2 = 2,5014 \times 10^{-3}$
	V = 50,00 mL	V ₂	
C. Preparação do padrão diluído	V = 0,415 mL	P ₁	$\left(\frac{0,005}{0,415}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{50}\right)^2 = 0,1466 \times 10^{-3}$
	V = 50,00 mL	V ₂	

$$u_{st} = \sqrt{(0,2785 \times 10^{-3}) + (2,5014 \times 10^{-3}) + (0,1466 \times 10^{-3})} = 5,4098 \times 10^{-2}$$

A.3.2 Incerteza global associada à curva de calibração, U_2 Tabela A.6 Parâmetros para o cálculo de U_2 .

Padrão ($\mu\text{g/l}$)	y_i	s_{xo}	x_0	U_2
0,8	659482	0,9988	1,5769	0,6334
4	2651487	0,9542	4,9550	0,1926
8	4280931	0,9271	7,7183	0,1201
12	5930119	0,9090	10,5151	0,0864
20	11103340	0,9177	19,2881	0,0476
40	23757001	1,2846	40,7468	0,0315

A.3.3 Incerteza global associada à precisão determinada para o padrão de 4 $\mu\text{g/L}$, U_3

$$\int u_p = \frac{0,53135}{4,9550\sqrt{7}} = 0,0405$$

A.3.4 Incerteza global associada à exactidão, U_4

$$u_e = \frac{10,6 / \sqrt{115,0}}{\sqrt{4}} = 0,046$$

A.4 Efeito de Matriz (duas amostras)

$$Recuperação - Efeito de Matriz (\%) = \frac{A : Pi}{(A + Pi) / 2} * 100 \quad \text{Equação A.3}$$

P_i – Padrão de concentração i (µg/L)

Tabela A.7 Áreas cromatográficas resultantes dos ensaios de recuperação

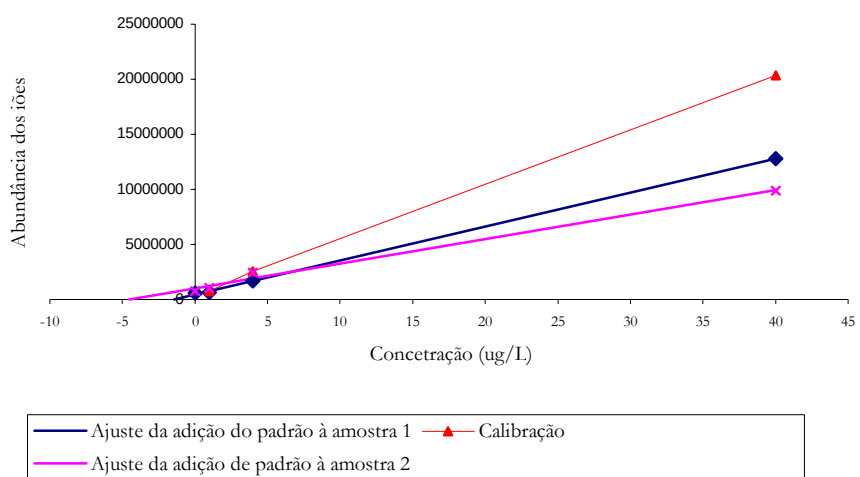
Ensaio	Área	Recuperação (%)
P ₁	736921,5	
P ₄	2564908	
P ₄₀	20340939	
A ₁	555543,5	
A ₁ :P ₁	621778,5	96,2
A ₁ :P ₄	1698643	108,9
A ₁ :P ₄₀	12793743	122,4
A ₂	728245,5	
A ₂ :P ₁	1029353	140,5
A ₂ :P ₄	2433937	147,8
A ₂ :P ₄₀	9883327	93,8

Tabela A. 8 Parâmetros das rectas obtidas pela adição de padrão às amostras e valores de validação da concentração determinadas nas amostras.

	b	a	r^2	$a-s_a$	$a+s_a$	C avaliada (µg/L) ⁽¹⁾
A ₁	308694	444619,6	0,999858	737564,3038	1281176,643	1.44
A ₂	223052,9	1009370	0,996347	381082,5	627835,2	4.53

⁽¹⁾ $x = |a/b|$

A avaliação da concentração nas amostras corresponde ao valor da intercepção da recta determinada para a adição dos padrões às amostras com o eixo das abcissas.



ANEXO B – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

B.1 Casca de pinheiro

Tabela B.1 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro da casca de pinheiro

Classe de ligação	Energia ligação, eV ⁽¹⁾	Área	% da ligação de cada elemento
C ₁	285,0	69797,430	73,29
C ₂	286,5	17194,180	18,04
C ₃	287,9	6039,230	6,34
C ₄	289,2	2197,792	2,31
O ₁	531,1	2222,419	3,7
O ₂	532,6	10091,55	16,8
O ₃	533,0	42105,99	69,9
O ₄	534,2	5773,037	9,6
N ₁	400,5	2675,420	100

⁽¹⁾ No caso dos dados do carbono a carga está corrigida com um valor de 4,37 eV de acordo com os valores apresentados na figura.

B.2 Serrim de Pinheiro

Tabela B.2 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro do serrim de pinheiro

Classe de ligação	Energia ligação, eV ⁽¹⁾	Área	% da ligação de cada elemento
C ₁	285,0	60065,53	63,8
C ₂	286,5	28845,68	30,7
C ₃	287,9	3513,544	3,7
C ₄	289,2	1660,153	1,8
O ₁	531,1	4995,599	6,3
O ₂	532,6	11332,19	14,3
O ₃	533,0	57011,02	72,1
O ₄	534,2	5768,902	7,3
N ₁	400,5	3302,997	100

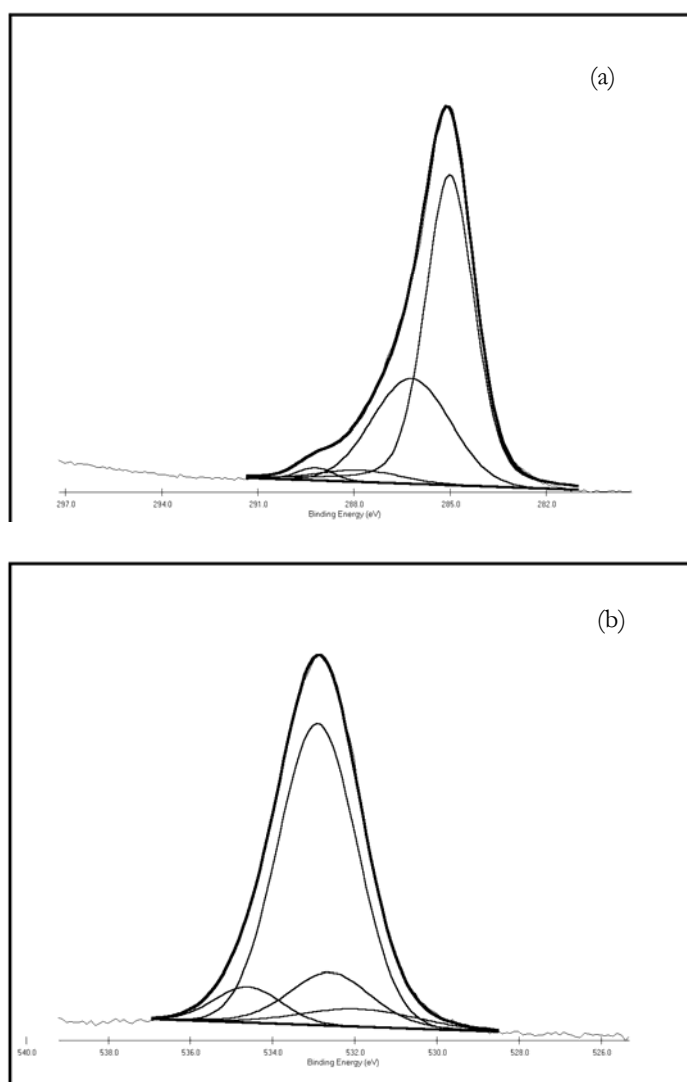


Figura B.1 Desconvolução dos picos de (a) carbono e (b) oxigénio obtidos por XPS do serrim de pinheiro.

B.3 Casca Tratada

Tabela B.3 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro da casca de pinheiro tratada

Classe de ligação	Energia ligação, eV ⁽¹⁾	Área	% da ligação de cada elemento
C ₁	284,8	28588,86	26,0
C ₂	285,9	71648,88	65,2
C ₃	287,9	7558,832	6,88
C ₄	289,2	2036,459	1,9
O ₁	531,0	4384,576	3,9
O ₃	533,0	106785,40	96,1
N ₁	400,5	4684,252	100

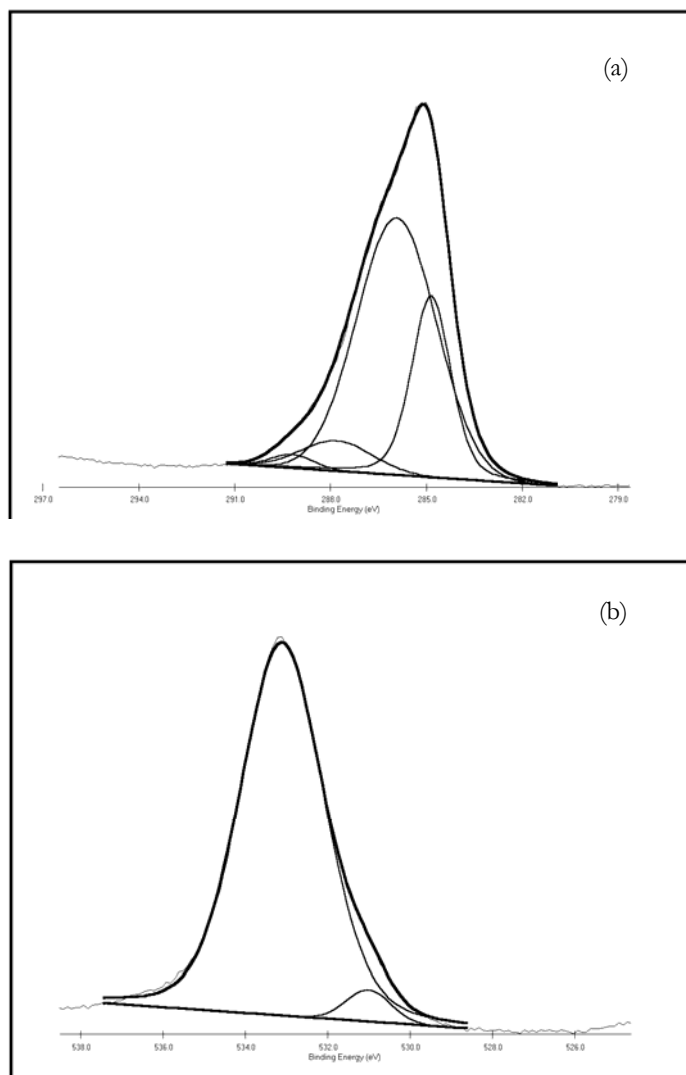


Figura B.2 Desconvolução do pico de (a) carbono e (b) oxigénio obtidos por XPS da casca de pinheiro tratada

B.4 Extracto alcalino

Tabela B.4 Resultado da desconvolução dos picos dos elementos detectados no espectro do extracto alcalino

Classe de ligação	Energia ligação, eV	Área	% da ligação de cada elemento
C ₁	285,0	36042,09	30,3
C ₂	286,5	68192,11	57,3
C ₃	287,9	5978,006	5,02
C ₄	289,2	8823,347	7,4
O ₁	531,1	3535,53	3,1
O ₂	532,6	7487,182	6,7
O ₃	533,0	54140,14	48,2
O ₄	534,0	47251,68	42,0
N ₁	400,5	2415,786	100

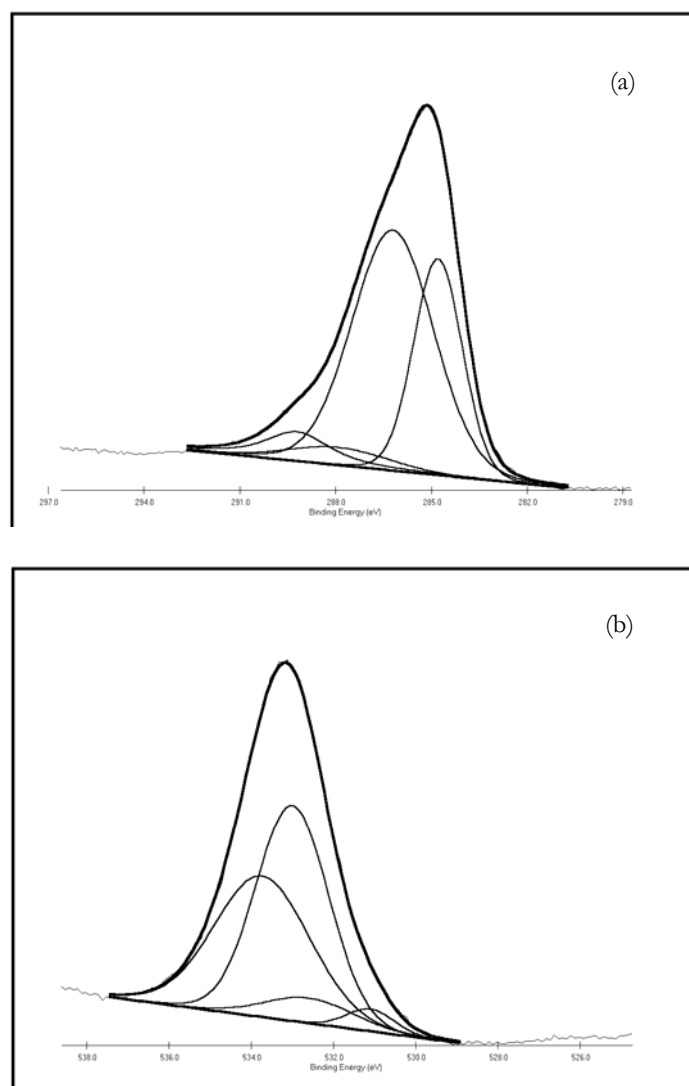


Figura B.3 Desconvolução dos picos de (a) carbono e (b) oxigénio obtidos por XPS do extracto alcalino.

ANEXO C. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA

Tabela C.1 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 2, com massa de sorvente de 10,004 g/L

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	1291,015		
1	441,595	0,3421	0,0849
2	372,885	0,2888	0,0918
3	340,393	0,2637	0,0951
4	285,633	0,2212	0,1005
5	186,828	0,1447	0,1104
10	122,351	0,0948	0,1169
30	72,401	0,0561	0,1219
60	59,321	0,0459	0,1232
120	37,538	0,0291	0,1253
180	42,780	0,0331	0,1248
240	33,060	0,0256	0,1258
420	31,187	0,0242	0,1260
630	26,839	0,0208	0,1264
840	25,036	0,0194	0,1266
1440	26,409	0,0205	0,1265
7200	14,710	0,0114	0,1276

Tabela C.2 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 4,6 com massa de sorvente de 10,006 g/L

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	1144,837		
1	670,396	0,3937	0,0474
2	434,217	0,2741	0,0711
3	362,766	0,2326	0,0782
4	321,393	0,2079	0,0823
5	273,301	0,1688	0,0872
10	252,050	0,1508	0,0893
30	110,586	0,0853	0,1034
60	64,895	0,0567	0,1080
120	57,894	0,0506	0,1087
180	51,399	0,0449	0,1093
420	49,117	0,0429	0,1096
630	43,266	0,0378	0,1102
840	51,593	0,0451	0,1093
1440	46,062	0,0402	0,1099
7200	44,192	0,0386	0,1101

Tabela C.3 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 7 com massa de sorvente de 9,9414 g/L

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	1246,63	1	
1	1171,42	0,9397	0,0075
2	1127,47	0,9044	0,0119
3	1151,94	0,9240	0,0095
4	1066,43	0,8555	0,0180
5	1003,44	0,8049	0,0243
10	950,64	0,7626	0,0296
15	920,32	0,7383	0,0326
30	892,63	0,7160	0,0354
60	937,55	0,7521	0,0309
120	914,38	0,7335	0,0332
240	890,57	0,7144	0,0356
420	772,82	0,6199	0,0474
630	753,97	0,6048	0,0493
840	689,06	0,5527	0,0558
1440	618,22	0,4959	0,0628
1920	601,70	0,4827	0,0645
4320	625,54	0,5018	0,0621
5760	611,55	0,4906	0,0635
7200	507,89	0,4074	0,0739

Tabela C.4 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com carvão activado a pH 2, com massa de sorvente de 0,2038 g/L

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	1006,39	1	
1	423,17	0,420	2,8617
2	414,38	0,412	2,9048
3	406,514	0,404	2,9434
5	395,36	0,393	2,9982
10	338,02	0,336	3,2795
15	254,26	0,253	3,6905
30	238,50	0,237	3,7678
60	225,38	0,224	3,8322
120	104,00	0,103	4,4278
180	75,11	0,075	4,5695
240	61,62	0,061	4,6357
480	64,31	0,064	4,6226
840	37,31	0,037	4,7550
1440	11,47	0,011	4,8818
2550	7,23	0,007	4,9026
4920	4,24	0,004	4,9173
7200	3,39	0,003	4,9215

Tabela C.5 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com o serrim de pinheiro a pH 2, com massa de sorvente de 10,0472 g/L

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	781,843		
1	316,597	0,4049	0,0463
2	252,525	0,3230	0,0527
3	128,632	0,1645	0,0650
4	154,245	0,1973	0,0625
5	123,761	0,1583	0,0655
10	112,851	0,1443	0,0666
15	100,187	0,1281	0,0678
30	59,864	0,0766	0,0719
60	69,788	0,0893	0,0709
120	54,326	0,0695	0,0724
240	48,303	0,0618	0,0730
480	65,027	0,0832	0,0713
1440	42,900	0,0549	0,0735
1920	40,050	0,0512	0,0738
4320	43,197	0,0553	0,0735
7200	34,765	0,0445	0,0744

Tabela C.6 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com extracto alcalino a pH 2, com massa de sorvente de 10,0200 g/L

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	773,96		
1	346,39	0,4476	0,0427
2	303,37	0,3920	0,0470
3	285,35	0,3687	0,0488
4	271,76	0,3511	0,0502
5	240,771	0,3111	0,0532
10	125,720	0,1624	0,0647
15	87,44	0,1130	0,0686
30	31,943	0,0413	0,0741
60	33,92	0,0438	0,0739
120	16,278	0,0210	0,0757
180	29,583	0,0382	0,0743
240	24,143	0,0312	0,0749
420	20,897	0,0270	0,0752
840	21,472	0,0277	0,0751
1440	14,939	0,0193	0,0758
7200	13,000	0,0168	0,0760

Tabela C.7 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro tratada a pH 2, com massa de sorvente de 10,0040 g/L

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	1107,509	1	
1	334,901	0,302	0,0773
2	245,354	0,222	0,0862
3	204,279	0,184	0,0903
4	137,375	0,124	0,0970
5	132,681	0,120	0,0975
10	125,918	0,114	0,0982
30	112,950	0,102	0,0995
60	100,802	0,091	0,1007
120	93,879	0,085	0,1014
180	84,778	0,077	0,1023
240	75,513	0,068	0,1032
420	56,854	0,051	0,1051
630	72,365	0,065	0,1035
1110	60,639	0,055	0,1047
2550	52,484	0,047	0,1055
4200	37,208	0,034	0,1070
7200	42,400	0,038	0,1065

Tabela C.8 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios de cinética com a casca de pinheiro a pH 2, com o tamanho da partícula de 0,60 a 1,18 mm

t eq (min)	C ($\mu\text{g/L}$)	C/Co	q (mg/g)
0,1	773,96	1,0000	
1	527,75	0,6819	0,0246
2	348,01	0,4497	0,0425
3	297,888	0,3849	0,0475
4	278,792	0,3602	0,0494
5	268,924	0,3475	0,0504
10	250,089	0,3231	0,0523
15	133,45	0,1724	0,0640
30	102,559	0,1325	0,0670
60	107,267	0,1386	0,0666
120	96,580	0,1248	0,0676
180	75,586	0,0977	0,0697
240	65,118	0,0841	0,0708
420	56,804	0,0734	0,0716
840	52,904	0,0684	0,0720
1440	43,245	0,0559	0,0730
1920	46,701	0,0603	0,0726
3120	57,191	0,0739	0,0716
7200	37,818	0,0489	0,0735

ANEXO D. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO

Tabela D.1 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 2

C_0 (µg/L)	m (mg)	C_e (µg/L)	q_e (mg/g)
15,57	20,0	5,65	0,04959
	50,8	3,55	0,02366
	101,7	1,58	0,01375
	250,6	0,84	0,00588
49,12	23,8	23,07	0,10947
	51,0	13,99	0,06888
	101,2	8,63	0,04001
	251,3	4,43	0,01778
	506,7	2,47	0,00921
91,25	29,7	38,27	0,17831
	53,1	24,48	0,12574
	100,2	18,13	0,07301
	251,6	9,76	0,03239
	500,2	3,29	0,01759
	1000,3	2,38	0,00888
574,63	0,0508	225,80	0,68666
	0,1862	89,15	0,26073
	0,3660	50,36	0,14324
	0,5002	34,53	0,10798
	0,7530	30,09	0,07232
	1,0600	22,13	0,05212
974,40	51,4	426,69	1,06558
	104,2	262,30	0,68340
	250,8	113,30	0,34334
	511,4	40,19	0,18268
	1002,5	27,74	0,09443
2567,49	0,1042	697,02	1,795
	0,2580	314,00	0,873
	0,4974	130,70	0,490
	0,7432	97,41	0,332
	1,0188	81,98	0,244
6615,52	0,0508	2707,99	7,69199
	0,1040	1817,76	4,61323
	0,2584	965,53	2,18653
	0,5030	501,63	1,21549
	1,0046	327,19	0,62595

Tabela D.2 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 4,6

C_0 ($\mu\text{g/L}$)	m (mg)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)
78,70	53,0	31,11	0,0898
	153,2	14,07	0,0422
	260,6	10,55	0,0262
	498,4	5,00	0,0148
	800,0	3,47	0,0094
1156,49	50,2	536,66	1,2347
	100,0	318,62	0,8379
	251,6	129,29	0,4083
	501,4	66,83	0,2173
	1000,8	52,49	0,1103
13852,89	55,8	6105,68	13,8839
	111,6	3547,32	9,2344
	254,4	2285,16	4,5471
	500,2	767,36	2,6161
	1004,4	339,91	1,3454
21937,68	42,2	11894,43	23,7992
	98,6	6915,71	15,2353
	226,8	2998,53	8,3506
	481,8	1590,25	4,2232
	1004,8	670,41	2,1166

Tabela D.3 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 7

m casca (g)	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	x (mg)	q_e (mg/g)
0,5058	258,81	128,69	0,0065	0,026
0,5004	456,23	289,32	0,0083	0,033
0,5114	723,09	483,23	0,0120	0,047
0,5044	1422,39	971,35	0,0226	0,089
0,5136	2621,00	1833,33	0,0394	0,153
0,4994	3171,60	2199,54	0,0486	0,195
0,5068	5015,32	3739,79	0,0638	0,252
0,5212	6322,34	4245,83	0,1038	0,398
0,5044	8847,70	6445,28	0,1201	0,476
0,5004	892,72	471,86	0,0210	0,084
0,5052	1940,10	1304,99	0,0318	0,126
0,499	1944,61	1370,15	0,0287	0,115
0,5002	3304,21	2447,36	0,0428	0,171
0,5046	5272,38	3929,55	0,0671	0,266
0,5028	10297,65	7233,75	0,1532	0,609
0,5074	14710,93	10798,72	0,1956	0,771
0,5334	4084,34	2701,95	0,0691	0,259
0,5348	13014,71	9024,85	0,1995	0,746
0,5124	26876,37	19955,45	0,3460	1,351

Tabela D.4 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com o carvão activado a pH 2

m carvão (g)	Co (µg/L)	Ce (µg/L)	x (mg)	qe (mg/g)
0,0488	2563,47	77,01	0,12	5,10
0,0494	6995,92	247,69	0,34	13,66
0,0506	2118,95	59,04	0,10	4,07
0,0512	1340,85	32,65	0,07	2,56
0,0538	5153,20	155,50	0,25	9,29
0,0542	575,20	18,91	0,03	1,03
0,099	10043,55	191,37	0,49	9,95
0,1016	4769,71	91,45	0,23	4,60
0,102	2621,62	61,22	0,13	2,51
0,103	11303,98	214,65	0,55	10,77
0,1044	8949,47	158,22	0,44	8,42
0,1054	3559,39	74,72	0,17	3,31
0,1102	6351,42	110,09	0,31	5,66
0,2052	5463,66	110,79	0,54	5,22
0,2068	1015,87	23,39	0,10	0,96
0,2068	488,16	6,64	0,05	0,47
0,2164	145,91	4,54	0,01	0,13
0,2188	2318,32	35,79	0,23	2,09

Tabela D.5 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro tratada a pH 2

Co (µg/L)	m (mg)	Ce (µg/L)	qe (mg/g)
387,17	0,1086	99,78	0,265
	0,2574	56,11	0,129
	0,5030	42,10	0,069
	0,7518	38,82	0,046
	1,0054	32,32	0,035
1192,35	0,1034	306,98	0,8560
	0,2166	181,60	0,4666
	0,5032	117,71	0,2136
	0,7244	91,11	0,1521
	1,0051	70,00	0,1117
4621,49	0,1086	1697,11	2,693
	0,2574	887,03	1,451
	0,5030	529,93	0,813
	0,7518	432,35	0,557
	1,0054	216,29	0,438
10813,13	0,1068	2881,33	7,4268
	0,2192	1805,98	4,1091
	0,5054	843,06	1,9727
	0,7030	474,61	1,4706
	1,0100	409,04	1,0301

Tabela D.6 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com o serrim de pinheiro a pH 2

C_0 ($\mu\text{g/L}$)	m (mg)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)
574,63	100,4	223,89	0,3493
	301	101,03	0,1573
	502,6	72,12	0,1000
	709,4	58,06	0,0728
	1003,2	43,11	0,0530
801,89	50,8	500,94	0,5924
	100,4	345,76	0,4543
	258,4	178,28	0,2413
	503	142,15	0,1312
	1004,6	70,02	0,0729
5198,01	101,2	1692,11	3,46433
	200,4	1239,23	1,97544
	350,4	809,95	1,25230
	499,8	716,24	0,89671
	1000,2	363,58	0,48335
6861,25	79,0	2916,84	4,9929
	174,6	1674,38	2,9707
	250,6	1451,84	2,1586
	503,0	838,78	1,1973
	1000,8	533,72	0,6322

Tabela D.7 Resultados experimentais médios obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmicas com a casca de pinheiro a pH 2, com o tamanho da partícula de 0,60 a 1,18 mm

C_0 ($\mu\text{g/L}$)	m (mg)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)
109,22	31,4	85,75	0,0748
	91,2	66,91	0,0464
	220,2	40,90	0,0310
	363,4	25,84	0,0229
	597,4	21,11	0,0147
	1057,4	16,40	0,0088
1075,99	52,4	674,27	0,7666
	103,4	508,50	0,5488
	262,2	304,66	0,2942
	453,4	197,50	0,1938
3879,62	52,6	2950,89	3,3365
	103,6	2079,00	2,5356
	200,2	1129,22	1,7866
	510,4	817,12	0,7619
	1081,9	432,46	0,39500
8835,12	52,4	5103,29	7,12181
	101,0	3763,29	5,02161
	205,8	2030,09	3,30662
	505,6	1070,63	1,53570
	1003,2	530,06	0,82786

ANEXO E. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE HISTERESE

Tabela E.1 Resultados experimentais obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmica de sorção com a casca de pinheiro a pH 2 para avaliação do fenómeno de histerese da sorção

Ensaio	Co (µg/L)	m (g)	Ce (µg/L)	x (mg)	x/m (mg/g)
1	93,58	0,1033	3,35	0,000	0,004
2	487,79	0,1009	11,28	0,002	0,024
3	687,97	0,1050	11,69	0,003	0,032
4	1026,00	0,1011	16,59	0,005	0,050
5	2246,75	0,1025	30,45	0,011	0,108
6	3074,13	0,1002	46,26	0,015	0,151
7	4460,18	0,1039	69,01	0,022	0,211
8	5411,13	0,1041	104,86	0,027	0,255
9	6289,49	0,1021	106,34	0,031	0,303
10	9353,58	0,1011	152,04	0,046	0,455

Tabela E.2 Resultados experimentais obtidos nos ensaios para avaliação das isotérmica de dessorção com a casca de pinheiro a pH 2 para avaliação do fenómeno de histerese da sorção

1ª dessorção			2ª dessorção			3ª dessorção			4ª dessorção			5ª dessorção		
Ce (ug/L)	x (mg)	x/m (mg/g)	Ce (ug/L)	x (mg)	x/m (mg/g)	Ce (ug/L)	x (mg)	x/m (mg/g)	Ce (ug/L)	x (mg)	x/m (mg/g)	Ce (ug/L)	x (mg)	x/m (mg/g)
2,82	0,0004	0,004	2,66	0,0004	0,004	2,73	0,0004	0,004	2,16	0,0004	0,004	2,12	0,0004	0,004
7,56	0,002	0,023	5,26	0,002	0,023	5,63	0,002	0,023	5,52	0,002	0,022	4,95	0,002	0,022
9,48	0,003	0,032	9,35	0,003	0,031	8,18	0,003	0,031	6,17	0,003	0,031	5,49	0,003	0,030
12,31	0,005	0,049	10,40	0,005	0,049	9,57	0,005	0,048	9,63	0,005	0,048	8,43	0,005	0,047
18,56	0,011	0,107	16,64	0,011	0,106	15,36	0,011	0,106	14,49	0,011	0,105	10,21	0,011	0,104
38,79	0,015	0,149	36,95	0,015	0,147	30,39	0,015	0,146	27,15	0,014	0,144	24,34	0,014	0,143
49,39	0,022	0,209	43,86	0,021	0,207	43,02	0,021	0,205	38,56	0,021	0,203	32,20	0,021	0,201
75,19	0,026	0,251	55,21	0,026	0,249	50,54	0,026	0,246	45,70	0,025	0,244	42,97	0,025	0,242
80,76	0,031	0,299	71,46	0,030	0,295	65,31	0,030	0,292	57,78	0,030	0,289	55,50	0,029	0,287
119,15	0,045	0,449	96,33	0,045	0,444	86,83	0,044	0,440	80,67	0,044	0,436	75,21	0,044	0,432

ANEXO F. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS EM COLUNA

CARACTERÍSTICAS DO ENSAIO

Q =	8,8mL/min	Q _{aparente} =	1,06g/cm ³
di =	19,26mm	ε =	0,81
v' =	3,7cm/min	pH=	4,6

F.1 Altura da coluna $H = 5,1$ cm

V coluna =	14,9mL
m casca =	3g

Tabela F.1 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 5,1 cm de altura

t (min)	C (ug/L)	V tratado (mL)	N Vcoluna	C/Co
0	106,25			
8	1,50	70	5	0,014
50	1,67	440	30	0,016
140	3,40	1232	83	0,032
230	8,40	2024	136	0,079
300	11,57	2640	178	0,109
660	42,91	5808	391	0,404
1150	68,75	10120	681	0,774
490	24,13	4312	290	0,227
740	50,57	6512	438	0,476
1310	87,51	11528	776	0,985
1490	91,10	13112	883	1,026

F.2 Altura da coluna $H = 6,6$ cm

V coluna =	27,4mL
m casca =	4g

Tabela F.2 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 6,6 cm de altura

t (min)	C (ug/L)	V tratado (mL)	N Vcoluna	C/Co
0	105,68			
10	1,89	30,0	1,6	0,018
75	2,00	225,0	11,7	0,019
140	1,77	420,0	21,9	0,017
220	1,62	1936,0	100,7	0,015
310	2,49	2728,0	141,9	0,024
380	4,22	3344,0	174,0	0,040
450	4,99	3960,0	206,0	0,047
540	10,73	4752	247	0,101
710	22,44	6248	325	0,212
800	27,29	7040	366	0,258
1290	60,45	11352	591	0,572
1550	75,61	13640	710	0,715
1670	88,70	14696	765	0,839
1790	98,65	15752	820	0,933
1880	103,86	16544	861	0,983
2010	104,91	17688	920	0,993

F.3 Altura da coluna $H = 9,4$ cm

V coluna = 27,4mL
m casca = 6g

Tabela F.3 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 9,4 cm de altura

t (min)	C (ug/L)	V tratado (mL)	N Vcoluna	C/Co
0	101,76			
40	1,15	352	12,9	0,011
100	1,17	880	32,1	0,011
180	1,23	1584	57,9	0,012
250	1,30	2200	80,4	0,013
320	1,36	2816	102,9	0,013
440	1,82	3872	141,5	0,018
565	1,97	4972	181,6	0,019
785	3,84	6908	252	0,038
890	5,40	7832	286	0,053
1350	18,45	11880	434	0,181
1510	21,21	13288	485	0,208
1980	28,15	17424	637	0,277
2200	40,48	19360	707	0,398
2820	48,70	24816	907	0,479
3020	53,77	26576	971	0,528
3230	67,18	28424	1038	
3390	56,73	29832	1090	0,665
3600	59,33	31680	1157	0,696
4147	70,76	36493,6	1333	0,830
4420	85,34	38896	1421	1,001
4560	98,57	40128	1466	0,989
4620	99,08	40656	1485	1,002

F.4 Altura da coluna $H = 12,6$ cm

V coluna = 36,7mL

m casca = 8g

Tabela F.4 Resultados experimentais dos ensaios em colunas de 12,6 cm de altura

t (min)	C (ug/L)	V tratado (mL)	N Vcoluna	C/Co
0	114,85			
60	1,66	528	14	0,014
180	1,59	1584	43	0,014
420	1,43	3696	101	0,012
570	1,41	5016	137	0,012
690	1,38	6072	165	0,012
820	1,78	7216	197	0,015
1320	3,78	11616	317	0,033
1410	4,38	12408	338	0,038
1530	7,08	13464	367	0,062
1730	9,94	15224	415	0,087
1895	13,55	16676	455	0,118
2114	20,20	18603	507	0,176
2795	62,29	24596	670	0,252
2965	33,65	26092	711	0,293
3205	37,83	28204	769	0,329
3925	45,94	34540	941	0,400
4110	52,60	36168	986	0,458
4345	61,83	38236	1042	0,538
4580	65,10	40304	1098	0,567
5165	69,13	45452	1239	0,602
5415	77,38	47652	1299	0,674
5680	81,91	49984	1362	0,713
6370	88,17	56056	1528	0,767
6650	106,22	58520	1595	0,925
6730	107,28	59224	1614	0,934
6950	113,46	61160	1667	0,988
7095	117,83	62436	1702	1,026
7150	114,26	62920	1715	0,995