

Departamento de Engenharia Química

Tecnologias Alternativas para Remoção de Clorofenóis em Matrizes Aquosas

Berta Maria Abreu Nogueiro Estevinho

(Licenciada em Engenharia Química – FEUP)

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do
grau de mestre em

Engenharia do Ambiente

(Ramo de Gestão e Tratamento de Resíduos Industriais)

Dissertação realizada sob a supervisão da
Professora Doutora Lúcia Santos
do DEQ-FEUP

Porto, Julho de 2005



"Almond Blossom", *Vincent Van Gogh*, 1890

"A grande ideia que, ao que parece, resolve, todos os problemas técnicos, leva a dizer: não é a técnica que é má, é o uso que o homem faz dela. Mudem-lhe o uso e a técnica já não tem inconvenientes (...) Isso tornaria a conduzir-nos ao homem: é ele que decide em que sentido orienta as suas investigações."

J. Ellul - La Technique ou l'Enjeu du Siècle

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todos aqueles que me permitiram realizar este trabalho de mestrado, que me permitiram adquirir novos conhecimentos, me entusiasmaram e me cativaram para a Investigação Científica.

À minha orientadora, Professora Doutora Lúcia Santos, o meu agradecimento especial por me ter incentivado, apoiado, por me ter proporcionado todas as condições necessárias ao trabalho desenvolvido e por toda a amizade demonstrada.

À Professora Doutora Arminda Alves agradeço toda a atenção e apoio disponibilizado.

Os meus agradecimentos a todos os colegas de Laboratório e a todos os outros “visitantes”, que permitiram criar um excelente ambiente de trabalho:

À Elisabete, Eliana, Andreia e Zélia pela colaboração na fase inicial deste projecto;

Ao Eng^o Nuno pela disponibilidade que sempre manifestou;

Ao Dr^o Paulo Herbert, Eng^a Susana, Dr^a Klara, aos meus amigos Cris, Sérgio, Márcia, Tania, Inês e Martin pela sua boa disposição e pela companhia.

A todos os outros meus amigos pela amizade demonstrada ao longo deste anos.

Agradeço ao DEQ e ao LEPAE e a todos os seus funcionários especialmente ao Eng^o José Luís e ao Eng^o Luís Carlos pelo auxílio prestado no decorrer do mestrado.

Um agradecimento muito especial para os meus Pais e Irmãos (Lia e J. P.), que sempre me apoiaram.

RESUMO

Os poluentes orgânicos vestigiais, onde se podem incluir os compostos organoclorados (OCs), representam actualmente um motivo de grande preocupação ambiental devido à sua toxicidade, fraca biodegradabilidade, bem como a propriedades recalcitrantes e cancerígenas. No grupo dos OCs encontram-se os 19 clorofenóis (CP), compostos com átomos de cloro substituídos no anel fenólico. O Pentaclorofenol (PCP) é um dos 8 CPs (mono-CP; 2,4-DCP; 2,4,6-TCP; 2,4,5-TCP; 2,3,4,5-TetraCP; 2,3,4,6-TetraCP; PCP) com produção industrial.

A United States Environmental Protection Agency (US-EPA) fixou 1 µg/L para o limite de PCP em águas de consumo humano, enquanto que a União Europeia estipulou um máximo de 1-2 mg/L PCP para as descargas de efluentes industriais (indústrias produtoras de PCP-Na).

A presença e a remoção de PCP têm sido estudadas em diferentes matrizes. Para águas, foram implementados alguns processos de tratamento com adsorção em carvão activado, mas a necessidade de regeneração e os elevados custos de operação motivaram a procura de adsorventes alternativos. A utilização de excedentários agrícolas como adsorventes, tal como as cascas de amêndoa, poderá apresentar algumas vantagens. Dada a elevada produção nacional de amêndoa -cerca de 50 % em massa de casca- procurou-se neste trabalho efectuar um estudo da viabilidade da utilização deste material para remover o PCP de sistemas aquáticos, sem qualquer tipo de tratamento de activação prévio.

Um estudo preliminar das características físicas e químicas das cascas foi obtido por porosimetria de mercúrio e FTIR. A determinação do PCP em meio aquoso foi efectuada com micro-extracção em fase sólida (SPME) seguida da análise por cromatografia em fase gasosa com detector de captura electrónica (GC-ECD).

A capacidade de remoção de PCP de soluções aquosas, por sorção em cascas de amêndoa, foi assim estudada tanto em ensaios por partidas (*batch*) como em contínuo. Avaliou-se, em *batch*, o tempo de equilíbrio para 2 granulometrias, a razão mássica óptima PCP/casca (para a qual a adsorção é máxima) e as isotérmicas de adsorção e de

dessorção. Posteriormente, efectuaram-se ensaios preliminares em coluna, para provar a praticabilidade deste processo em diferentes tipos de aplicações.

A caracterização da casca de amêndoa permitiu concluir que eram maioritariamente constituídas por macroporos e mesoporos. A área superficial média (cascas 1 = 10,95 m²/g e cascas 2 = 14,84 m²/g) é inferior à área superficial normal do carvão activado mas, por outro lado, a presença de alguns grupos funcionais pode conferir à casca maior afinidade química para adsorver fortemente o PCP à sua superfície.

O tempo de equilíbrio foi de 24 horas para os ensaios em *batch* e, como era esperado, a adsorção do PCP foi maior para as partículas de menor diâmetro. Foi obtida uma eficiência de remoção média de 95,5 % para a razão inicial de 1 mg PCP/g casca. A isotérmica de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos ensaios, quer em termos de adsorção, quer de dessorção.

Os ensaios preliminares, em coluna, provaram que as cascas de amêndoa têm uma elevada afinidade para a adsorção do PCP, com eficiências de remoção superiores a 99,98 %, diminuindo a concentração de PCP de 10 mg/L para valores abaixo dos limites legais (1 µg/L). A saturação da coluna ocorreu após 41 horas nas condições especificadas.

Estes resultados mostram que a casca de amêndoa pode ser um excelente adsorvente alternativo para remover PCP de águas contaminadas.

ABSTRACT

Trace organic pollutants, amongst which organochlorine compounds (OCs) are included, represent nowadays a major environmental concern, due to their toxicity, poor biodegradability and carcinogenic and recalcitrant properties. Chlorophenols (CP) are a group of 19 OCs with substituted chlorines in the phenolic ring. Pentachlorophenol (PCP) is one of the 8 CPs (mono-CP; 2,4-DCP; 2,4,6-TCP; 2,4,5-TCP; 2,3,4,5-TetraCP; 2,3,4,6-TetraCP; PCP) with industrial production.

The United States Environmental Protection Agency (US-EPA) fixed 1 µg/L as the maximum limit for PCP in drinking water, whilst the European Union limited to 1-2 mg/l PCP the maximum discharge concentration in industrial effluents (PCP-Na producing plants).

The presence and removal of pentachlorophenol (PCP) have been studied in different matrices. For waters, some treatment processes using sorption with activated carbon were implemented, but regeneration needs and high operation costs led to a renewed interest in the search for alternative sorbents. The use of an agricultural waste as sorbent, such as almond shell, may present several economical advantages. Considering the extensive national production of almond -on average, 50 % are shell (in mass)- this work was intended as a feasibility study to evaluate the ability of this material to remove PCP from aqueous systems, without any kind of previous activation treatment.

A preliminary physical and chemical characterization was obtained by mercury porosimetry and FTIR. PCP determinations in aqueous media were performed by solid-phase microextraction (SPME) followed by gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD).

The capacity to remove PCP by sorption with almond shells was studied in *batch* and continuous (column) experiments. *Batch* adsorption was conducted using two particle sizes, to evaluate the equilibrium time, the best PCP/shell ratio with which the removal efficiency is the highest, and to obtain the adsorption and desorption isotherms.

Afterwards, preliminary assays in column were performed, to prove the feasibility of this process in different applications.

Almond shells characterization proved them to be mainly comprised by macropores and mesopores. The average surface area (shells 1 = 10,95 m²/g and shells 2 = 14,84 m²/g) is lower than those commonly found in activated carbons but, on the other hand, the presence of several functional groups may confer to shells the chemical affinity to adsorb PCP strongly to their surface.

Equilibrium time was set in 24 hours for *batch* assays and, as expected, the adsorption of PCP was higher for particles with smaller diameter. An average removal efficiency of 95,5 % was found for an initial ratio of 1 mg PCP/g shell. The best correlations were obtained with the Freundlich isotherm, both for adsorption and desorption.

The preliminary assays in column proved that almond shells have an high affinity for PCP sorption, with removal efficiencies higher than 99,98 %, and decreasing PCP concentration from 10 mg/L to values lower than the legal limit (1 µg/L). Column saturation was achieved after 41 hours, under the experimental conditions set. These results show that almond shell can be an excellent alternative for PCP removal from contaminated waters.

ÍNDICE GERAL

<i>Agradecimentos</i>	<i>i</i>
<i>Resumo</i>	<i>ii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>Índice Geral</i>	<i>vi</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>ix</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>xii</i>
<i>Abreviaturas</i>	<i>xiv</i>
 1. Introdução Teórica	1
1.1. Clorofenóis	2
1.1.1. Importância dos Clorofenóis	2
1.1.2. Origens e Utilizações dos Clorofenóis	4
1.1.3. Propriedades Físicas e Químicas dos Clorofenóis.....	5
1.1.4. Toxicidade	10
1.1.5. Efeitos na Saúde Humana.....	10
1.1.6. Legislação – Limites Legais	11
1.2. Métodos de Tratamento dos Clorofenóis	13
1.2.1. Biorremediação.....	13
1.2.2. Fotodegradação.....	15
1.2.3. Oxidação	15
1.2.3.1. Oxidação Avançada.....	16
1.2.4. Adsorção.....	26
1.2.4.1. Tipo de Adsorventes.....	27
1.2.4.1.1. Carvão Activado – GAC	27
1.2.4.1.2. Adsorventes Alternativos	29
1.2.4.1.3. Adsorção de Clorofenóis em Adsorventes Alternativos.....	34
1.2.4.2. Fundamentos Teóricos da Adsorção	42
1.2.5. Métodos Combinados	48
1.2.5.1. Adsorção/Oxidação Avançada	48
1.2.5.2. Ozonização com Posterior Biodegradação	49
1.3. Métodos de Análise	51

1.3.1.	Cromatografia Gasosa	51
1.3.2.	Micro-Extração em Fase Sólida - SPME.....	53
2.	Parte Experimental	55
2.1.	Adsorção do PCP em Casca de Amêndoa.....	55
2.1.1.	Preparação do Adsorvente - Casca de Amêndoa.....	55
2.1.2.	Reagentes.....	58
2.1.3.	Estudos de Adsorção em <i>Batch</i>	58
2.1.3.1.	Instalação Experimental	58
2.1.3.2.	Determinação do Tempo Ótimo de Equilíbrio e da Razão Ótima (PCP/cascas).....	59
2.1.3.3.	Determinação das Isotérmicas de Adsorção.....	60
2.1.3.4.	Determinação das Isotérmicas de Dessorção.....	62
2.1.4.	Adsorção em Coluna	63
2.1.4.1.	Instalação Experimental	63
2.1.4.2.	Preparação da Coluna de Adsorção.....	64
2.1.4.3.	Preparação das Soluções Iniciais – Solução de Alimentação.....	64
2.1.4.4.	Funcionamento da Coluna.....	65
2.1.5.	Ensaio em Branco	66
2.2.	Análise do PCP	67
2.2.1.	Micro-Extração em Fase Sólida (SPME).....	67
2.2.3.1.	Preparação das Amostras a Analisar por SPME.....	68
2.2.3.2.	Análise por SPME	68
2.2.2.	Obtenção da Recta de Calibração	69
2.2.3.1.	Preparação dos Padrões para a Recta de Calibração	69
2.2.3.	Cromatografia Gasosa (GC/ECD).....	70
2.2.3.1.	Injecção da Amostra no Cromatógrafo.....	71
2.2.3.2.	Análise de Cromatogramas.....	72
2.3.	Regras de Segurança e Protecção Ambiental	72
3.	Resultados e Discussão	73
3.1.	Caracterização das Cascas de Amêndoa.....	73
3.1.1.	Granulometria das Cascas	73
3.1.2.	Resultados Obtidos na Porosimetria de Mercúrio	74
3.1.3.	Análise do FTIR	75
3.2.	Análise do PCP	77

3.3.	Adsorção em <i>Batch</i>	80
3.4.	Adsorção em Coluna	86
3.5.	Ensaio em Branco	88
4.	Conclusões.....	89
5.	Bibliografia.....	91
6.	Anexos.....	99
	Anexo A – Determinação da Recta de Calibração do PCP	100
	Anexo B – Cromatogramas	103
	Anexo C – Adsorção em <i>Batch</i> – Determinação do Tempo Óptimo de Equilíbrio	106
	Anexo D – Adsorção em <i>Batch</i> – Determinação das Isotérmicas de Adsorção.....	113
	Anexo E – Dessorção em <i>Batch</i> – Determinação das Isotérmicas de Dessorção.....	116
	Anexo F – Adsorção em Contínuo	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula de estrutura dos clorofenóis: geral, pentaclorofenol	2
Figura 2: Ciclo dos Clorofenóis.	3
Figura 3: Degradação do 2,4,6-TCP por <i>P. Crysosporium</i>	14
Figura 4: Descloração do PCP	14
Figura 5: Degradação do 4-CP com vários métodos oxidativos	18
Figura 6: Degradação do 2,4-DCP com vários métodos oxidativos.....	18
Figura 7: Degradação do 2,4,6-TCP com vários métodos oxidativos.....	19
Figura 8: Influência do pH na foto-oxidação do PCP	20
Figura 9: Mineralização do PCP através de um processo de electro-fenton	21
Figura 10: Instalação usada na oxidação electroquímica por Cañizares <i>et al</i>	22
Figura 11: Variação da CQO com a quantidade de carga específica, na oxidação electroquímica dos seguintes clorofenóis; 4-CP, 2,4-DCP e o 2,4,6- TCP	22
Figura 12. Concentrações de 2-CP, do intermediário 2-Cl-benzoquinona, do CO ₂ e de ácidos alifáticos, na oxidação electroquímica do 2-CP	23
Figura 13. Degradação de clorofenóis por oxidação electroquímica	24
Figura 14: Curva de <i>breakthrough</i> do 4-CP	28
Figura 15: Influência da temperatura de activação na produção de vários carvões activados, produzidos a partir de cascas	30
Figura 16: Diagrama da adsorção em coluna com cinzas volantes	32
Figura 17: Remoção de crómio (VI) com vários adsorventes	33
Figura 18: Estrutura química do quitosano	35
Figura 19: Adsorção de CP's ao longo do tempo	36
Figura 20: Efeito do pH e da temperatura na adsorção do 2-CP e do 2,4-DCP	37
Figura 21: Remoção do 2-CP e do 2,4-DCP em coluna	38
Figura 22: Adsorção do PCP em casca de pinheiro a diferentes valores de pH.....	39
Figura 23: Adsorção de PCP em partículas de casca de pinheiro com diferentes diâmetros	39
Figura 24: Efeito da razão inicial entre a quantidade de PCP e quantidade de casca na adsorção a pH = 4.6	40
Figura 25: Produção de amêndoa em Portugal	41

Figura 26: Mecanismos associados a adsorção	42
Figura 27: Isotérmicas de adsorção.	44
Figura 28: Curva típica de <i>breakthrough</i> e deslocamento do MTZ ao longo da coluna	47
Figura 29: Adsorção em coluna com alimentação pelo topo	47
Figura 30: Degradação do PCP por ozonização	50
Figura 31: Detector de ECD	52
Figura 32: Modos típicos de extracção por SPME; <i>Headspace</i> e Imersão.	54
Figura 33: Casca de amêndoa.....	55
Figura 34: Moinho Retsch – ZM 100.	56
Figura 35: Coulter – LS Particle Size Analyzer.	57
Figura 36: Densímetro de Hélio.	57
Figura 37: Pore Master - Porosímetro de Mercúrio.....	57
Figura 38: Incubadora Orbital Gallenkamp.....	59
Figura 39: Filtração da amostra.	60
Figura 40: Amostras do ensaio de adsorção na incubadora orbital.	61
Figura 41: Amostras do ensaio de dessorção na incubadora orbital.....	62
Figura 42: Instalação experimental dos ensaios em contínuo.	63
Figura 43: Coluna de adsorção com a casca de amêndoa.....	64
Figura 44: Balão de alimentação à coluna.....	65
Figura 45: Diagrama esquemático da adsorção em coluna.	65
Figura 46: Suporte manual para fibras e fibra de SPME.....	67
Figura 47: Placa de aquecimento com suporte para a fibra de SPME.....	68
Figura 48: Cromatografia gasosa com detector de captura de electrões.	70
Figura 49: Programa de temperatura do cromatógrafo.....	71
Figura 50: Fibra de SPME no injector do GC.	71
Figura 51: Distribuição de diâmetros das partículas nas cascas de amêndoa.....	73
Figura 52: Espectro de FTIR obtido para a casca de amêndoa.	75
Figura 53: Recta de calibração obtida para a análise do PCP.	78
Figura 54: Influência da relação PCP/cascas na eficiência de remoção do PCP	80
Figura 55: Influência do diâmetro das partículas de casca na remoção de PCP	81
Figura 56: Adsorção e dessorção do PCP em cascas de amêndoa.	82
Figura 57: Adsorção do PCP em função da quantidade de cascas em solução.	83
Figura 58: Dessorção do PCP em função da quantidade de cascas de amêndoa em solução.	83

Figura 59: Adsorção e dessorção do PCP em casca de amêndoa.....	84
Figura 60: Variação da concentração do PCP à saída da coluna com o tempo.....	86
Figura 61: Remoção do PCP à saída da coluna com o tempo.	87
Figura B1: Cromatograma para o padrão de PCP de 15,048 µg/L, obtido por SPME- GC/ECD.	103
Figura B2: Cromatograma obtido para uma amostra do ensaio de adsorção em <i>batch</i> contendo PCP, obtido por SPME-GC/ECD. Ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 µm.	104
Figura B3: Cromatograma obtido para uma amostra do ensaio de adsorção em <i>batch</i> contendo PCP, obtido por SPME-GC/ECD. Ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 µm.	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas	6
Tabela 2: Objectivos de qualidade para vários tipos de água em Portugal, para o PCP	12
Tabela 3: Processos de Oxidação Avançada	16
Tabela 4: Condições experimentais dos ensaios em <i>batch</i>	59
Tabela 5: Distribuição da quantidade de cascas por cada um dos erlenmeyeres.	61
Tabela 6: Preparação dos padrões a utilizar para a recta de calibração.....	69
Tabela 7: Propriedades das cascas de amêndoa.....	74
Tabela 8: Resultados obtidos para os vários padrões utilizados.....	77
Tabela 9: Resultados do ajuste linear na análise do PCP.	78
Tabela 10: Coeficientes obtidos para as isotérmicas de adsorção e dessorção.	85
 Tabela A1: Resultados das áreas dos picos obtidas para os vários padrões.	 100
Tabela A2: Resultados do tratamento estatístico à recta de calibração do PCP.....	102
Tabela C1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm	106
Tabela C2: Valores médios para a concentração e para a remoção do PCP ao longo do tempo. Ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm	108
Tabela C3: Resultados dos cromatogramas do ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm	109
Tabela C4: Valores médios para a concentração e para a remoção do PCP ao longo do tempo. Ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm	110
Tabela C5: Resultados dos cromatogramas do ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 274,75 μm	111

Tabela C6: Valores médios para a concentração e para a remoção do PCP ao longo do tempo. Ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 274,75 μm	112
Tabela D1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em <i>batch</i> , com [PCP] = 0,1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g de casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm	113
Tabela D2: Massa de casca usada para cada amostra e respectiva razão entre a quantidade de PCP e a quantidade de casca em solução.	115
Tabela D3: Valores médios para as eficiências, concentração final de PCP em solução, quantidade de PCP adsorvida e quantidade de casca na amostra.	115
Tabela E1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em <i>batch</i> de dessorção.	116
Tabela E2: Valores médios para as eficiências, concentração final de PCP em solução, quantidade de PCP adsorvida e quantidade de casca na amostra.	117
Tabela F1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em contínuo; [PCP] = 10 ppm, pH = 2, Q = 4,0 mL/min, massa de casca = 10 g.	118
Tabela F2: Valores da concentração à saída da coluna e da remoção do PCP para diferentes tempos.	119
Tabela F3: Resultados dos cromatogramas do ensaio em contínuo; [PCP] = 10 ppm, pH = 2, Q = 3,7 mL/min, massa de casca = 5 g.	120
Tabela F4: Valores da concentração à saída da coluna e da remoção do PCP para diferentes tempos.	121

ABREVIATURAS

Ads.	Adsorvido
A_{PCP}	Área do pico do PCP
$\bar{A}_{PCP}$	Área média do pico do PCP
AOP	Processos de oxidação avançada
BCF	Factor de bio-acumulação
Ce	Concentração do soluto na solução (em equilíbrio)
Conc.	Concentração
Cont.	Continuação
COs	Compostos organoclorados
COV's	Compostos orgânicos voláteis
CV	Coefficiente de variação
D.	Diâmetro
ECD	Detector de captura electrónica
EEA	<i>European Environmental Agency</i>
ETA	Estação de tratamento de água para consumo Humano
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GAC	<i>Granulated Activated Carbon</i> – Carvão activado granulado
GC	Cromatografia gasosa
HPLC	Cromatografia em fase líquida a alta pressão
IARC	Agência Internacional para a Investigação do Cancro
$IC(a)$	Intervalo de confiança de a
$IC(b)$	Intervalo de confiança de b
INE	Instituto Nacional de Estatística
Ka	Constante de dissociação

Kd	Coeficiente de distribuição
KF	Capacidade de sorção
Kow	Coeficiente de partição octanol-água
LD	Limite de Detecção
m	Massa
2-NP	2-Nitrofenol
4-NP	4-Nitrofenol
PAC	<i>Powdered activated carbon</i> – Carvão Activado em pó
PCDDs	Dibenzeno- <i>p</i> -dioxinas policloradas
[PCP]	Concentração de PCP
qe	Quantidade de soluto no adsorvente (em equilíbrio)
R	Quantidade de PCP adsorvida / quantidade de casca de amêndoa
s	Desvio padrão
sb/b	Coeficiente de variação do declive
Sol.	Solução
SPE	Extracção em fase sólida
SPME	Micro extracção em fase sólida
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultra-Violeta
VL	Valor limite
VMR	Valor Máximo Recomendável
Vol.	Volume
WHO	Organização Mundial de Saúde
ZTM	Zona de transferência de massa

Abreviaturas usadas para os clorofenóis e seus sais

CP	Clorofenol
mono-CP	Clorofenol
<i>o</i> -clorofenol	orto-Clorofenol
<i>p</i> -clorofenol	para-Clorofenol
2-CP	2-Clorofenol
3-CP	3-Clorofenol
4-CP	4-Clorofenol
2,4-DCP	2,4-Diclorofenol
2,6-DCP	2,6-Diclorofenol
3,4-DCP	3,4-Diclorofenol
3,5-DCP	3,5-Diclorofenol
2,4,5-TCP	2,4,5-Triclorofenol
2,4,6-TCP	2,4,6-Triclorofenol
3,4,5-TCP	3,4,5-Triclorofenol
2,3,4,5-TetraCP	2,3,4,5-Tetraclorofenol
2,3,4,6-TetraCP	2,3,4,6-Tetraclorofenol
PCP	Pentaclorofenol
PCP ⁻	Pentaclorofenolato
NaPCP	Pentaclorofenolato de sódio
PCPL	Lauriato de pentaclorofenolato

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Nos últimos anos a Comunidade Científica tem despertado para a problemática dos poluentes orgânicos, entre eles o dos Clorofenóis (CP's), que representam um grave problema ambiental. Os CP's são compostos tóxicos, cancerígenos, recalcitrantes e com uma fraca biodegradabilidade e são também responsáveis pelo aumento das disfunções reprodutivas das espécies. O Pentaclorofenol (PCP) é um dos CP's mais tóxicos e tem sido muito utilizado em todo o mundo em várias aplicações industriais e agrícolas. Devido à sua fraca biodegradabilidade, surge a necessidade de desenvolver e implementar sofisticados sistemas de tratamento, o que por vezes acarreta custos avultados.

Neste trabalho estudou-se a remoção do PCP por adsorção, método reconhecido como eficiente no tratamento destes compostos. Utilizou-se um adsorvente alternativo (excedentário agrícola, as cascas de amêndoa). A produção de amêndoa e consequentemente de casca de amêndoa é bastante significativa em Portugal. Em 2000 a produção nacional de amêndoas foi de 27000 toneladas (INE, 2000). Cada amêndoa possui em média 50 % de cascas (em massa), o que origina uma considerável quantidade de um subproduto. O reaproveitamento deste produto excedentário poderá representar várias vantagens económicas no tratamento de poluentes.

1.1. CLOROFENÓIS

1.1.1. Importância dos Clorofenóis

Os clorofenóis são compostos organoclorados (COs), constituídos pelo fenol, cujo anel aromático possui átomos de cloro (Figura 1). Estes compostos representam um grave problema ambiental devido a sua toxicidade, fraca biodegradabilidade e as suas propriedades cancerígenas e recalcitrantes. No total existem 19 clorofenóis diferentes, distinguindo-se pelo número e pela posição dos átomos de cloro no anel [1, 2].

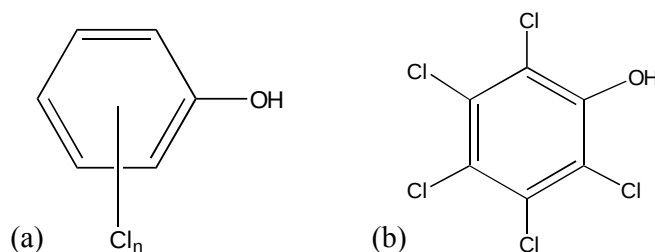


Figura 1: Fórmula de estrutura dos clorofenóis: geral (a), pentaclorofenol (b).

(n – representa o nº de átomos de cloro presente no CP's e varia de 1 a 5)

Os clorofenóis têm sido largamente usados desde 1920, em vários sectores de actividades, desde a agricultura à indústria. Estes compostos são usados como conservantes na indústria da madeira, retardantes de chama, insecticidas, fertilizantes e biocidas. A produção anual mundial está estimada em aproximadamente 200 000 toneladas de clorofenóis, [3, 4].

Os clorofenóis são compostos orgânicos que se formam em grande ou pequena escala a partir de reacções de cloração de fenóis ou de hidrólise de clorobenzenos. São muitos os processos naturais ou artificiais em que se formam clorofenóis.

Os CP's a partir das suas várias aplicações na indústria e na agricultura, espalham-se rapidamente pelos ecossistemas, contaminando os cursos de água superficiais e subterrâneos e consequentemente as águas de consumo humano, como pode ser ilustrado pela Figura 2.

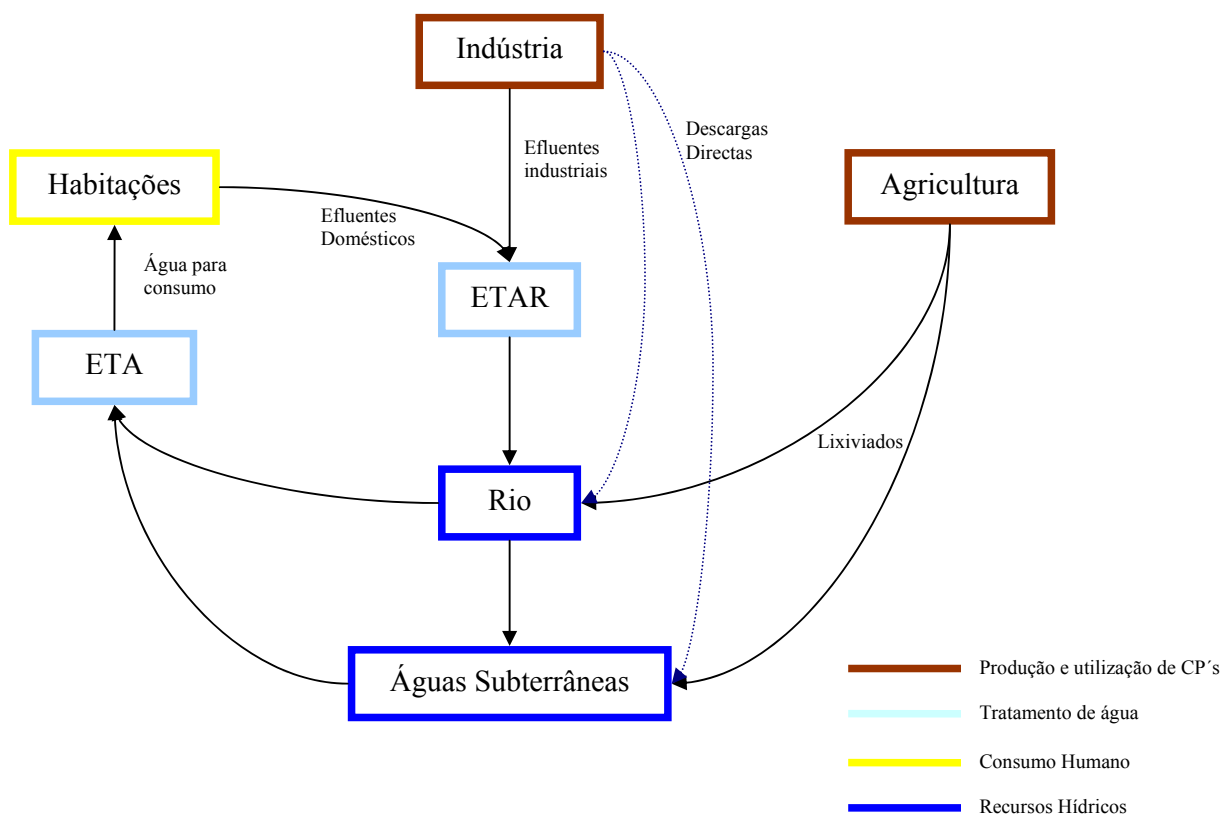


Figura 2: Ciclo dos Clorofenóis.

Os derrames acidentais ou deliberados destes compostos provocam a poluição de cursos de água superficiais e subterrâneos e de solos. Desde 1980 a produção e consumo de clorofenóis foi restringida, pela legislação [1].

O consumo de PCP e dos seus sais (pentaclorofenolato de sódio (NaPCP) e lauriato de pentaclorofenolato (PCPL)) foi restringida nos vários países da Europa, nomeadamente na França, Espanha, Portugal e Reino Unido. Apenas estes 4 países importam PCP e NaPCP para a União Europeia, proveniente principalmente dos Estados Unidos da América. Em 1996, Portugal importou 108 toneladas de NaPCP. O Reino Unido reduziu o consumo de 500 ton de PCP, de NaPCP e de PCPL em 1980 para 30 ton de PCP e aproximadamente 10 ton de PCPL em 1997 [5].

Vários estudos realizados verificam que a concentração de clorofenóis em águas superficiais e marítimas, podiam encontrar-se na ordem dos 10 ng/L. No Canadá a concentração de CP's em cursos de água variava de 2-2000 ng/L e cerca de 20 % da água para consumo humano continha PCP. Os principais CP's encontrados nestes

recursos hídricos foram 4-CP, 2,4-DCP e 2,4,6-TCP. Em 1978, na parte alemã do Reno, era possível encontrar concentrações de CP's entre 0,04 e 0,63 µg/L [6].

Os clorofenóis têm tendência a acumularem-se nos sedimentos dos sistemas aquáticos, associado a isto, a sua degradação biológica é condicionada. A degradação anaeróbica do PCP é relativamente lenta, provocando um agravamento das contaminações ambientais e dos problemas de toxicidade [2].

A elevada toxicidade e as suas propriedades carcinogénicas e mutagénicas dos CP's foram responsáveis pela designação de poluentes prioritários pela US-EPA e pela União Europeia. Os clorofenóis são poluentes persistentes e acumulam-se ao longo da cadeia alimentar [1].

O Pentaclorofenol é responsável, nos seres vivos, por várias anomalias reprodutivas e disfunções no funcionamento da tiróide. Nos Estados Unidos da América o PCP encontra-se na lista dos poluentes prioritários, tornando-se urgente a sua remediação e procurando-se incessantemente soluções [7].

1.1.2. Origens e Utilizações dos Clorofenóis

Os clorofenóis têm variadíssimas aplicações. De todos os clorofenóis apenas 8 são usados na indústria (mono-CP; 2,4-DCP; 2,4,6-TCP; 2,4,5-TCP; 2,3,4,5-TetraCP; 2,3,4,6-TetraCP; PCP). O PCP e os Tetra-CP têm sido muito usados como herbicidas químicos e misturas de CP são usadas como fungicidas, bactericidas e conservantes de madeira [3, 4, 6, 7].

Os clorofenóis formam-se como subprodutos nos processos de branqueamento de pasta de papel, podem ainda obter-se como intermediários nos processos de produção de acetato de 2,3-diclorofenolato [3,6].

No solo, muitos CP's, originam-se a partir de reacções de biodegradação de herbicidas e pesticidas, por exemplo pela hidrólise do fenoxido ácido, usado como herbicida. Os clorofenóis podem também formar-se por processos de cloração biológicos, a partir de ácidos húmicos, existentes no solo. Foram efectuados estudos em que se formava 2,4,6-TCP a partir do momento em que se adicionava cloroperoxidase, peróxido de hidrogénio e cloreto de potássio a fungos *Culduromyces fumugo* na presença de fenóis ou/e ácidos húmicos [3, 6].

A desinfecção de água potável com processos de cloração também pode originar estes compostos bem como as incineradoras de resíduos urbanos que emitem para a atmosfera CP's e PCDDs (dibenzeno-*p*-dioxinas policloradas) dos quais os CP's podem ser um dos produtos base responsáveis pela sua formação [3, 6].

1.1.3. Propriedades Físicas e Químicas dos Clorofenóis

As Propriedades físicas e químicas dos CP's estão sintetizadas na Tabela 1. Todos os clorofenóis, excepto o 2-clorofenol, são sólidos às condições ambientais e os seus pontos de fusão estão compreendidos entre os 33 e 191 °C [6].

De uma maneira geral os clorofenóis são pouco solúveis em água, mas dissolvem-se bem em vários solventes orgânicos. A sua solubilidade em água diminui com o aumento do número de átomos de cloro no anel. Os clorofenóis comportam-se como ácidos fracos, quando reagem com metais alcalinos (sódio, potássio), em meio aquoso originando sais extremamente solúveis em água.

Em termos ambientais a constante de dissociação e o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), apresentam particular interesse, uma vez que permitem avaliar a forma como se encontra o CP, e qual a sua afinidade com moléculas orgânicas. A constante de dissociação (K_a), depende da estrutura do clorofenol, assim a medida que aumentam o nº de átomos de cloro a constante de dissociação também aumenta. O coeficiente de partição K_{ow} aumenta significativamente com o aumento do número de átomos de cloro, por sua vez a solubilidade em água diminui [6].

O PCP apresenta uma solubilidade limitada em água entre 10-20 mg/L. Arcand *et al* (1995) verificaram que com o aumento do pH, aumentava a solubilidade do PCP, ou seja, formava-se o respectivo sal, Pentaclorofenolato (PCP^-), pois o PCP é um ácido fraco ($pK_a = 4.35$) [8]. O pentaclorofenolato é muito mais solúvel em água que o PCP. É importante controlar o pH dos vários efluentes e tratamentos, principalmente biológicos, uma vez que o PCP e o seu anião apresentam diferentes toxicidades e resistência à degradação biológica [8].

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas [6].

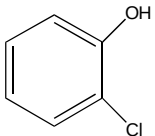
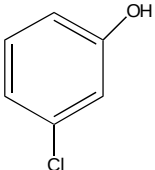
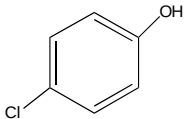
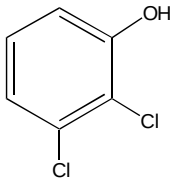
Composto	Estrutura Química	Peso Molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade a 20 °C (g/L)	pKa	log Kow
2-Clorofenol		128,56	174,9	9,3	28	8,3-8,6	2,12-2,17
3-Clorofenol		128,56	214	33-34	26	8,8-9,1	2,48-2,50
4-Clorofenol		128,56	217-219	42-44	27	9,1-9,4	2,35-2,44
2,3-Diclorofenol		163,00	206	57-58	-	6,4-7,8	3,15-3,19

Tabela 1 (cont.): Propriedades físicas e químicas [6].

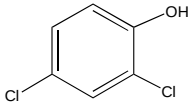
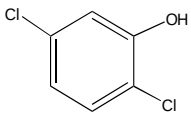
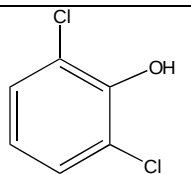
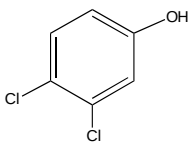
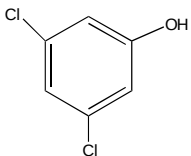
Composto	Estrutura Química	Peso Molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade a 20 °C (g/L)	pKa	log Kow
2,4-Diclorofenol		163,00	210	45	4.50	7.5-8.1	2.75-3.30
2,5-Diclorofenol		163,00	211	58-59	-	6,4-7,5	3,20-3,24
2,6-Diclorofenol		163,00	219	68	-	6,7-7,8	2,57-2,86
3,4-Diclorofenol		163,00	253-254	65-68	-	7,4-8,7	3,13-3,44
3,5-Diclorofenol		163,00	233	68	-	6,9-8,3	2,57-3,56

Tabela 1 (cont.): Propriedades físicas e químicas [6].

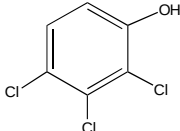
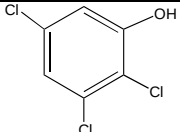
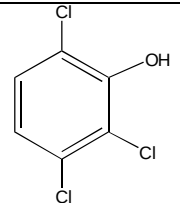
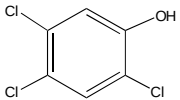
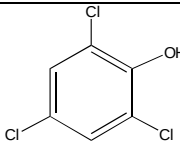
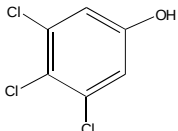
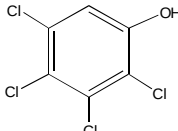
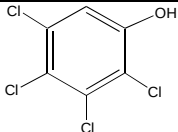
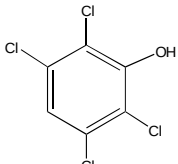
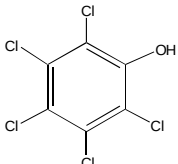
Composto	Estrutura Química	Peso Molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade a 20 °C (g/L)	pKa	log Kow
2,3,4-Triclorofenol		197,45	Sublima	77-84	0,22	6,5-7,7	3,49-4,07
2,3,5-Triclorofenol		197,45	248-255	57-62	0,22	6,8-7,4	3,84-4,56
2,3,6-Triclorofenol		197,45	246	58	-	6,0-7,1	3,88
2,4,5-Triclorofenol		197,45	Sublima	67-70	0,948	7,0-7,7	3,72-4,10
2,4,6-Triclorofenol		197,45	234-249	69	0,434	6,0-7,4	3,60-4,05

Tabela 1 (cont.): Propriedades físicas e químicas [6].

Composto	Estrutura Química	Peso Molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade a 20 °C (g/L)	pK _a	log Kow
3,4,5-Triclorofenol		197,45	271-277	101	-	7,7-7,8	4,01-3,39
2,3,4,5-Tetraclorofenol		231,89	Sublima	116-117	0,166	6,2-7,0	4,21-5,16
2,3,4,5-Tetraclorofenol		231.89	150	70	0.183	5.3-6.6	4.10-4.81
2,3,5,6-Tetraclorofenol		231,89	188	114-116	0,100	5,2-5,5	3,88-4,92
Pentaclorofenol (PCP)		266,34	300	190	0,014	4,7-4,9	5,01-5,86

1.1.4. Toxicidade

A toxicidade das substâncias químicas é definida como a capacidade para provocar efeitos biológicos adversos e depende do tempo e do grau de exposição. A toxicidade dos clorofenóis depende do grau de cloração e da posição dos átomos de cloro no anel.

Foram efectuados alguns estudos que revelaram que os clorofenóis com grupos clorados na posição 2 e 6 ou apenas 2 relativamente ao grupo hidroxilo eram menos tóxicos. A toxicidade aumenta quando os grupos clorados se encontram nas posições 3, 4 e 5, o que pode ser confirmado pela elevada toxicidade do 3,4,5-TCP quando comparado com outros CP's. Considerando que a toxicidade aumenta com o número de átomos de cloro seria esperado que a toxicidade do PCP fosse a mais elevada, no entanto, estudos efectuados na década de noventa revelaram que o PCP é menos tóxico que o 3,4,5-TCP, devido à presença de grupos clorados nas posições 2 e 6 [6].

A carcinogenicidade dos clorofenóis é também influenciada pelo pH e pela presença de outros compostos no ambiente, dado que, muitas vezes no próprio organismo o clorofenol reage dando origem a compostos ainda mais tóxicos.

Os clorofenóis são bioacumuláveis nos organismos, havendo registos do Factor de Bio-Acumulação (BCF) para vários CP's entre eles para o 2,4-DCP e para o PCP, apresentando o PCP valores superiores. Os valores de BCF são estimados considerando o tipo de ser vivo afectado, assim para o 2,4-DCP temos valores de 1 para as trutas, de 1.53 para os peixes dourados e de 2.41 para as algas. Para o PCP temos valores de 1000 para os peixes dourados, de 324 para mexilhões e de 78 para as ostras [6].

Há registos de que os CP's, em concentrações na ordem dos 1 mg/L se tornam letais para vários organismos [1].

1.1.5. Efeitos na Saúde Humana

Os efeitos da exposição aos CP's dependem: da dose, do tempo de exposição e da via (inalação, ingestão, contacto dérmico e ocular), das interacções com outros compostos e das condições físicas do organismo. Como já foi referido o nível de intoxicação aumenta com o aumento do número de átomos de cloro, assim para 1 a 2

átomos de cloro pode haver convulsões, enquanto que para um maior número de átomos pode ocorrer a fosforilação oxidativa. Estes compostos aumentam a probabilidade de haver aberrações cromossômicas.

Estudos efectuados com roedores confirmaram o aumento da carcinogenicidade de CP's (PCP e 2,4,6-TCP). Estudos efectuados aos trabalhadores de indústrias de pesticidas, herbicidas, insecticidas, conservantes de madeira e produtos contendo elevado número de clorofenóis verificaram que estes têm uma maior probabilidade de morrerem com cardiopatia isquémica e doenças cancerígenas, nomeadamente cancro do pulmão, linfoma de Hodgkin, sarcomas e outras neoplasias malignas. Atendendo a várias investigações efectuadas a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1989, 1986) qualificou alguns CP's (2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP e PCP) como compostos suspeitos de terem propriedades cancerígenas. Também a Agência Internacional para a Investigação do Cancro (IARC) classificou alguns clorofenóis (PCP, 2,3,4,6-TetraCP, 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP, 2,4-DCP) no grupo 2B como compostos com propriedades de provocarem cancro [6].

1.1.6. Legislação – Limites legais

Os clorofenóis, como referido anteriormente, provocam vários efeitos adversos no ambiente e nos diversos ecossistemas, em consequência disso foram estabelecidos vários limites legais em todo o mundo, com a finalidade de reduzir a sua utilização e minimizar as contaminações ambientais.

Legislação Internacional

O PCP foi incluído na lista I da Directiva nº 76/464/CEE, de 4 de Maio de 1976, relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas no meio aquático, alterada pela Directiva nº 91/692/CEE, tendo em conta os seguintes critérios: a toxicidade, a persistência e a bioacumulação [9].

A União Europeia fixou os limites máximos de descarga para efluentes industriais em 1-2 mg/L PCP (para instalações que produzem pentaclorofenolato de

sódio – NaPCP, por hidrólise do hexaclorobenzeno), assim como os objectivos de qualidade para as descargas de substâncias perigosas, através da directiva n.º 86/280/CEE de 12-06-1986 [9]. Os objectivos de qualidade da água foram estabelecidos para os vários tipos de águas em 2 µg/L PCP [9].

A Directiva n.º 91/173/CEE proíbe a colocação no mercado e a utilização em substâncias e preparações de pentaclorofenol, seus sais e ésteres numa concentração igual ou superior a 0,1 %, em massa, no entanto considera algumas excepções [9].

A US-EPA fixou o limite máximo para os PCP's em águas de consumo Humano em 1 µg/L [10, 11].

Legislação Nacional

O decreto Lei nº56/99 de 26 de Fevereiro [9, 12, 13] transpõe para a lei portuguesa a Directiva n.º 86/280/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, relativa aos valores limite (VL) e aos objectivos de qualidade (Tabela 2) para a descarga de certas substâncias perigosas, e a Directiva n.º 88/347/CEE, de 16 de Junho, que altera o anexo II da Directiva n.º 86/280/CEE [9, 12].

Esta directiva limita as emissões de PCP nas águas residuais, para instalações industriais produtoras de PCP-Na por hidrólise do hexaclorobenzeno para 1-2 mg/L, consoante a capacidade de produção ou de utilização na indústria [9, 12, 13].

Tabela 2: Objectivos de qualidade para vários tipos de água em Portugal, para o PCP [12].

Meio	Objectivos de Qualidade (µg/l)
Águas interiores de superfície	2
Águas de estuário	2
Águas costeiras do litoral	2
Águas marítimas territoriais	2

O Decreto-Lei nº 96/2001 [14] fixa como valor máximo recomendável (VMR) 1 µg/L para outros compostos organoclorados (sem serem os pesticidas) para as águas de consumo Humano, neste grupo também se incluem os clorofenóis.

1.2. MÉTODOS DE TRATAMENTO DOS CLOROFENÓIS

No meio ambiente, os CP's, são degradados por reacções fotoquímicas, biodegradação e transformados fisicamente por adsorção. O tempo necessário para que estes processos ocorram pode variar entre horas, dias, meses ou até anos. Os produtos finais da decomposição do CP's são H_2O , CO_2 e Cloro.

Por razões de segurança ambiental e humana é muitas vezes necessário acelerar os processos naturais de degradação. Por todo o mundo têm sido desenvolvidas investigações e implementados sofisticados sistemas de tratamento com o objectivo de reduzir as concentrações de CP's nas águas, no ar e nos solos [15].

Os sistemas de tratamento diferem consoante o meio a tratar, a localização do sistema de tratamento, os tipos de poluentes a remover, a tecnologia disponível, o custo do equipamento, entre outros factores [16].

1.2.1. Biorremediação

Os processos de biorremediação têm sido muito estudados nos últimos anos, usando várias culturas de microorganismos assim como processos aeróbios e processos anaeróbios. Em condições aeróbias a maior parte dos clorofenóis é resistente à biodegradação, porque os átomos de cloro interferem no mecanismo de acção das enzimas oxigenase, que normalmente iniciam a degradação pelo anel aromático. Microorganismos como *Norcadia*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, e *Mycobacterium Coeliamcum* têm sido utilizados nos processos aeróbios (Figura 3). Estudos efectuados revelaram que 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP, 2,4-DCP, 2,6-DCP, 2-CP e o PCP são biodegradados em condições aeróbias. Alguns CP's (2,4-DCP, 2,6-DCP 2 2-DCP) podem ainda ser degradados em condições anaeróbias, mas com velocidades mais baixas. O PCP tem uma biodegradação mais rápida por processos anaeróbios que por processos aeróbios [6].

Em condições anaeróbias o PCP perde átomos de cloro e dá origem a tetra-CP's, tri-CP's e di-CP's, neste processo a eficiência depende da biomassa dos microorganismos e da disponibilidade de electrões dadores (Figura 4). Há estudos em que o PCP é totalmente mineralizado com microorganismos *Rhodococcus* a pH = 8.

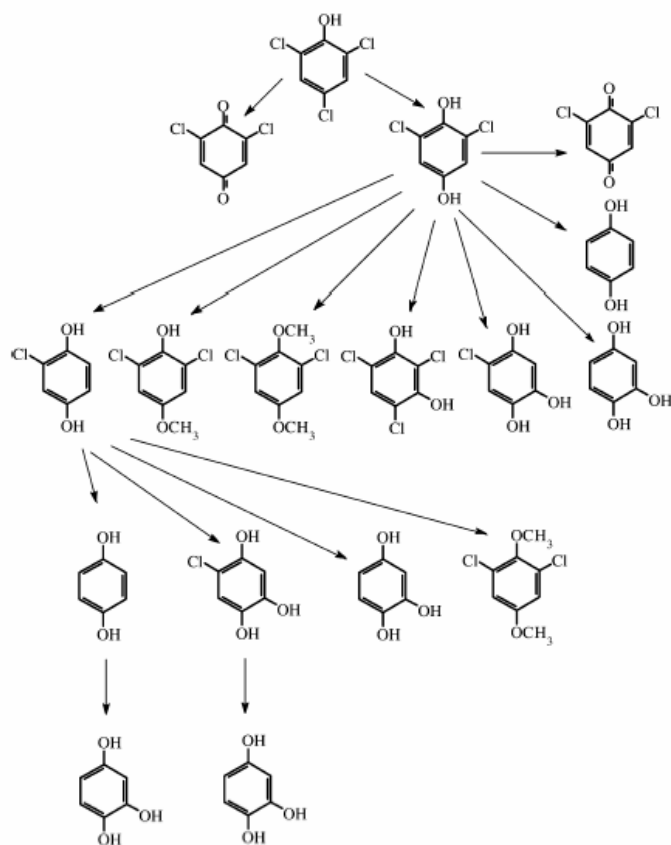


Figura 3: Degradação do 2,4,6-TCP por *P. Crysosporium* [6].

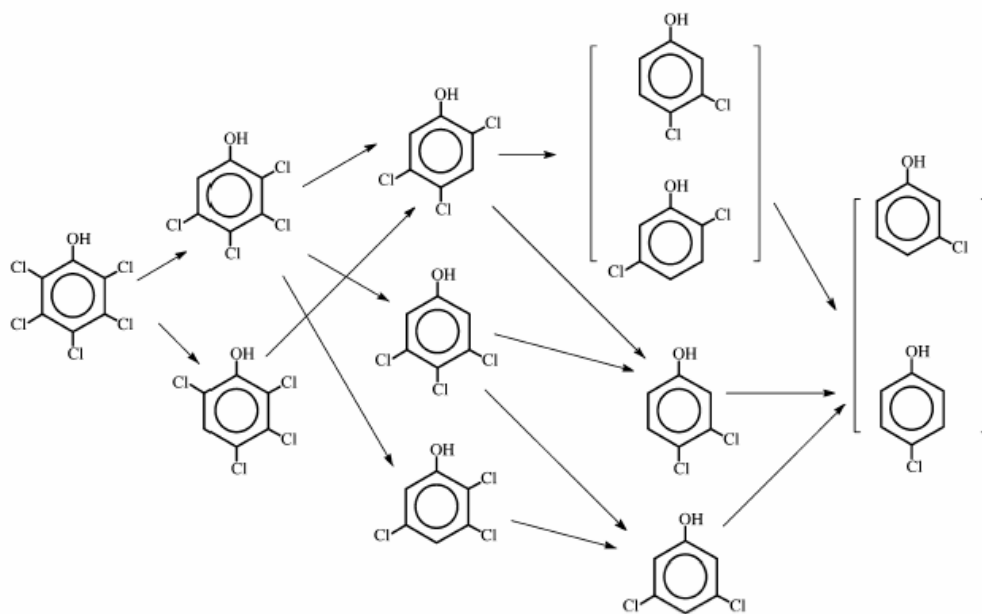


Figura 4: Descloração do PCP [6].

A degradação do CP's depende de vários factores, nomeadamente do pH, temperatura, estrutura dos compostos e da presença de outras substâncias. A localização dos átomos de cloro na molécula influencia a velocidade de degradação. Clorofenóis com cloros nas posições 2, 4 e 6 são biodegradados mais depressa do que os que possuem átomos de cloro nas posições 3 e 5 [1, 2, 6]. Também as elevadas concentrações de CP's têm uma acção inibitória na biorremediação, por exemplo, concentrações de PCP desde alguns mg/L até 100 mg/L inibem os microorganismos responsáveis pela degradação deste [17].

A biorremediação faz uso do potencial metabólico dos microorganismos, que pode envolver a utilização de culturas puras ou por bio-estimulação de microorganismos indígenas, presentes nos solos contaminados ou nas águas contaminadas [17]. Podem também usar-se consórcios de bactérias para degradar os clorofenóis.

1.2.2. Fotodegradação

Os processos fotoquímicos compreendem reacções de foto-dissociação, foto-substituição, foto-oxidação e foto-redução. A eficiência destes processos depende de vários factores nomeadamente: comprimento de onda da radiação, tempo de exposição à radiação, disponibilidade do composto no ambiente, etc. Estes processos ocorrem maioritariamente na água e no ar [6].

1.2.3. Oxidação

A oxidação geralmente utiliza um agente oxidante como o ozono (O_3), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), permanganato (MnO_4^-), dióxido de cloro (ClO_2), cloro (Cl_2), ácido Hipocloroso ($HOCl$) [18, 19].

Os clorofenóis, como possuem um elevado nº de átomos de cloro ligados ao anel benzénico, são normalmente pouco afectados pela oxidação do oxigénio atmosférico dissolvido na água à temperatura ambiente. Para estes compostos apenas os processos de oxidação avançada, com radicais hidroxilo, são viáveis [6].

1.2.3.1. Oxidação Avançada

Actualmente os processos de oxidação avançada (AOP) apresentam um enorme potencial para transformar os poluentes orgânicos em substâncias inofensivas. Os AOP's são técnicas de tratamento que se baseiam na formação de radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) altamente oxidantes ($E^0 = 2,3 \text{ V}$) e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (Tabela 3).

Normalmente estas reacções necessitam de um ou mais catalisadores para aumentar a velocidade da reacção, o que pode ser, desde um ajuste do pH, a um catião metálico.

A oxidação química aplica-se geralmente em situações em que os compostos orgânicos são: não biodegradáveis, tóxicos ou que inibem o crescimento de microorganismos. A oxidação química pode ainda aplicar-se na destruição de compostos inorgânicos, como por exemplo na eliminação dos odores provocados pelo H_2S [18, 19].

Tabela 3: Processos de Oxidação Avançada [18].

Processos de Oxidação Avançada	
Processos com Ozono	Processos sem Ozono
O_3 a pH elevado (>8)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$
$\text{O}_3 + \text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} + \text{sais de ferro (reagente de Fenton)}$
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	Ultra-sons
$\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$	Foto-catálise (UV-TiO_2)
$\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Oxidação catalítica
$\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	Oxidação com água super crítica
$\text{O}_3 + \text{Ultra-sons}$	Plasma não térmicos

A grande vantagem destes processos reside no facto de degradarem os compostos orgânicos poluentes a compostos mais simples ou mesmo até à sua total mineralização (CO_2 , H_2O , ácidos e sais inorgânicos), no entanto, o custo destes

processos restringe muitas vezes a sua utilização, por isso são muito utilizados os métodos de degradação combinados, onde se efectua a oxidação para diminuir a toxicidade do poluente e posteriormente a biorremediação. Desta forma diminui-se a inibição dos microorganismos [20].

Os AOP's podem-se dividir em sistemas homogéneos e heterogéneos. Os sistemas homogéneos caracterizam-se por ocorrerem numa só fase e podem salientar-se os seguintes: O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Fenton e Foto-Fenton. Exemplos de AOP's em sistemas Heterogéneos são a utilização de fotocatalisadores como o dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de ferro [20].

UV/ H_2O_2

Um dos AOP's que manifestou um considerável sucesso foi a oxidação protolítica com Ultra-Violetas (UV) combinada com um forte agente oxidante como o H_2O_2 . Foi provado que este processo destrói completamente determinados compostos orgânicos, mineralizando-os a H_2O , CO_2 e sais ou ácidos inorgânicos. Este processo foto-químico já se encontra em fase de comercialização para tratamento de mono-clorofenóis e poli-clorofenóis. Geralmente a oxidação é mais lenta para os CP's com maior número de átomos de cloro, como é o caso do PCP e para aqueles que possuem cloros na posição meta [21].

UV, UV/ TiO_2 e UV/ TiO_2/ClO_4

Pandiyan *et al* (2002) estudou a oxidação foto-química de vários clorofenóis (4-CP, 2,4-DCP e o 2,4,6-TCP) de modo a verificar qual dos processos (UV, UV/ TiO_2 e UV/ TiO_2/ClO_4) era mais eficiente e com que facilidade ocorria a desahlogenação [21]. Para estes estudos Pandiyan *et al* (2002), usaram radiação directa com uma lâmpada de UV de 100 W, à temperatura de 25 °C. Os resultados por eles obtidos (Figura 5, 6 e 7) demonstraram que a oxidação foto-catalítica é facilitada pela presença de um catalisador ou pela combinação catalisador mais agente oxidante. A presença do perclorato (ClO_4) acelerou inicialmente a velocidade da reacção, no entanto após 40 minutos a velocidade da reacção diminui, o que se pode justificar pela deposição/adsorção de iões cloro na

superfície do TiO_2 . À medida que aumenta o número de átomos de cloro no anel diminui a eficiência da degradação do CP [21].

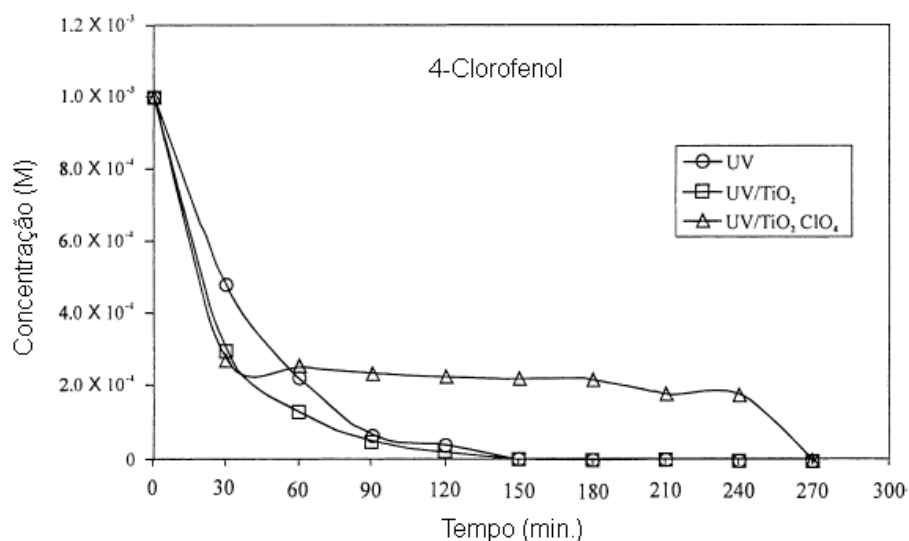


Figura 5: Degradação do 4-CP com vários métodos oxidativos [21].

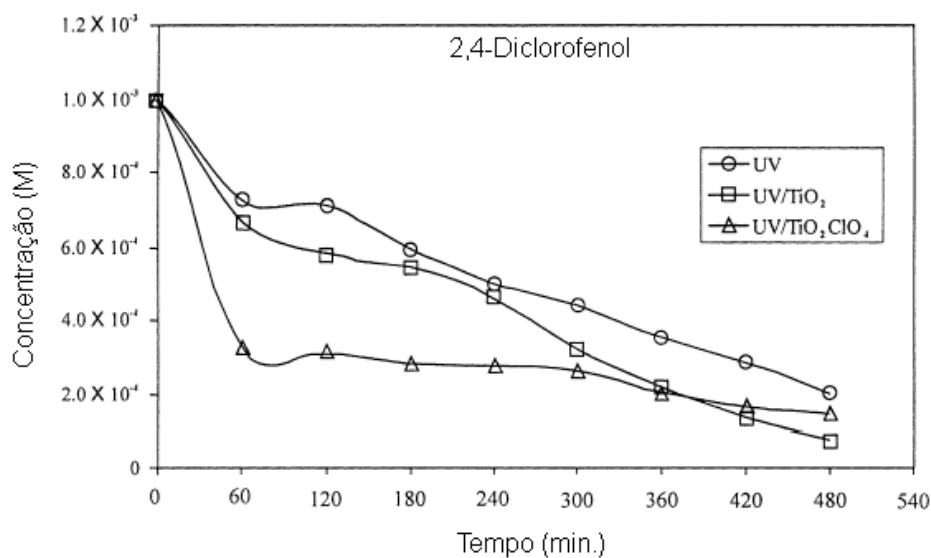


Figura 6: Degradação do 2,4-DCP com vários métodos oxidativos [21].

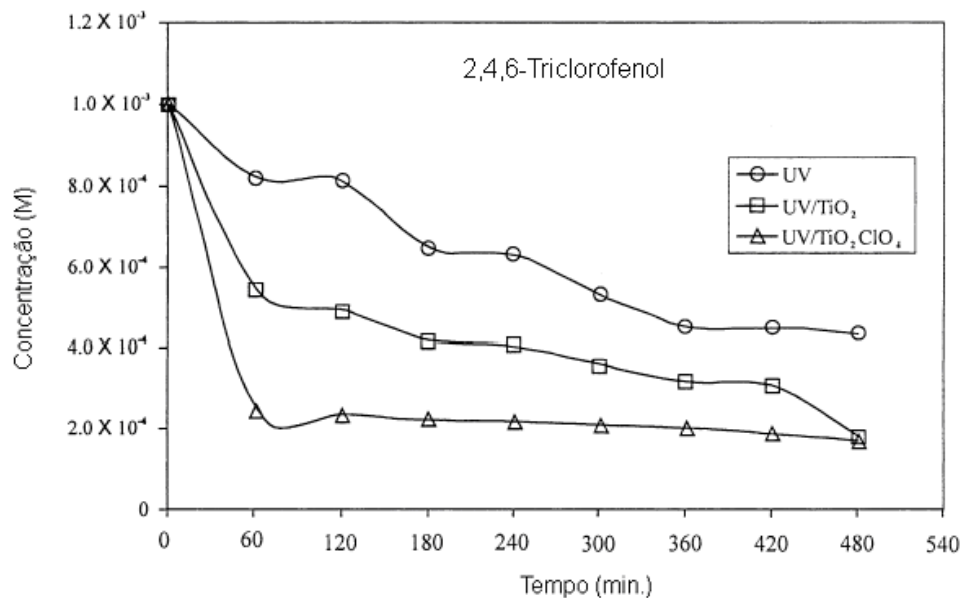


Figura 7: Degradação do 2,4,6-TCP com vários métodos oxidativos [21].

UV e O₃

Benitez *et al* (2003) estudaram a oxidação química do PCP através de 2 métodos; a foto-oxidação com UV e a ozonização [22]. Os ensaios de foto-degradação foram realizados a 20 °C e aos seguintes valores de pH's (3, 5, 7 e 9).

A foto-oxidação do PCP é acelerada pelo aumento do pH (Figura 8). Os principais intermediários do PCP identificados na foto-oxidação foram o tetraclorocatecol e o tetraclorohidroquinona [22].

A ozonização do PCP foi efectuada com uma mistura O₂/O₃ com um pressão total de 90 Pa à temperatura de 20 °C. A quantidade estequiométrica ideal para a oxidação do PCP com ozono é de 1,5 moles de O₃/mol de PCP. Os principais intermediários do PCP identificados na ozonização foram o tetraclorocatecol, o tetraclorohidroquinona e tetracloro-*p*-benzequinona.

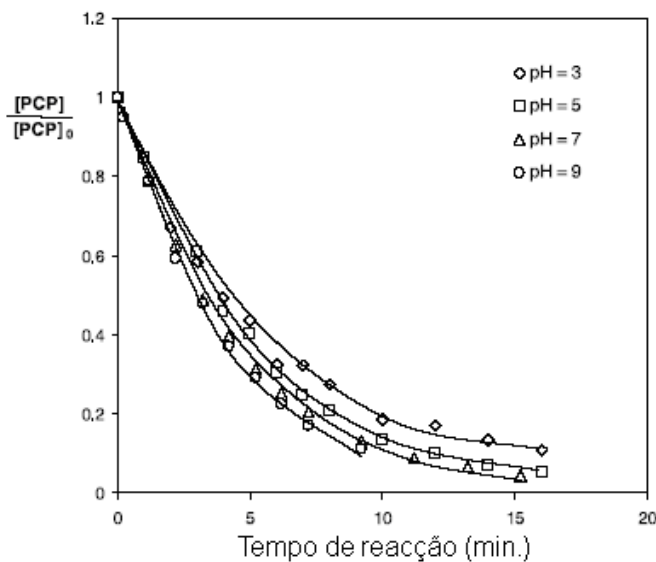
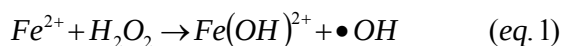


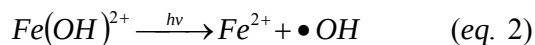
Figura 8: Influência do pH na foto-oxidação do PCP [22].

Fenton e Foto-Fenton

O reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) produz radicais hidroxilos de acordo com a equação 1, e tem sido muito utilizado na oxidação de poluentes orgânicos [23].



No Processo de Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) para além da reacção da equação 1, formam-se também radicais hidroxilos na presença de radiação UV, de acordo com a equação 2.



Engwall *et al* (1998) estudaram o processo de foto-fenton na remoção de vários poluentes, nomeadamente do PCP de águas residuais, tendo obtido remoções praticamente totais, para as seguintes condições experimentais: $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2,75$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [23].

Oturan *et al* (2001) testaram a oxidação do PCP com um processo de electro-Fenton (Figura 9), em que os radicais hidroxilos se formam cataliticamente e electroquimicamente. A degradação do PCP foi total, libertando para a solução uma quantidade considerável de átomos de cloro. Este processo apresenta a vantagem económica de ser menos dispendioso, que o Foto-Fenton e Fenton [24].

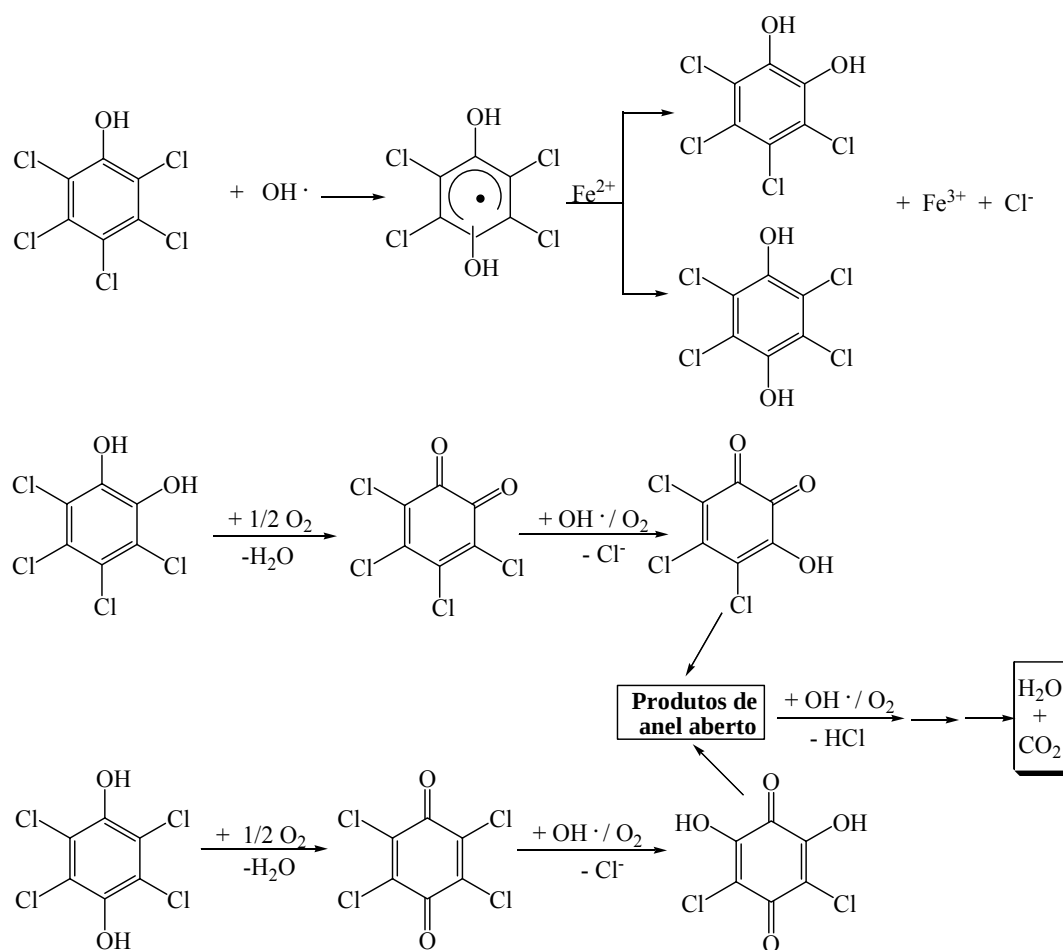


Figura 9: Mineralização do PCP através de um processo de electro-fenton [24].

Oxidação Electroquímica

Cañizares *et al* (2005) estudaram a oxidação electroquímica de vários compostos fenólicos presentes em águas residuais, nomeadamente fenóis, clorofenóis e nitrofenóis e utilizaram uma instalação com uma célula electroquímica (Figura 10) [25].

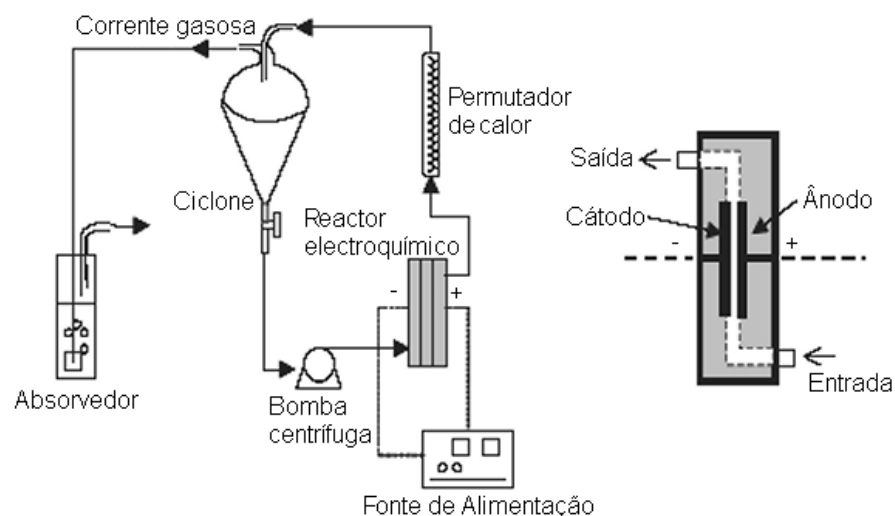


Figura 10: Instalação usada na oxidação electroquímica por Cañizares *et al* [25].

A oxidação química dos poluentes ocorria num compartimento da célula electroquímica. O Ânodo era de um material à base de diamante enquanto que o cátodo era de aço inoxidável (AISI 304). A instalação possuía ainda um permutador de calor que permitia controlar a temperatura no valor desejado, um ciclone para proceder à separação gás-líquido e um absorvedor de gases para recolher o dióxido de carbono.

Cañizares *et al* (2005) obtiveram a mineralização total dos fenóis, a formação de dióxido de carbono e compostos voláteis organoclorados a partir dos clorofenóis (Figura 11) e polímeros a partir dos nitrofenóis [25].

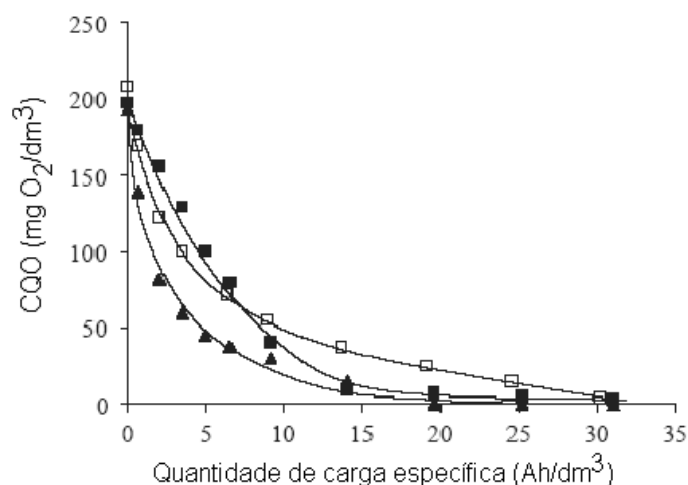


Figura 11: Variação da CQO com a quantidade de carga específica, na oxidação electroquímica dos seguintes clorofenóis; 4-CP (■), 2,4-DCP (▲) e o 2,4,6- TCP (□) [25].

Verificaram ainda que a remoção dos átomos de cloro e de azoto ocorria nas primeiras etapas do tratamento e concluíram que a eficiência do processo dependia da concentração do poluente e da sua natureza [25].

Cañizares *et al* (2005) concluíram que a oxidação electroquímica pode ser usada para tratar com sucesso efluentes com compostos fenólicos, entre eles os clorofenóis [25].

Polcaro *et al* (1997) investigaram a possibilidade de usar processos electroquímicos para remover eficientemente clorofenóis de água residuais. Neste estudo foi dada particular atenção à fase inicial de degradação oxidativa em que os compostos tóxicos são transformados em ácidos alifáticos. Foi usada uma solução de ácido fosfórico (tamponada a pH = 2,5) como electrólito e os clorofenóis estudados foram o 2-CP e o 2,6-DCP [26].

Os resultados para a degradação do 2-CP são os apresentados na Figura 12

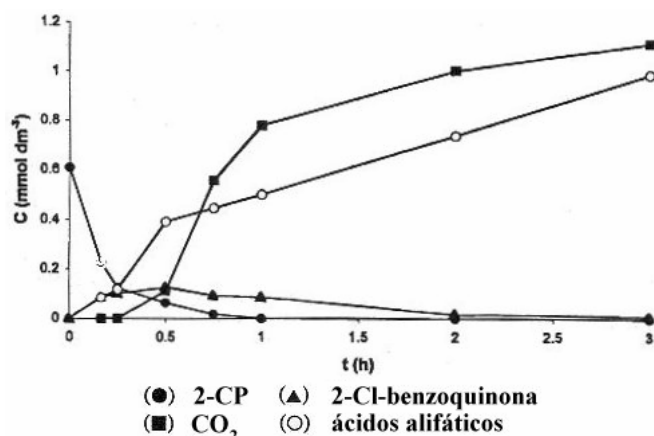


Figura 12. Concentrações de 2-CP, do intermediário 2-Cl-benzoquinona, do CO₂ e de ácidos alifáticos, na oxidação electroquímica do 2-CP [26].

O primeiro intermediário da oxidação do 2-CP é a 2-Cl-benzoquinona (no caso do 2,6-DCP o primeiro intermediário é a 2,6-diclorobenzoquinona). A concentração do 2-Cl-benzoquinona aumentou até um máximo. A partir daí a concentração de 2-Cl-benzoquinona começou a baixar e aumentaram as concentrações de CO₂ e de ácidos alifáticos. Estes consistiam principalmente em ácido oxálico e em ácido maleico, em menor concentração [26].

Nas misturas reaccionais, o fenol, o catecol e a benzoquinona não foram detectados. Este facto sugere que sob as condições experimentais a clivagem da ligação com o átomo de cloro ocorre em simultâneo com a abertura do anel da quinona para formar ácido maleico e oxálico. Os radicais hidroxilo são os mediadores na oxidação electroquímica dos clorofenóis adsorvidos no eléctrodo de carvão activado. De acordo com os intermediários encontrados no estudo efectuado por Polcaro *et al* (1997), foi sugerido o mecanismo de degradação dos clorofenóis apresentado na Figura 13.

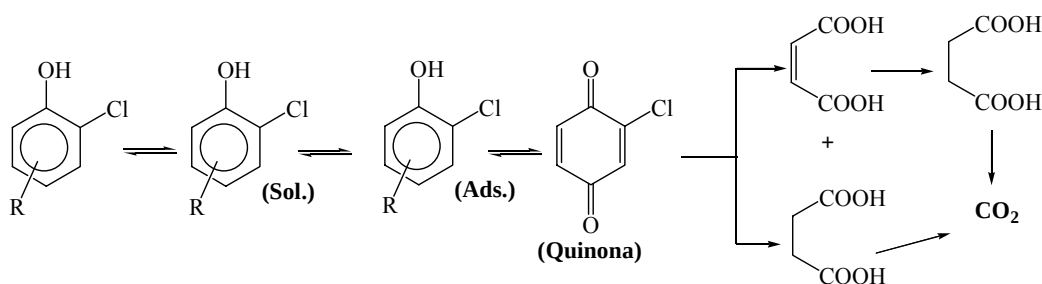
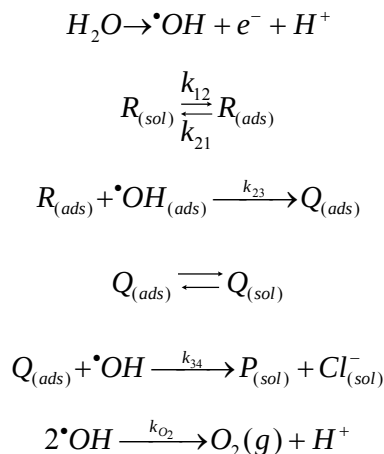


Figura 13. Degradação de clorofenóis por oxidação electroquímica [26].

Este mecanismo pode ser esquematizado da seguinte maneira:



em que *R* indica os reagentes (2-CP e 2,6-DCP), *Q* as clorobenzoquinonas respectivas, *P* o produto da abertura do anel, e *sol* e *ads* indicam se os compostos se encontram em solução ou adsorvidos no eléctrodo de carvão activado [26].

Os resultados mostraram que os CP's foram removidos eficientemente da solução, assim como os intermediários tóxicos das reacções. Os dois CP's estudados (2-CP e 2,6-DCP) apresentaram comportamentos semelhantes em termos de oxidação. Globalmente, a oxidação electroquímica, deu indicações de futuramente poder ter aplicação prática no tratamento de águas residuais contendo clorofenóis [26].

1.2.4. Adsorção

A adsorção tem sido uma poderosa técnica no tratamento e purificação de gases e de líquidos (efluentes domésticos e industriais). O aumento das necessidades de água potável para os vários sectores da sociedade, tem impulsionado a investigação de novas tecnologias para o tratamento e reaproveitamento de efluentes [15, 27, 28, 29].

A adsorção é uma técnica de separação e purificação muito utilizada actualmente em indústrias e em estações de tratamento de águas residuais e de águas para o consumo humano, para remover poluentes, como por exemplo metais pesados, compostos orgânicos tóxicos, cor (descoloração do açúcar), odores, etc [30, 31, 32].

Nas duas últimas décadas têm-se desenvolvido muitos estudos acerca da distribuição dos poluentes no meio ambiente e a forma como eles se distribuem pela água, solos e sedimentos. Nos modelos de equilíbrio desenvolvidos estimava-se que a adsorção de contaminantes orgânicos se fizesse, por simplificação, através de uma isotérmica linear e reversível, no entanto, esta simplificação mostrou-se inadequada quando se considera a ocorrência de dessorção. Os poluentes orgânicos possuem variadas propriedades físicas e químicas, com variados graus de hidrofobicidade, muitos deles são resistentes à dessorção, outros têm uma dessorção extremamente lenta, podendo levar meses ou anos até se dessorverem do solo e dos sedimentos. Os processos de dessorção dos contaminantes orgânicos são caracterizados normalmente por duas fases distintas, uma com uma rápida velocidade de dessorção e outra posterior de baixa velocidade de dessorção, sugerindo a possibilidade de haver uma fracção do soluto irremediavelmente ligada ao solo ou a sedimentos [2].

Muitos cientistas têm realizado experiências em *batch* para determinar vários parâmetros cinéticos, que permitam desenvolver aplicações do método de adsorção ao tratamento de efluentes [33, 34].

A utilização da adsorção em ensaios em coluna, adquire especial interesse, uma vez que, permite ter uma visão real da praticabilidade desta tecnologia, como por exemplo para o carvão:

- A adsorção em colunas de carvão não está em equilíbrio,
- Nos processos comerciais raramente se atinge a exaustão,
- Os efeitos da reciclagem do carvão são desconhecidos,

- As isotérmicas não podem prever alterações químicas e biológicas que ocorram na sua superfície.

Os resultados obtidos dos ensaios em coluna permitem elucidar sobre os parâmetros cinéticos e as capacidades dinâmicas, permitindo extrapolar resultados para a projecção de processos em coluna à escala industrial [34, 35].

1.2.4.1. Tipo de Adsorventes

Existem diversos tipos de adsorventes utilizados em estudos de remediação ambiental. Os mais referidos na literatura são: o GAC (Granulated Activated Carbon), os excedentários florestais e agrícolas e as cinzas volantes. A utilização de vários produtos excedentários quer florestais, quer agrícolas, como por exemplo: as casca de amêndoa, de noz, de arroz, de coco e de pinheiro e os caroços de frutas está descrita na literatura, quer para a produção de carvões, quer como um adsorvente de aplicação directa. Os adsorventes alternativos apresentam um atractivo económico e ambiental, dado que são produtos excedentários, de baixo valor económico, dos quais se podem tirar varias vantagens económicas e ambientais. A adsorção tem sido utilizada para remover metais pesados, compostos orgânicos, como por exemplo os clorofenóis de águas e de efluentes.

1.2.4.1.1. Carvão Activado – GAC

Complexos e dispendiosos sistemas de tratamento têm sido usados para a eliminação de poluentes orgânicos dos meios aquáticos, destes a adsorção em carvão activado tem-se revelado como um dos mais eficientes métodos de tratamento. A utilização de carvão activado como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em águas é muito eficiente, devido, principalmente às excelentes propriedades do carvão activado, nomeadamente: a elevada área superficial, a estrutura porosa, a elevada capacidade de adsorção e a natureza química da sua superfície. O tipo dos grupos funcionais na superfície do carvão activado depende da natureza do carvão e da

técnica de activação usada. O GAC (Granulated Activated Carbon) pode ser usado na remoção de poluentes orgânicos cancerígenos, como os clorofenóis [34, 35].

Garcia-Mendieta *et al* (2003) compararam a adsorção 4-clorofenol com o fenol em carvão activado (mineral) com diferentes propriedades físicas em ensaios em coluna (Figura 14) e concluíram que a adsorção é condicionada pelo volume do poro e pela área superficial do adsorvente. À medida que aumenta a área superficial e o volume do poro, aumenta a adsorção [34].

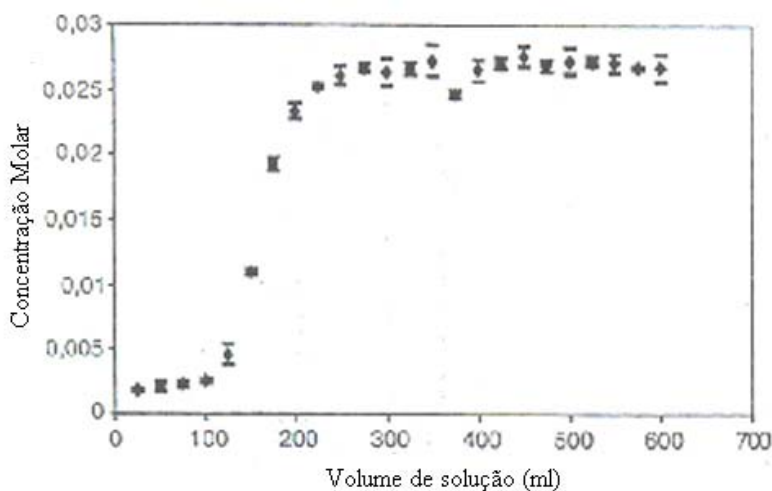


Figura 14: Curva de *breakthrough* do 4-CP [34].

Mollah *et al* (1996), estudaram a adsorção do PCP em carvão activado granulado (GAC), efectuando ensaios em *batch* à temperatura de 30 °C com concentrações variáveis de PCP e com uma adição de 1 g de GAC por cada 0,2 a 1,5 L de solução [36]. Estes cientistas concluíram que o PCP adsorve fortemente ao GAC, obtendo-se, para uma concentração de PCP igual a 1 mg/L, após o equilíbrio, a relação entre a quantidade de PCP adsorvido e a quantidade de cascas de 157 mg de PCP/ g GAC. Eles também concluíram que a quantidade de PCP adsorvido no equilíbrio é função do pH da solução e verificaram que para os valores de pH mais baixos se obtinham melhores eficiências de adsorção. A máxima quantidade de PCP adsorvido foi obtida para pH 6 e a mínima para pH 11 [36].

Jung *et al* (2001) estudaram a adsorção em *batch* de cinco clorofenóis (2-CP, 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP e PCP) com 2 mg de GAC. Verificaram que o modelo que melhor se ajustava às isotérmicas de adsorção dos vários clorofenóis era o modelo de Freundlich [37].

1.2.4.1.2. Adsorventes Alternativos

A utilização de bio materiais como adsorventes têm sido largamente investigada pois para além de serem adsorventes eficientes, são mais baratos que as resinas de permuta iónica e que o carvão activado e apresentam menores custos de regeneração [30]. A regeneração do carvão activado para além de não ser totalmente eficiente ainda implica a perda de aproximadamente 30 % do carvão a regenerar. O carvão activado regenerado apresenta menor eficiência que um carvão novo [7, 28, 38].

A utilização de vários produtos excendários quer florestais quer agrícolas como por exemplo: casca de amêndoa [15, 32, 33, 39, 40], casca de avelã [15] casca de noz [32, 39], caroços de alperces [15, 35], *pecan* [32, 39], caroços de azeitonas [33], resíduos florestais [31], lã, turfa, cascas de coco, bambu [31], casca de arroz [41] para a produção de carvões tem sido largamente investigada nos últimos anos [16, 31, 39]. No entanto muitos destes subprodutos necessitam activação física e/ou química para se obterem carvões activados com áreas superficiais adequadas [42].

A utilização directa de determinados produtos como adsorventes, tais como; cascas de pinheiro [43, 44, 45, 46, 47], cascas de amêndoa [48], resíduos da industria do açúcar, cinzas volantes [49, 50], lamas da indústria do papel [51], argilas, cascas de arroz [41], quitosano [1], cinzas de lamas de estações de tratamento de águas residuais [52], folhas de chá, casca de coco, *coirpith*, caroços de azeitonas [48], lãs [48], folhas de cactos [48], serrim [48] e agulhas de pinheiro [48] também tem sido largamente explorada nos últimos anos [28, 31]. A utilização directa destes subprodutos apresenta várias vantagens económicas e ambientais, por exemplo os USA produziram em 2001, 142,8 mil ton de *pecans* e 385,55 mil ton de amêndoas (Agricultural Statistics, 2002) o que corresponde a 71,21 mil ton de cascas de *pecan* e 192,78 mil ton de cascas de amêndoa [32].

Carvões Activados Produzidos a partir de Produtos Excedentários

Os materiais linhino-celulósicos como os caroços de frutos e as cascas de noz e de amêndoa são bons precursores para a produção de carvões activados, pois produzem

carvões de elevada pureza, com dureza e porosidade apropriada e possuem uma baixa quantidade de cinzas [53, 54]. Com o objectivo de proteger o ambiente, têm-se desenvolvido várias investigações com o objectivo de reutilizar estes produtos excedentários para a produção de carvões [16]. Aygün *et al* (2003) realizaram várias experiências onde utilizaram cascas de amêndoa e de noz, caroços de alperce e cascas de noz, para a produção de carvões e tentaram avaliar as características dos carvões obtidos, assim como as suas capacidades adsorventes [15]. Estes carvões possuíam uma elevada área superficial e uma estrutura bem desenvolvida de microporos e os resultados da adsorção foram bastante promissores. Toles *et al* (1997) produziram carvões activados a partir de cascas de amêndoa com áreas superficiais de aproximadamente 1200 m²/g [55]. Hayashi *et al* (2002) estudaram a produção de carvões activados, com activação por K₂CO₃, a partir de 5 tipos de cascas diferentes (casca de amêndoa (AM) casca de coco (CN), casca de palma (OP), casca de pistachio (PT) e casca de noz (WN)) [42]. Estes cientistas verificaram um aumento da área superficial do carvão com o aumento da temperatura de carbonização, uma vez que a temperaturas elevadas o K₂CO₃ oxida o carbono a CO o que faz aumentar a área específica e o volume de poros (Figura 15).

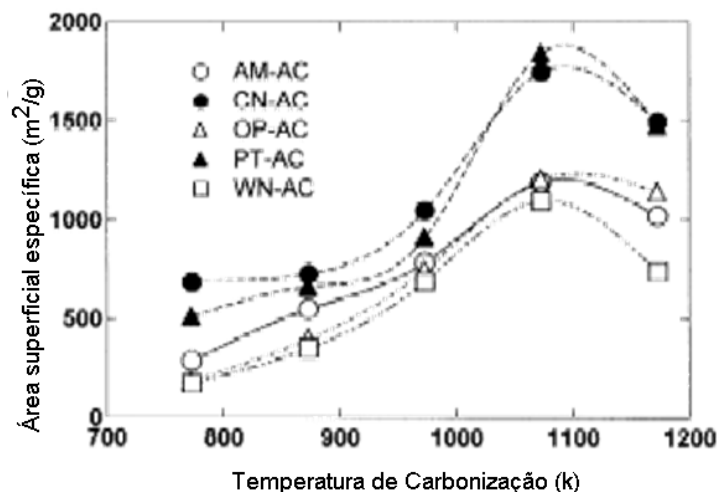


Figura 15: Influência da temperatura de activação na produção de vários carvões activados, produzidos a partir de cascas; (casca de amêndoa (AM), casca de coco (CN), casca de palma (OP), casca de pistachio (PT) e casca de noz (WN)) [42].

Bansode *et al* (2003) estudaram a adsorção de COV's (compostos orgânicos voláteis) em carvões produzidos a partir de casca de amêndoa e de casca de *pecan*, tendo concluído que estes carvões possuíam eficiências semelhantes à dos carvões

comercializados [32]. Os carvões produzidos a partir das cascas de *pecan* foram activados usando vapor, dióxido de carbono e ácido fosfórico, enquanto que os produzidos a partir de cascas de amêndoa foram activados apenas com ácido fosfórico. Ambos os carvões adsorveram mais eficientemente o benzeno, do que outros compostos orgânicos (bromo-diclorometano, tetracloreto de carbono, 1,1,1-triclorometano, clorofórmio, 1,1-dicloroetano).

Por sua vez, Ahmedna *et al* (2004) efectuaram estudos acerca das capacidades de adsorção dos carvões obtidos a partir de cascas de amêndoa, noz e *pecan* para aplicação em sistemas de filtração para o tratamento de água potável [39]. Estes investigadores testaram a capacidade de remoção de iões de metais tóxicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , da água potável, obtendo resultados bastante animadores, que permitiam concluir que os filtros construídos com estes materiais necessitavam menos adsorvente que os filtros convencionais, para obter eficiências iguais, o que implicava menores custos. Também Hasar (2003) estudou a capacidade de carvões obtidos a partir de casca de amêndoa removerem metais pesados, (o níquel), tendo concluído que estes carvões podem ser um bom adsorvente, obtendo-se eficiências de 97,8 %, para concentrações iniciais de metal 25 mg/L e uma concentração de adsorvente de 5 g/L [40]. Determinaram também que as condições ideais para a preparação destes carvões são a modificação com H_2SO_4 , pH = 5, tempo de contacto 50 minutos e temperatura de carbonização de 700 °C.

Cinzas

Também a utilização de cinzas volantes de centrais termoeléctricas tem sido largamente explorada para a remoção de poluentes de soluções aquosas [38, 56].

Ugurlu *et al* (1998) estudaram a possibilidade de aplicar cinzas volantes à remoção de fósforo de soluções aquosas, tendo realizado vários ensaios em *batch* e em contínuo [56]. Nos ensaios em *batch* conseguiram obter eficiências de 99 % e a eficiência máxima foi à temperatura de 40 °C. Nos ensaios em contínuo (Figura 16) obtiveram eficiências iniciais de 96,5 %, tendo diminuído para 80,4 % ao fim de 72 horas.

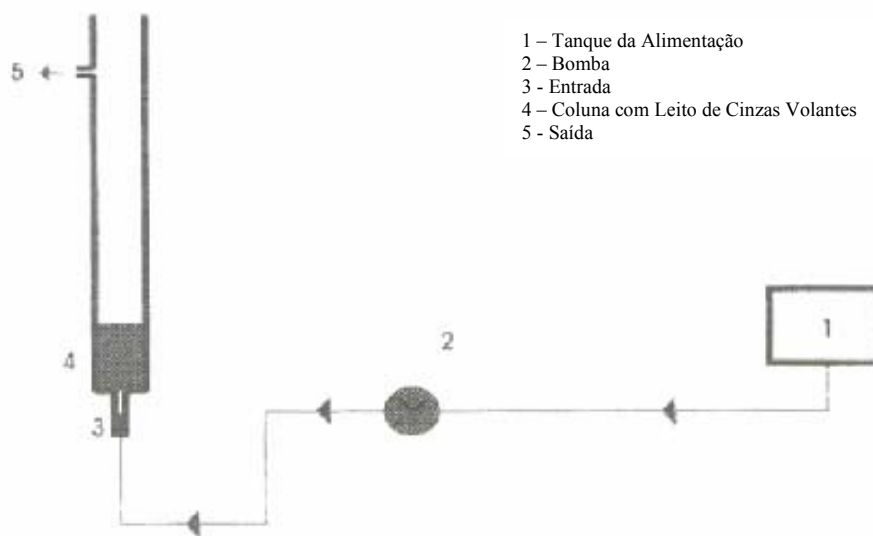


Figura 16: Diagrama da adsorção em coluna com cinzas volantes [56].

Ugurlu *et al* (1998) concluíram que as cinzas volantes provenientes de centrais termoelétricas eram um bom adsorvente para o fósforo [56].

Pan *et al* (2003) estudaram a capacidade das cinzas de lamas de estações de tratamento de águas residuais de remover metais pesados de efluentes e compararam os resultados obtidos com aqueles que se obtinham para as cinzas volantes [52]. Os resultados são bastante similares para os dois tipos de adsorventes, conseguindo obter eficiências de remoção com cinzas de lamas de estações de tratamento de águas residuais superiores a 98 % para o cobre. A capacidade de remoção de cobre variou entre 3,2 – 4,0 mg/g de cinzas de lamas de estações de tratamento de águas residuais que é muito próxima da capacidade de remoção das cinzas volantes.

Cortiça

A cortiça foi estudada como adsorvente para remover bifentrina (piretróides) de matrizes aquosas por Domingues *et al* (2005), tendo realizado experiências de adsorção em *batch* com dois diâmetros diferentes de partículas de cortiça e compararam os resultados com os obtidos para o GAC [57]. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em cortiça permitiram ajustar com elevado coeficiente de correlação as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich.

A remoção de bifentrina em equilíbrio atingiu valores na ordem dos 90 % para a cortiça nas seguintes condições: 60 $\mu\text{g/l}$ de bifentrina e 0,6 g de cortiça. Para o GAC, a remoção foi de aproximadamente 75 %, quando se utilizou uma massa de 0,05 g e uma solução com igual concentração à utilizada nos ensaios com a cortiça. A capacidade de adsorção da cortiça foi de 260 $\mu\text{g/g}$ para as partículas de menor diâmetro (1-2 mm) que é bastante próxima da obtida para o GAC ($q_m = 294 \mu\text{g/g}$). Domingues *et al* (2005) verificaram que a adsorção era influenciada pelo diâmetro das partículas de cortiça, obtendo melhores resultados para as partículas de menor diâmetro [57].

Outros Adsorventes

Dakiky *et al* (2002) investigaram a remoção de crómio (VI) de efluentes, com vários adsorventes alternativos (Figura 17), nomeadamente: lã, caroços de azeitonas, serrim, agulhas de pinheiro, casca de amêndoa, folhas de cactos e carvão, e estudaram a influência dos seguintes factores: pH, tempo de contacto, concentração do adsorvente e a relação metal/adsorvente [48]. De todos os adsorventes estudados o mais eficiente foi a lã de ovelha com 80 % de remoção a 30 °C.

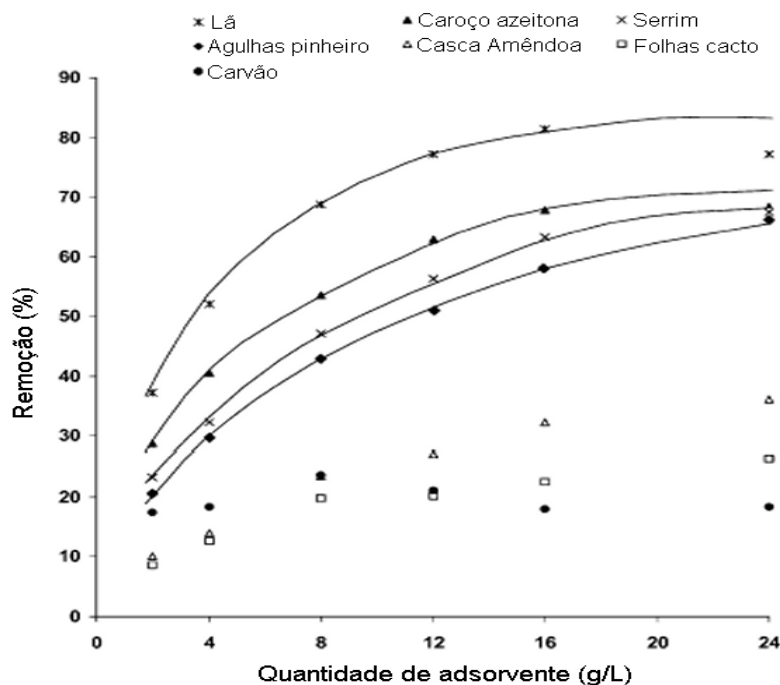


Figura 17: Remoção de crómio (VI) com vários adsorventes [48].

Daifullah *et al* (2003) estudaram a adsorção de vários metais pesados (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd e Pb) em adsorventes produzidos a partir de casca de arroz, tendo obtido eficiências de remoção próximas de 100 % [41].

1.2.4.1.3. Adsorção de Clorofenóis em Adsorventes Alternativos

A maioria dos adsorventes com materiais excedentários (com e sem tratamento) têm sido utilizados na remoção de metais, no entanto existem também alguns estudos de utilização destes materiais em poluentes orgânicos, sendo os clorofenóis um dos exemplos referenciados. Como o nosso estudo foi realizado com clorofenóis (o PCP), justifica-se um breve resumo de alguns métodos de adsorção com este tipo de poluente.

Carvões Activados Produzidos a partir de Produtos Excedentários

Alguns estudos de adsorção em carvões feitos a partir de caroços de azeitonas, foram realizados por Rivera-Utrilla *et al* (2003), tendo estudado a influência da regeneração e do tratamento (físico e químico) de carvões na eficiência da remoção do o-clorofenol [33]. Os autores concluíram que a eficiência da regeneração dos carvões com água super crítica é muito elevada e que se os carvões antes de serem usados forem tratados com esta técnica e sofreram um aumento da sua capacidade de adsorção. Concluíram também que à medida que se faziam ciclos de adsorção regeneração os carvões perdiam capacidade de adsorção, uma vez que o clorofenol se liga fortemente ao adsorvente, não sendo removido na regeneração [33].

Quitosano

A adsorção de clorofenóis em quitosano foi estudada por Zheng *et al* (2004), simulando as condições ambientais das águas subterrâneas [1]. O quitosano é um produto totalmente natural (Figura 18), que se obtém do polissacarídeo quitina. O

quitosano e a quitina são estruturalmente semelhantes à celulose [58, 59, 60]. A quitina pode ser encontrada em vários crustáceos (caranguejos, lagostas, camarões, etc), em insectos, vermes, e em fungos como os cogumelos. A percentagem de quitina em cada um destes organismos é variável. Os caranguejos possuem aproximadamente 70 % de quitina [61, 62].

O Quitosano apresenta várias vantagens nomeadamente a não toxicidade, degradabilidade e biocompatibilidade. Os produtos resultantes da sua degradação não são nocivos para o organismo [63].

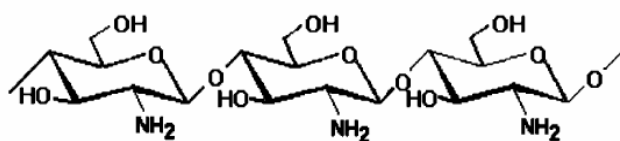


Figura 18: Estrutura química do quitosano [63].

O quitosano foi estudado intensivamente nos últimos 40 anos para a remoção de metais pesados, cor, odores em sistemas de tratamento de águas potáveis.

Zheng *et al* (2004) concluíram que a adsorção de CP's em quitosano diminuía com a diminuição da temperatura, que o pH baixo favorecia a adsorção do PCP e que a adsorção de CP's aumentava à medida que aumentava o número de átomos de cloro na molécula [1].

Cinzas Volantes

Aksu *et al* (2001), realizaram várias experiências onde comparavam a capacidade de adsorção das cinzas volantes e de lamas activadas secas com a capacidade de adsorção do GAC, relativamente à remoção de mono-clorofenóis (*o*-clorofenol, *p*-clorofenol) [64].

Estes autores concluíram que a utilização de adsorventes alternativos apresentava uma alternativa muito interessante, porque possuíam boas capacidades de sorção quando comparados com o GAC. Pois apesar do GAC possuir uma capacidade de adsorção superior para os mono-clorofenóis (sorções máximas de 380 mg/g e 422 mg/g para o *o*-clorofenol e para o *p*-clorofenol, respectivamente), que as lamas (sorções

máximas de 281,1 mg/g e 287,2 mg/g para o *o*-clorofenol e para o *p*-clorofenol, respectivamente) e que as cinzas (sorções máximas de 98,7 mg/g e 118,6 mg/g para o *o*-clorofenol e para o *p*-clorofenol, respectivamente). A diferença de capacidades de sorção não é significativa quando considerado o custo dos adsorventes.

Kao *et al* (2000) estudaram a adsorção em *batch* e em contínuo do 2-CP e do 2,4-DCP em cinzas volantes provenientes de centrais térmicas, tendo analisado os seguintes factores: tempo de equilíbrio de adsorção, efeito do pH, efeito da temperatura [50]. As experiências em *batch* foram realizadas com uma quantidade de cinzas a variar entre 5 e 200 mg/L e com uma solução de 2-CP ou 2,4-DCP à temperatura de 20 °C. As experiências em contínuo foram realizadas com numa coluna com 2,5 cm de diâmetro, com 10 g de cinzas. A coluna foi alimentada com uma solução contendo 100 mg/L de cada um dos CP's e com um caudal de 4,5 mL/min [50].

Kao *et al* (2000) verificaram que a adsorção dos clorofenóis às cinzas era bastante rápida, tendo obtido um tempo de equilíbrio de 2 horas (Figura 19) e uma adsorção máxima de 90 % [50].

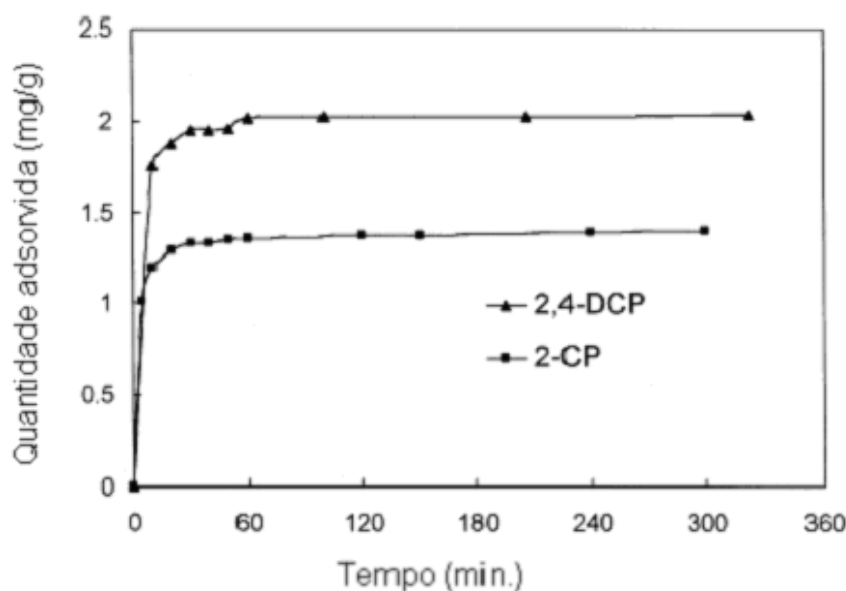


Figura 19: Adsorção de CP's ao longo do tempo [50].

A influência da temperatura na adsorção foi estudada para: 10, 20 e 30 °C, e avaliada de acordo com o modelo das isotérmicas de Freundlich. Para temperaturas mais baixas obtiveram melhores adsorções, para ambos os CP's (Figura 20) [50].

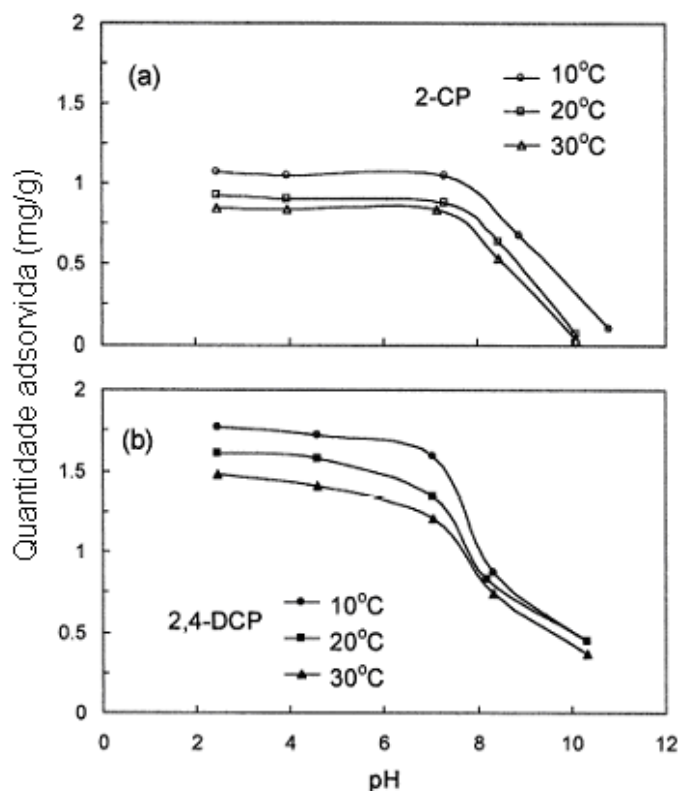


Figura 20: Efeito do pH e da temperatura na adsorção do 2-CP (a) e do 2,4-DCP (b) [50].

Relativamente ao pH, verifica-se que este tem grande influência na adsorção dos CP's. Para um pH inferior ao pKa, os CP's existem na forma não dissociada, com o aumento do pH os CP's dissociam-se nos seus aniões que apresentam uma menor adsorção, assim sendo, com o aumento do pH diminui a adsorção. O aumento do pH provoca um aumento das cargas negativas na superfície das partículas de cinzas e uma diminuição da adsorção de CP's na forma aniônica [50].

Relativamente às experiências em contínuo com uma solução contendo os dois clorofenóis Kao *et al* (2000) verificaram que o 2-CP e 2,4-DCP competiam pelos sítios de adsorção nas cinzas e que a adsorção do 2,4-DCP às cinzas era mais forte (Figura 21). O tempo de *breakthrough* do 2,4-DCP atinge-se mais tarde do que para o 2-CP. A adsorção preferencial do 2,4-DCP relativamente ao 2-CP nas cinzas volantes correlaciona-se com o elevado valor do Kow e com a baixa solubilidade deste em água.

Os vários estudos de adsorção com cinzas permitiram concluir que estas poderão ser uma boa solução para o tratamento de efluentes contendo clorofenóis [50].

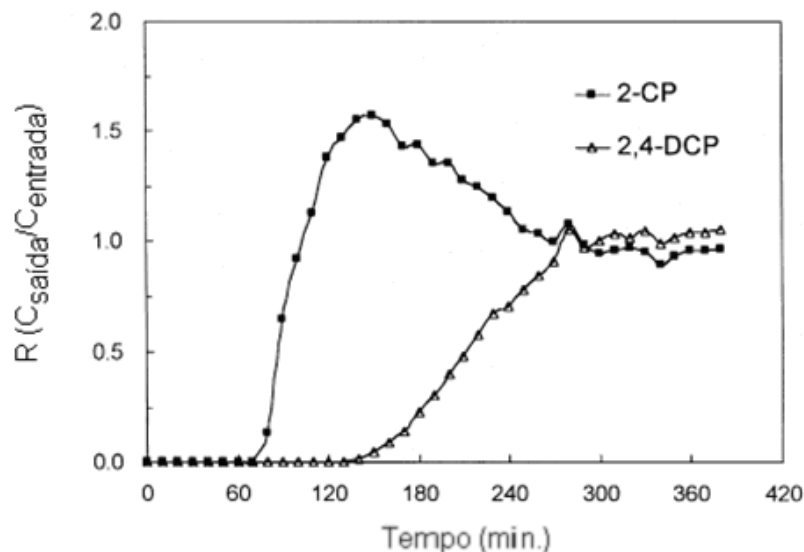


Figura 21: Remoção do 2-CP e do 2,4-DCP em coluna [50].

Lamas de Pasta de Papel

Calace *et al* (2002) estudaram a capacidade de lamas de pasta de papel removerem fenóis, clorofenóis (2-CP, 3-CP, 4-CP, 2,4-DCP, 3,4-DCP, 3,5-DCP e 2,4,5-TCP) e nitrofenóis (2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP)), com ensaios de adsorção em *batch* [51]. Nestes ensaios utilizaram 1 g de pasta de papel para cada 10 mL de solução de fenóis com concentração a variar entre 0,5 e 800 mg/L à temperatura de 20 °C. Os resultados obtidos nas lamas de pasta de papel revelam as seguintes capacidades de retenção destas: 2-NP = 4-NP << 2-CP < fenol < 4-CP ≤ 3-CP < 2,4-DCP < 3,4-DCP = 2,4,5-TCP < 3,5-DCP. Calace *et al* (2002) concluíram que as lamas de pasta de papel apresentam uma boa capacidade de remoção de fenóis [51].

Casca de Pinheiro

Al Asheh *et al* (2000) realizaram estudos acerca da capacidade da casca de pinheiro de adsorver metais pesados [6], e Brás *et al* (2004) estudou a adsorção do PCP em casca de Pinheiro [43]. A Casca é um adsorvente alternativo e um material

excedentário em Portugal [43, 44]. A adsorção do PCP à casca de Pinheiro é bastante forte. Brás *et al* (2005) obtiveram eficiências de remoção de cerca de 92 % para uma relação de 0,1 mg de PCP/ g de casca [44]. A eficiência da remoção aumenta com a diminuição do pH (Figura 22), com a diminuição do diâmetro das partículas (Figura 23) e com a diminuição da relação massa de PCP/ massa de casca de pinheiro (Figura 24).

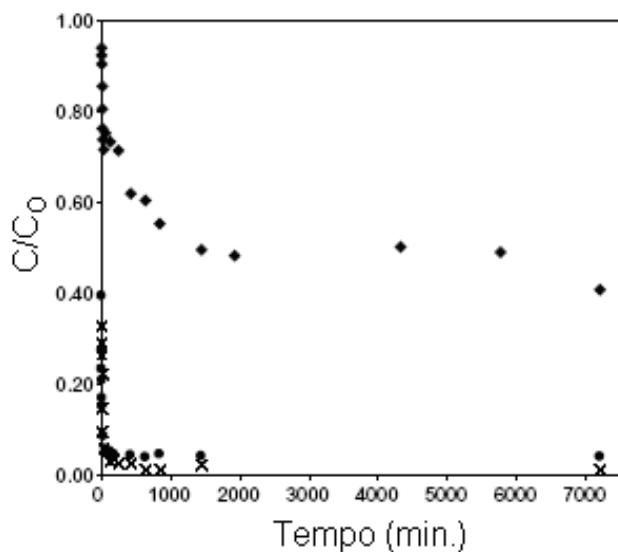


Figura 22: Adsorção do PCP em casca de pinheiro a diferentes valores de pH: pH 7 ($\diamond$), pH 4.6 ($\bullet$) e pH 2 ($\times$) [44].

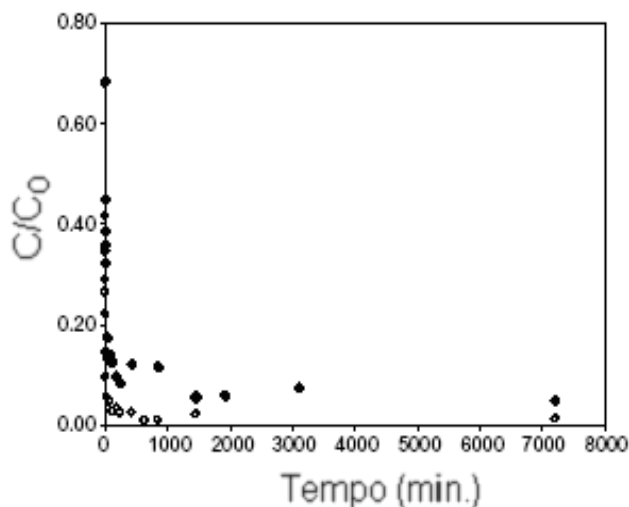


Figura 23: Adsorção de PCP em partículas de casca de pinheiro com diferentes diâmetros: 0,15-0,40 mm ($\circ$) e 0,60-1,18 mm ($\diamond$) [44].

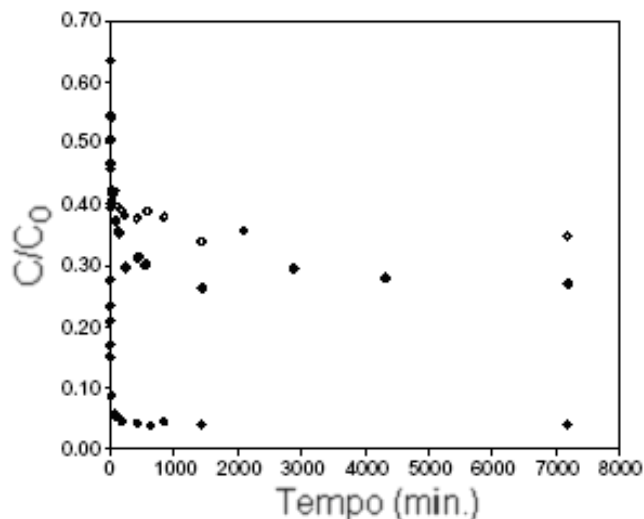


Figura 24: Efeito da razão inicial entre a quantidade de PCP e quantidade de casca na adsorção a pH = 4.6; 0,1 mg PCP/g casca (●), 1 mg PCP/g casca (◆) e 10 mg PCP/g casca (○) [44].

Casca de Amêndoa

Vários estudos utilizaram a casca de amêndoa tratada, para a produção de carvão activado. No entanto, tanto quanto é do nosso conhecimento não há aplicações com cascas de amêndoa sem tratamento para remover compostos orgânicos. Atendendo aos valores de produção de amêndoa quer nos EUA, quer em Portugal a utilização de cascas de amêndoa como adsorvente, parece ser uma alternativa aliciante, em analogia com outros já descritos, bem como, sobretudo dado o carácter excedentário das cascas na produção da amêndoa e da quantidade disponível em Portugal.

Casca de Amêndoa em Portugal

A produção de amêndoa está difundida um pouco por todo o mundo e a quantidade de cascas produzida, é aliciante para diversas aplicações. Em Portugal, a produção de amêndoa é bastante importante principalmente no Norte, onde se acumula aproximadamente 90 % da produção total nacional, que no ano 2000 ascendeu a 27000 toneladas, como se verifica na Figura 25 (INE, 2000) [65]. Cada amêndoa tem em

média 50 % de cascas (em massa), o que origina uma considerável quantidade deste subproduto.

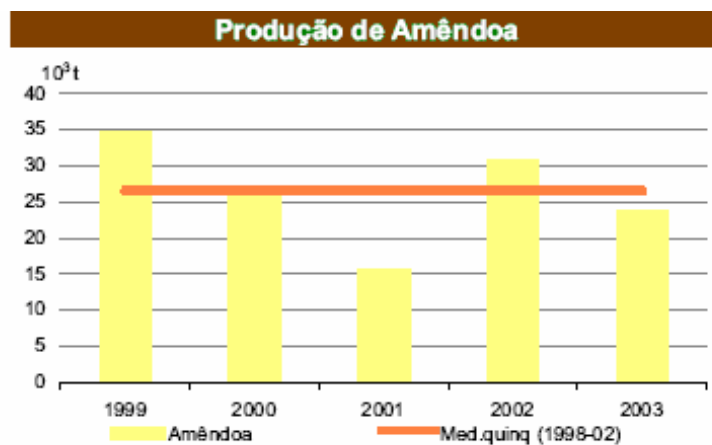


Figura 25: Produção de amêndoa em Portugal (Fonte: INE (2002)) [65].

Perante estes dados pareceu interessante a ideia de investigar a possibilidade de utilizar este material como adsorvente na remediação de Clorofenóis (PCP).

1.2.4.2. Fundamentos Teóricos da Adsorção

Adsorção é o processo de acumulação de substâncias presentes numa solução, numa interface. O tipo de adsorção em estudo neste trabalho é a que envolve uma operação de transferência de massa na qual um constituinte de uma fase líquida passa para uma fase sólida.

A adsorção envolve normalmente 4 passos (Figura 26):

- 1- Transporte da solução no *Bulk*, (no volume em torno do adsorvente)
- 2- Difusão no filme
- 3- Transporte nos poros
- 4- Adsorção/Sorção

O transporte no *Bulk* envolve o movimento da substância a adsorver (adsorvato) até à fronteira com uma película de líquido estagnado que envolve o adsorvente. A difusão no filme corresponde ao transporte por difusão dessa substância ao longo do filme de líquido estagnado. O transporte nos poros, envolve o transporte da substância a adsorver ao longo dos poros e pode ser feito por difusão molecular através do líquido no poro e/ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente [18].

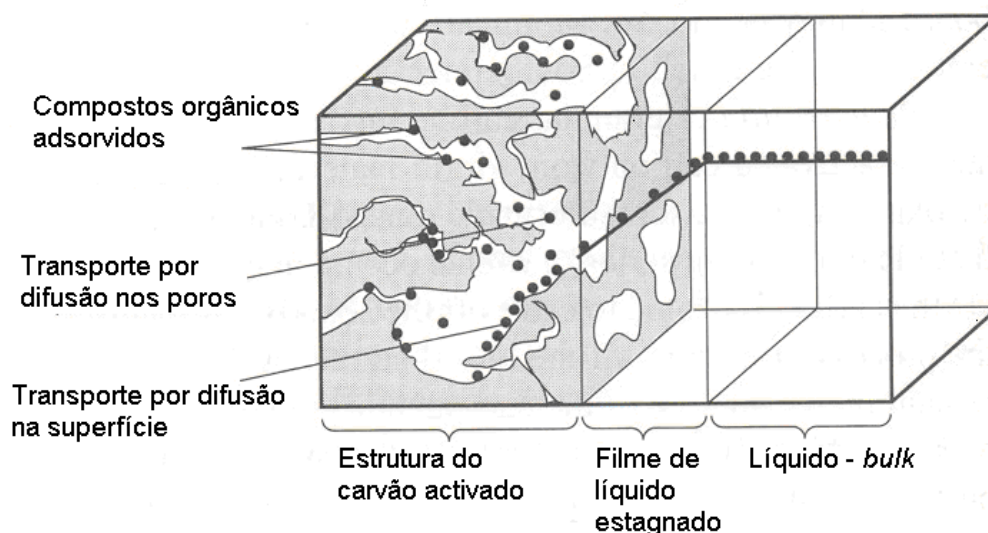


Figura 26: Mecanismos associados a adsorção [18].

A adsorção ocorre na superfície externa do adsorvente, nos macroporos, mesoporos, microporos e ainda nos sub-microporos. A área de adsorção correspondente aos macroporos e mesoporos é muito inferior à dos microporos e sub-microporos. A adsorção pode incluir, por exemplo, forças de:

- Interações dipolo-dipolo
- Forças de London e forças de Van der Waals
- Ligações Covalentes com reacção
- Pontes de Hidrogénio

Existem 3 tipos gerais de adsorção: física, química e de permuta. No entanto é muitas vezes difícil distinguir qual dos tipos de adsorção está a ocorrer. Nesta situação utiliza-se vulgarmente o termo **sorção** [18, 66]. Este termo é também utilizado quando não se consegue distinguir entre absorção ou adsorção, e define-se genericamente como o movimento de substâncias (contaminantes) de uma fase para a outra [66].

Na adsorção física a etapa limitante (mais lenta) do processo, é normalmente uma etapa de difusão, enquanto que na adsorção química é a etapa de adsorção/sorção [18]. A adsorção física caracteriza-se por ligações fracas entre o adsorvente e o adsorvato, o que lhe confere grande reversibilidade. Por sua vez na adsorção química, raramente ocorrem processos reversíveis, uma vez que as ligações estabelecidas são extremamente fortes. É necessário recorrer muitas vezes a processos que utilizam altas temperaturas para dessorver o soluto do adsorvente. A adsorção por permuta caracteriza-se pela existência de atracções eléctricas entre o soluto e o adsorvente [66].

Adsorção em *Batch*

A determinação da capacidade teórica de adsorção para uma determinada substância a analisar pode ser determinada desenvolvendo a sua respectiva isotérmica, que se define pela quantidade de material adsorvido em função da concentração de substância a adsorver a uma temperatura constante (Figura 27). São vários os modelos de isotérmicas mencionados na literatura, mas os mais descritos e aplicados para o tratamento de águas são os apresentados de seguida, juntamente com as respectivas equações:

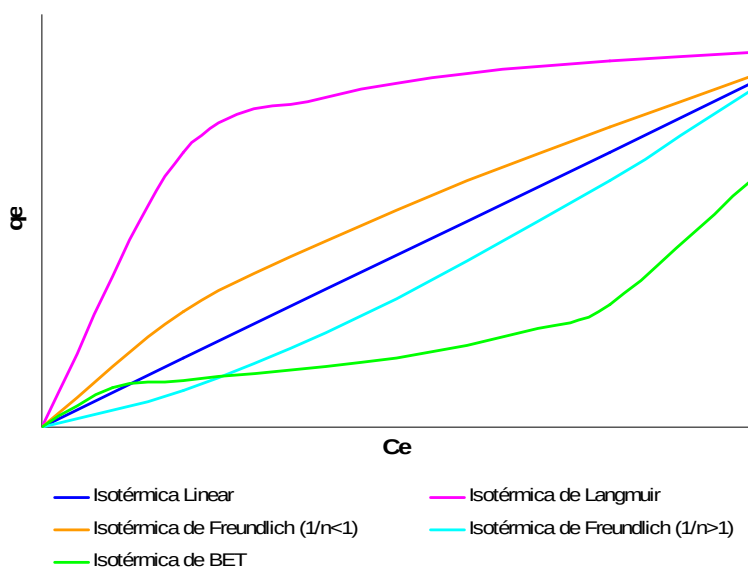


Figura 27: Isotérmicas de adsorção.

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad I. Linear (eq. 3)$$

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad I. Langmuir (eq. 4)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad I. Freundlich (eq. 5)$$

$$\frac{q_e}{qm} = \frac{b \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (b - 1) \cdot \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad I. BET (eq. 6)$$

Nas equações, q_e , C_e , são respectivamente a quantidade de soluto no adsorvente e a concentração de soluto na solução (em equilíbrio). K_d é definido como o coeficiente de distribuição na isotérmica linear. Na isotérmica de Langmuir temos: Q^0 como máxima capacidade de adsorção na superfície do adsorvente e b está associado à energia de adsorção. Na isotérmica de Freundlich, temos de considerar K_F (capacidade de sorção) e $1/n$ (parâmetro de intensidade de Freundlich) e na isotérmica de BET (Brunauer, Emmett e Teller), considera-se C_s como concentração de saturação para o

soluto em solução, b e q_m são parâmetros relacionados respectivamente com a energia de adsorção e com o número de centros activos disponíveis. [18, 19, 66, 67]

A isotérmica de Langmuir fundamenta-se nos seguintes pressupostos principais: Existe um número fixo de centros activos, na superfície do adsorvente, e a energia desses centros é igual entre eles. Forma-se uma monocamada à superfície do adsorvente. Este modelo não contempla adsorção em múltiplas camadas, nem a interacção entre as moléculas de soluto e considera a adsorção reversível. Tem pouca aplicabilidade prática em sistemas reais de tratamento de águas e de efluentes [18].

A isotérmica de BET é uma extensão do modelo de Langmuir, considerando a adsorção em múltiplas camadas. Este modelo considera que em cada camada de soluto adsorvido, este se comporta de acordo com o modelo de Langmuir [66].

A isotérmica de Freundlich pode ser derivada a partir da isotérmica de Langmuir, assumindo que os centros activos do adsorvente têm diferentes afinidades para com os diferentes adsorvatos, mas que a adsorção em cada um destes centros ocorre de acordo com o modelo de Langmuir. Quando $n=1$ a isotérmica de Freundlich torna-se linear, o que significa que todos os centros activos do adsorvente têm igual afinidade com o soluto. Se $n>1$, a afinidade destes centros diminui com o aumento da densidade de adsorção. Esta isotérmica é muito utilizada para descrever a adsorção de substâncias de águas e de águas residuais [18, 66].

Adsorção em Coluna

As isotérmicas de adsorção são normalmente aplicadas para proceder a um estudo preliminar do comportamento do material adsorvente, antes de recorrer a estudos mais dispendiosos. As isotérmicas não dão informações precisas no *scale-up* destes sistemas uma vez que na adsorção em coluna dificilmente se atinge o equilíbrio entre a fase líquida e o adsorvente. Há ainda a considerar que os adsorventes são regenerados antes que atinjam a exaustão. Os estudos à escala piloto ou laboratorial são importantes para a simulação e determinação de condições óptimas de operação, tais como: caudais de alimentação, altura da coluna e capacidade de operação do adsorvente [18].

À escala industrial, as eficiências de remoção por adsorção em coluna são superiores às obtidas para a adsorção em *batch* com agitação, em condições operacionais semelhantes. Nas experiências em *batch* a composição do efluente varia consideravelmente ao longo do tempo, enquanto que nos processos em contínuo (à saída da coluna) a composição permanece constante por períodos consideráveis de tempo, até que o adsorvente comece a saturar. Para remoções difíceis de determinados compostos, a quantidade de adsorvente necessário num processo em *batch* pode chegar a ser até 25 vezes superior à necessária num processo em coluna [68].

A adsorção em coluna ocorre mais intensamente numa determinada zona do adsorvente. Esta designa-se por zona de transferência de massa (ZTM) (Figura 28). A ZTM depende do caudal de alimentação à coluna, das propriedades hidráulicas da coluna e das propriedades do adsorvente. Quando sai desta zona, o efluente possui uma concentração mínima de contaminante. À medida que o adsorvente vai ficando saturado a ZTM vai evoluindo ao longo da coluna, até que se atinja o *breakthrough*, ou seja, quando a concentração a saída da coluna corresponde a 5 % da concentração do efluente à entrada da coluna. Considera-se que a coluna atingiu a exaustão quando a concentração à saída é 95 % da concentração de entrada [18].

No tratamento de efluentes usam-se colunas de carvão activado quer com alimentação pelo topo (Figura 29), quer com alimentação inferior. Nas primeiras o adsorvente começa a saturar por esta extremidade até chegar a parte inferior da coluna [18].

Segundo Eckenfelder, a capacidade de remoção de PCP de águas residuais do carvão activado (GAC) é de 150 mg/g. [19, 70]

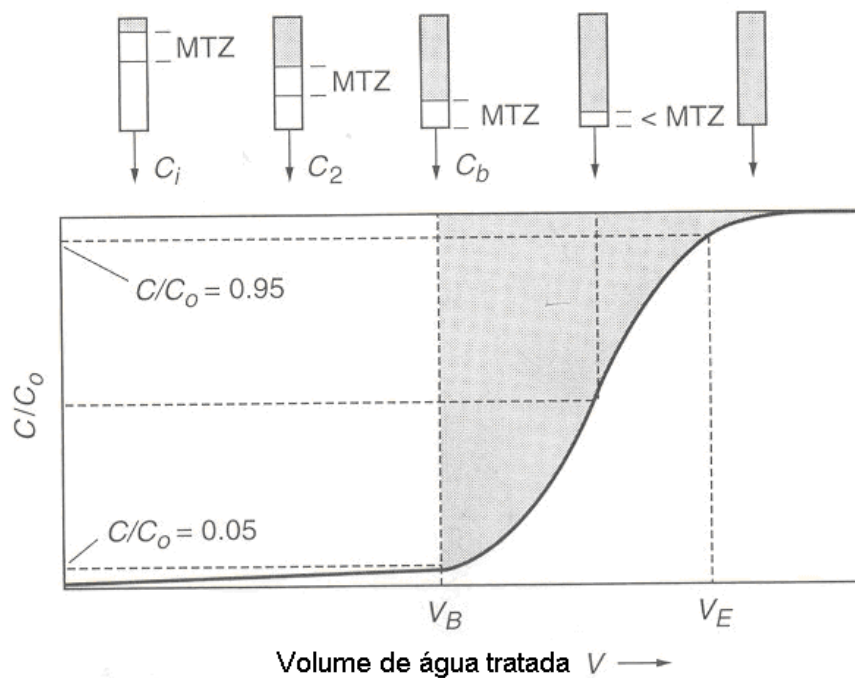


Figura 28: Curva típica de *breakthrough* e deslocamento do MTZ ao longo da coluna [18].

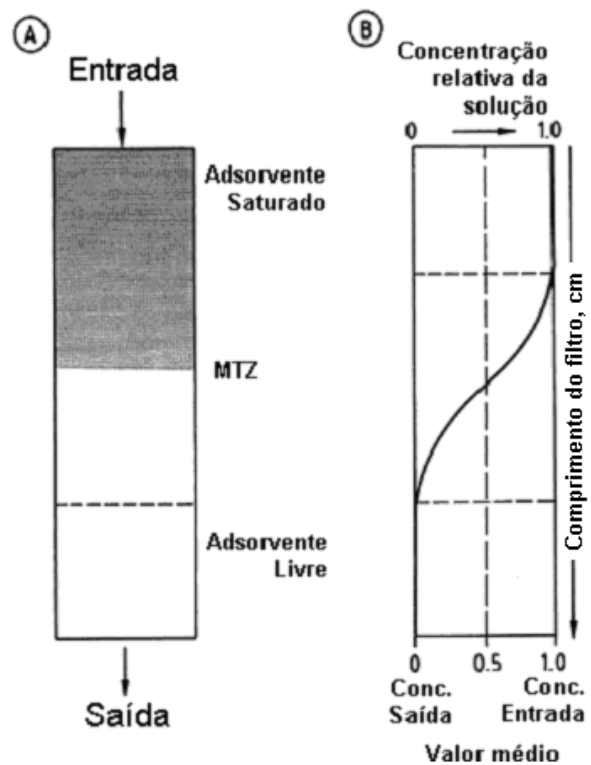


Figura 29: Adsorção em coluna com alimentação pelo topo [69].

1.2.5. Métodos Combinados

A combinação de várias tecnologias para o tratamento de efluentes apresenta-se como uma alternativa bastante atractiva, uma vez que se podem aliar as várias eficiências e obter resultados economicamente e ambientalmente muito viáveis [38].

1.2.5.1. Adsorção/Oxidação Avançada

Um exemplo de um método combinado é a utilização de cinzas volantes como adsorventes e a posterior regeneração destas com um agente oxidante, que oxide os compostos adsorvidos.

As cinzas volantes são um resíduo sólido das centrais térmicas, constituídas por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 e outros complexos metálicos. Estes óxidos metálicos, bem como os seus complexos catalisam a reacção de oxidação com H_2O_2 em meio aquoso, dispensando a presença de um catalisador (Fe^{2+}).

Batabyal *et al* (1995) [38] referem estudos efectuados com cinzas aplicadas à descoloração de efluentes corados. As cinzas adsorvem os corantes e posteriormente são passados por peróxido de hidrogénio. O H_2O_2 na presença de catalisador (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2) oxida a matéria orgânica (corantes). Quando oxidados a compostos mais simples estes corantes são desorvidos das cinzas.

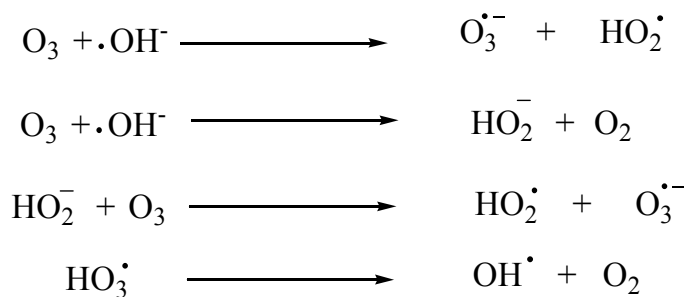
Os mesmos autores realizaram ensaios em *batch* com cinzas volantes com concentrações a variar entre 200 e 800 mg/L de 2,4-DCP para uma razão de cinzas de 20 % (m/V) e para uma variação entre 5 a 30 % (m/V) de cinzas para uma concentração de DCP de 200 mg/L. O tempo de adsorção foi de 3 horas. Aplicaram de seguida a oxidação para tratar as cinzas, tendo obtido bons resultados, o que lhes permitiu concluir que a utilização de cinzas com adsorvente e de H_2O_2 como oxidante era uma boa aposta para o tratamento de efluentes industriais. Após a desorção as cinzas estão prontas a ser reutilizadas várias vezes, sem perderem capacidades catalíticas [38]. Poderão ser uma solução economicamente viável para o tratamento de efluentes industriais e domésticos.

1.2.5.2. Ozonização com Posterior Biodegradação

Hong *et al* (2002) estudaram a influência da biodegradação associada à ozonização no tratamento de efluentes com PCP (Figura 30) [71]. Os resultados obtidos permitiram concluir que à medida que prosseguia a ozonização, os intermediários que se obtinham eram cada vez mais biodegradáveis e menos tóxicos, estes resultados valorizam a importância da associação de métodos no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos [71].

Os intermediários formados são radicais livres secundários (esquema seguinte).

Formação de radicais livres secundários:



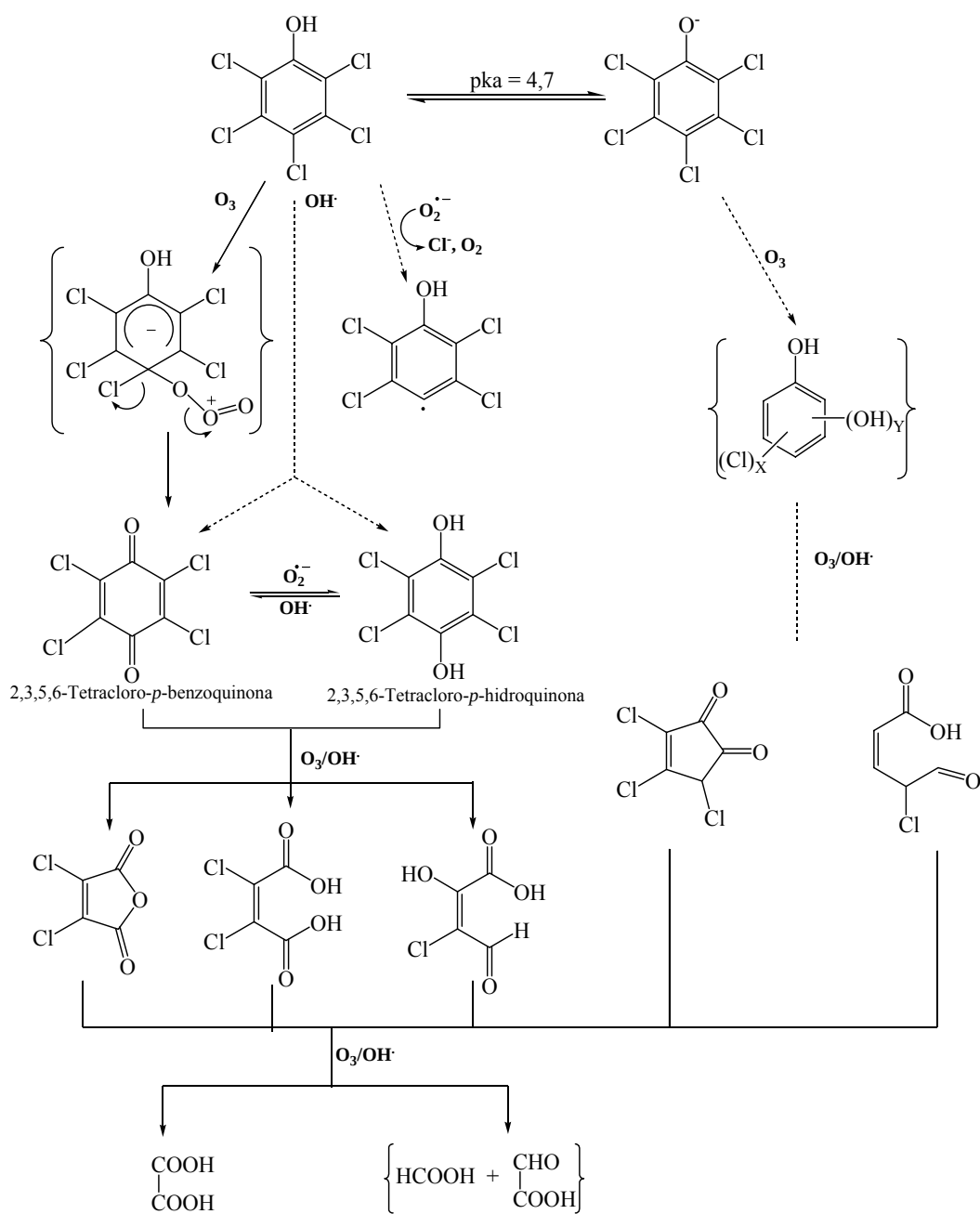


Figura 30: Degradação do PCP por ozonização [71].

1.3. MÉTODOS DE ANÁLISE

Os clorofenóis encontram-se no meio ambiente, em águas residuais e em águas de consumo humano em concentrações extremamente reduzidas, o que implica a utilização de equipamento sofisticado e de grande poder de detecção.

Os métodos de medição de referência para a determinação do pentaclorofenol, definidos na legislação no decreto-lei nº 56/99, para efluentes e para águas de consumo humano é a cromatografia em fase líquida a alta pressão (HPLC) ou a cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões (GC-ECD) após extracção por solvente apropriado. O limite de determinação é de 2 µg/L para os efluentes e de 0,1 µg/L para as águas.

Dependendo das concentrações a analisar e do método analítico escolhido, pode ser necessário recorrer a técnicas de pré-concentração mais recentes, tais como a SPE (extracção em fase sólida) ou a SPME (micro-extracção em fase sólida) e outros mais clássicos.

1.3.1. Cromatografia Gasosa

Para a análise do PCP, neste trabalho, optou-se pela utilização do método de cromatografia gasosa com detector de captura de electrões (GC-ECD).

A cromatografia gasosa é um processo no qual se divide uma mistura nos seus constituintes graças à passagem de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário (coluna) [72, 73].

A função do detector, situado à saída da coluna é a de detectar e medir as pequenas quantidades dos componentes separados, presentes na corrente do gás de arraste que saem da coluna. A escolha do detector dependerá da concentração e do tipo de componentes a medir [74].

O detector de captura de electrões (ECD) (Figura 31) tornou-se um dos detectores mais utilizados na análise de amostras ambientais, devido à selectividade deste detector para detectar compostos halogenados, como os pesticidas e compostos policlorados (PCP's), peróxidos, quinonas e etc. Este detector é insensível a

determinados grupos funcionais como aminas, álcoois e hidrocarbonetos, mas tem sido também muito utilizado para a detecção e determinação de insecticidas clorados [72].

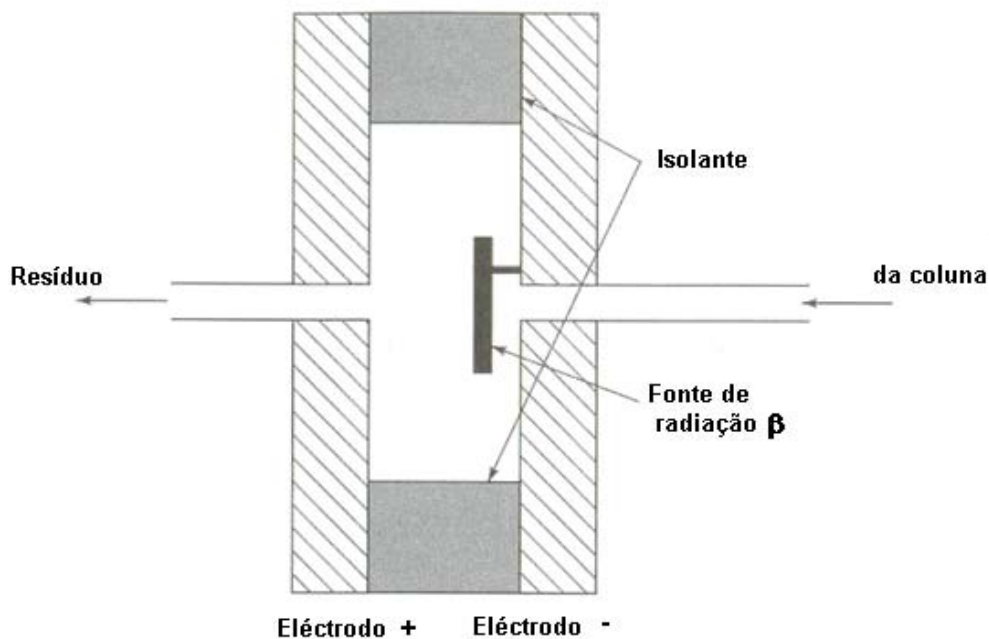


Figura 31: Detector de ECD [72].

O ECD mede uma diminuição da corrente, correspondente à captura de electrões pelos compostos com afinidade para electrões livres. Para gerar electrões livres a partir do gás de arraste (normalmente N_2) usa-se uma fonte de raios β (exemplo: ^{63}Ni), posteriormente estes electrões migram para o ânodo sob um potencial fixo, gerando corrente de base constante. Quando um electrão livre reage com um composto a analisar, forma-se um anião e há uma correspondente diminuição da corrente eléctrica.

As principais impurezas a afectar o detector são o oxigénio e a água, que provocam instabilidade na linha de base, por este motivo os gases de arraste devem ser muito puros, devendo utilizar-se filtros para as impurezas.

O detector de ECD é extremamente sensível e possui a vantagem de não destruir a amostra, por sua vez é caracterizado por uma gama de linearidade limitada normalmente a 2 ordens de magnitude [72, 74].

1.3.2. Micro-Extracção em Fase Sólida - SPME

A micro-extracção em fase sólida (SPME) é um processo onde o composto é adsorvido na superfície de uma fibra revestida com uma fase polimérica. A SPME é usada como método de concentração. Utiliza-se SPME para concentrar amostras cujos constituintes se encontram muito diluídos. No caso dos poluentes prioritários e de outros poluentes com elevado nível de toxicidade é importante detectá-los mesmo para concentrações muito baixas (ng/L ou µg/L). Nestes casos o SPME revela especial importância pois permite aumentar a sensibilidade dos métodos de análise. Esta técnica combina a amostragem e a pré-concentração num só passo e permite transferir o composto directamente para a coluna cromatográfica, usando um injector *split/splitless*, onde os compostos são termicamente dessorvidos da fase polimérica da fibra [75].

A fibra de sílica é revestida com uma fase estacionária polimérica, que é selectiva ao tipo de composto a adsorver. Os principais revestimentos de fibras são: Polidimetilsiloxano de várias espessuras (7-100 µm) e Poliacrilato 85 µm mas existem já outras versões mais recentes [76].

A fibra encontra-se protegida numa micro-seringa, estando apenas exposto 1 cm da fibra durante as etapas de adsorção ou de dessorção de compostos. O tempo de adsorção de compostos e de dessorção é pré determinado, de modo a que na adsorção a concentração de compostos na fibra seja correspondente à concentração de equilíbrio entre a amostra e a fibra e que a dessorção seja total.

Existem três modos típicos de extracção que podem ser utilizados com a técnica de SPME; Extracção por Imersão (Figura 32), extracção em *Headspace* (em espaço de cabeça) e extracção protegida por membrana.

O método de extracção por Imersão foi o utilizado durante este trabalho, visto que o PCP é um composto pouco volátil. Este método consiste em colocar a fibra directamente em contacto com a amostra [77, 78].

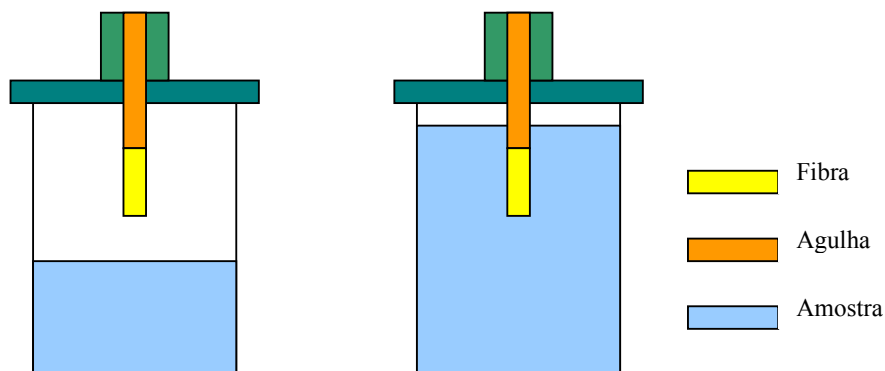
Extracção em *Headspace***Extracção por Imersão**

Figura 32: Modos típicos de extracção por SPME; *Headspace* e Imersão.

Para a melhor utilização desta técnica é necessário otimizar determinados parâmetros durante as etapas de adsorção e de dessorção. A adsorção é afectada por inúmeros factores, nomeadamente o tamanho das moléculas, a sua polaridade, o tipo de matriz, o tipo de extracção, o tipo de fibras, a solubilidade, temperatura de adsorção, tempo de adsorção, a adição de sal, agitação e o pH. Na dessorção para além de ser necessário considerar alguns destes factores é ainda necessário considerar a temperatura e o tempo de dessorção [79].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. ADSORÇÃO DO PCP EM CASCA DE AMÊNDOA

Neste trabalho foram feitos 2 estudos. Adsorção em *batch*, com cascas de amêndoa de duas granulometrias diferentes, com o objectivo de determinar o tempo de equilíbrio, a razão óptima (PCP/casca) para a qual a adsorção é máxima e as isotérmicas de adsorção e de dessorção. Para averiguar a importância e a praticabilidade deste método de remediação do PCP, foram também realizados ensaios de dessorção.

Posteriormente, efectuaram-se ensaios em coluna utilizando as conclusões do ensaio em *batch*, para provar a praticabilidade deste processo em diferentes tipos de aplicações. Nestes ensaios utilizou-se só um tipo de cascas (< granulometria).

2.1.1. Preparação do Adsorvente - Casca de Amêndoa

As cascas de amêndoa são um subproduto da produção agrícola. As cascas de amêndoa (Figura 33) usadas foram as de amêndoa semi-molar e foram adquiridas na empresa Amendouro de Alfandega da Fé, no Nordeste de Portugal.



Figura 33: Casca de amêndoa.

As cascas de amêndoa antes de serem utilizadas tiveram que ser moídas num moinho de lâminas e seguidamente num moinho Retsch – ZM 100 (Figura 34), ambos disponíveis no DEQ - FEUP.



Figura 34: Moinho Retsch – ZM 100.

Após a etapa de moagem as cascas foram separadas consoante a sua granulometria em peneiros Endecotts Test Sieves - SW.19 (London, England) Mesh No 50 (297 μm) e Mesh No 70 (210 μm). Foram utilizadas nas várias experiências, cascas com dois diâmetros médios diferentes (81,46 μm e 274 μm). As cascas de amêndoa foram secas antes de qualquer utilização durante mais de 72 horas numa estufa a 50 °C e mantidas posteriormente num excicador.

Caracterização da Casca de Amêndoa

As cascas de amêndoa foram caracterizadas física e quimicamente, para a melhor compreensão dos processos de adsorção.

A distribuição granulométrica das partículas foi determinada com Coulter – LS Particle Size Analyzer (Miami, USA) (Figura 35).



Figura 35: Coulter – LS Particle Size Analyzer.

A densidade real foi obtida com um densímetro de Hélio (Figura 36). A área superficial, o volume de poros e o diâmetro médio destes com um Porosímetro de Mercúrio – QuantaChrome-Pore Master (Boynton Beach, USA) (Figura 37).

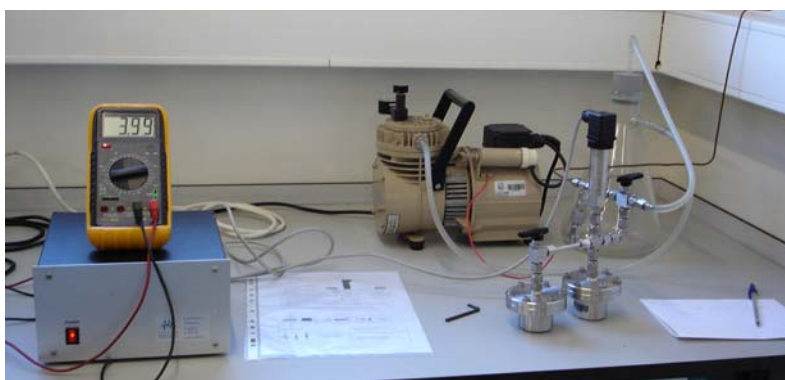


Figura 36: Densímetro de Hélio.



Figura 37: Pore Master - Porosímetro de Mercúrio.

A determinação dos principais grupos funcionais foi obtida a partir do espectrómetro de Infravermelho com FTIR da Bomem – MB Series, Arid-ZoneTM (Québec, Canada).

2.1.2. Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

Pentaclorofenol (98 %) fornecido pela Supelco (Bellefonte, USA), utilizado na preparação dos padrões e das soluções.

Isopropanol 99,8 %, da Riedel-de-Haën (Seelze, Alemanha)

H₂SO₄ (95-97 %, d=1,83 (20 °C)) da Fluka (Buchs, Suíça) usado na preparação da solução 0,1 M, para ajustar o pH das amostras e dos padrões.

Uma solução stock de PCP a 500,0 mg/L preparada com isopropanol.

2.1.3. Estudos de Adsorção em *Batch*

Os estudos de adsorção em *batch* foram realizados para determinar: o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção; a razão óptima entre a quantidade de PCP e a quantidade de adsorvente que permita a máxima remoção de PCP e as isotérmicas de adsorção.

2.1.3.1. Instalação Experimental

Os ensaios em *batch* foram efectuados em duplicado utilizando erlenmeyeres de 250 mL e colocados na Incubadora Orbital Gallenkamp (Leicester, UK) (Figura 38) à temperatura constante de 30 °C, com uma velocidade de rotação de 120 rpm por um período de tempo determinado.



Figura 38: Incubadora orbital Gallenkamp.

2.1.3.2. Determinação do Tempo Ótimo de Equilíbrio e da Razão Ótima (PCP/cascas)

Condições Operatórias e Experimentais

A determinação do tempo de equilíbrio foi obtida através de ensaios em *Batch*, com uma concentração de PCP de 1 mg/L a pH 2 e com 2 quantidades diferentes de casca (1,0 g e 0,1 g) (Tabela 4). Usaram-se também cascas com diferentes diâmetros (Cascas 1 e Cascas 2 com diâmetros médios de 81,46 μm e 274,75 μm respectivamente).

Preparam-se 100 ml de solução de PCP a 1 mg/L com 200 μL da solução mãe a 500,0 mg/L. Para obter um pH de 2 foi necessário adicionar 5 mL de H_2SO_4 a 0,1 M.

Tabela 4: Condições experimentais dos ensaios em *Batch*.

Ensaio em <i>Batch</i>	[PCP] (mg/L)	m_{Casca} (g)	$D_{\text{médio das cascas}}$ (μm)	pH
1	1	1,0	81,46	2
2	1	0,1	81,46	2
3	1	1,0	274,75	2

Amostragem

Para a determinação das condições ótimas: tempo de equilíbrio e razão entre a quantidade de PCP e a quantidade de casca, retiraram-se amostras ao fim dos seguintes tempos: 15, 30 e 60 min e 4, 8, 24, 48 e 72 h da incubadora orbital. Seguidamente as amostras foram filtradas com papel de filtro Whatman 40 Asttless (diâmetro = 15 cm), para remover as cascas de modo a que durante o processo de conservação (4 °C) não ocorresse a adsorção (Figura 39).



Figura 39: Filtração da amostra.

2.1.3.3. Determinação das Isotérmicas de Adsorção

Condições Operatórias e Experimentais

Utilizou-se uma solução de 100 ml de uma solução de PCP de concentração igual a 0,1 mg/L a pH 2.

A quantidade de cascas de amêndoa usadas variou entre 10 mg e 10 g de forma a obterem-se diferentes valores para a razão entre a quantidade de PCP e a quantidade de cascas de amêndoa (Tabela 5). A razão PCP/cascas variou entre 0,001 e 1. Para este estudo apenas se utilizaram as Cascas 1, com um diâmetro médio de 81,46 μm .

Tabela 5: Distribuição da quantidade de cascas por cada um dos erlenmeyeres.

Amostra	Massa de Casca de Amêndoa (g)	Razão entre a quantidade de PCP e a quantidade de casca (mg PCP/g de casca)
1 e 2	0,010	1
3 e 4	0,040	0,25
5 e 6	0,100	0,10
7 e 8	0,200	0,05
9 e 10	1,000	0,010
11 e 12	2,000	0,005
13 e 14	4,000	0,0025
15 e 16	10,000	0,0010

Amostragem

As amostras retiram-se ao fim de 24 horas da incubadora orbital (Figura 40). Seguidamente as amostras foram filtradas com papel de filtro Whatman 40 e mantidas a 4 °C até ao momento da análise.



Figura 40: Amostras do ensaio de adsorção na incubadora orbital.

2.1.3.4. Determinação das Isotérmicas de Dessorção

Os estudos de dessorção em *Batch* foram realizados para determinar as isotérmicas de dessorção e a estabilidade do PCP adsorvido nas cascas de amêndoa.

Condições Operatórias e Experimentais

Após o ensaio de adsorção, com uma concentração de PCP de 0,1 mg/L a pH 2 e com uma quantidade de cascas de amêndoa a variar entre 10 mg e 10 g de forma a obterem-se diferentes valores para a razão entre a quantidade de PCP e a quantidade de cascas de amêndoa, procedeu-se ao ensaio de dessorção. Este ensaio consistiu em reutilizar as cascas removidas nos filtros do ensaio de adsorção e recolocá-las em contacto com 100 mL de água destilada. Os erlenmeyeres foram colocados novamente na incubadora orbital por um período de 24 horas (Figura 41).



Figura 41: Amostras do ensaio de dessorção na incubadora orbital.

Amostragem

Ao fim de 24 horas retiraram-se as amostras da incubadora orbital. Seguidamente as amostras foram filtradas com papel de filtro Whatman 40 e mantidas a 4 °C até ao momento da análise.

2.1.4. Adsorção em Coluna

2.1.4.1. Instalação Experimental

Os Ensaios em contínuo foram efectuados na instalação experimental da Figura 42.



Figura 42: Instalação experimental dos ensaios em contínuo.

Na instalação utilizou-se uma coluna de vidro de 2 cm de diâmetro e 28 cm de comprimento, com uma placa filtrante. Utilizou-se um balão de 5 L que continha a solução de alimentação e vários tubos de silicone. O efluente à saída da coluna foi recolhido em frascos de 30 mL.

Utilizou-se ar comprimido, que era injectado no balão com a solução de alimentação, fazendo-a percorrer os tubos de silicone até a coluna de adsorção. O caudal da solução à saída da coluna era regulado através do caudal de ar comprimido que era usado. Procurou trabalhar-se sempre a um caudal de 4 mL/min.

2.1.4.2. Preparação da Coluna de Adsorção

Colocou-se algodão (200-300 mg) na coluna para evitar o entupimento da placa porosa da coluna. Posteriormente colocou-se a casca de amêndoa e finalmente voltou a colocar-se cerca de 200 mg de algodão para evitar que se perfura-se a superfície da casca com o gotejar da solução, (Figura 43).

A quantidade de casca usada foi de 10 g no ensaio 1 e de 5 g no ensaio 2.

A coluna era lavada com aproximadamente 250 mL de água destilada para remover impurezas da casca de amêndoa. Posteriormente foi alimentada com a solução de PCP a tratar.



Figura 43: Coluna de adsorção com a casca de amêndoa.

2.1.4.3. Preparação das Soluções Iniciais – Solução de Alimentação

Nos ensaios 1 e 2 utilizaram-se 12 e 8 L respectivamente de uma solução de PCP de 10 mg/L a pH 2. Estas soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2 L aos quais se adicionava 40 mL de solução de PCP a 500,0 mg/L, aproximadamente 200 mL de H_2SO_4 a 0,1 M e o restante volume de água destilada. Após uma homogeneização da solução, esta era transferida para o balão de alimentação à coluna (Figura 44).



Figura 44: Balão de alimentação à coluna.

2.1.4.4. Funcionamento da Coluna

Condições de Funcionamento

Os ensaios de adsorção em coluna foram efectuados à temperatura ambiente. No ensaio 1 e 2 o caudal de efluente à saída da coluna de adsorção foi regulado para aproximadamente 4 mL/min (Figura 45). O caudal era medido periodicamente, com o auxílio de uma proveta de 10 mL e de um cronómetro.

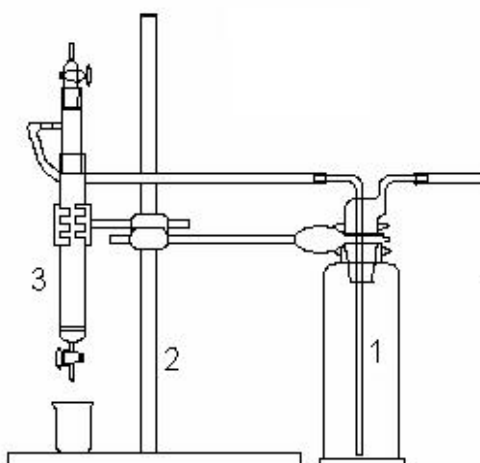


Figura 45: Diagrama esquemático da adsorção em coluna. (1 - Frasco com a solução, 2 - suporte universal, 3 - coluna de adsorção) [50].

Amostragem

À saída da coluna de adsorção foram retiradas amostras para uma posterior análise no GC, estas amostras foram retiradas de meia em meia hora e posteriormente mantidas a 4 °C até ao momento da análise.

2.1.5. Ensaios em Branco

Para validar os resultados obtidos na adsorção realizaram-se vários ensaios em branco, todos eles em duplicado:

- 1- Branco à água destilada, para verificar se continha PCP. Analisou-se a água destilada no Cromatógrafo.
- 2- Branco ao filtro, para verificar se dessorvia PCP. Neste ensaio procedeu-se à filtração com água destilada. Recolheu-se o filtrado e analisou-se por GC-ECD.
- 3- Branco ao filtro, para verificar se adsorvia PCP. Neste ensaio procedeu-se à filtração de uma solução de PCP a 1000 µg/L. Recolheu-se o filtrado e analisou-se por GC-ECD.
- 4- Branco às cascas para verificar se dessorviam PCP. Colocou-se 1 g de cascas em água destilada durante 24 horas a 30 °C, na Incubadora orbital, com uma velocidade de rotação de 120 rpm. Após este tempo procedeu-se à filtração e à análise do filtrado.

2.2. ANÁLISE DO PCP

Após os ensaios de adsorção foi necessário recorrer a métodos expeditos de análise, devido principalmente às baixas concentrações de pentaclorofenol utilizadas. A análise foi efectuada recorrendo à cromatografia gasosa com detector de captura electrónica (GC/ECD) após uma pré-concentração da amostra por SPME.

2.2.1. Micro-Extracção em Fase Sólida (SPME)

As soluções contendo PCP foram pré-concentradas utilizando uma fibra de SPME de Poliacrilato, com uma espessura de Filme de 85 μm .

Antes de qualquer utilização a fibra foi condicionada a 300 °C durante 2 horas no cromatógrafo.

A fibra de SPME esta inserida num suporte manual de fibras (Figura 46). A utilização da fibra de SPME implica a utilização de uma placa de aquecimento Corning (Stirrer/Hot Plate) para manter a temperatura constante durante o período de adsorção dos PCP's à fibra.



Figura 46: Suporte manual para fibras e fibra de SPME.

2.2.3.1. Preparação das Amostras a Analisar por SPME

Algumas das amostras necessitaram de ser diluídas de modo a que a concentração de PCP pertencesse ao intervalo de concentrações da recta de calibração obtida. Neste caso a concentração final da amostra corresponde ao produto entre a concentração da solução diluída e o factor de diluição.

Efectuou-se a correcção do pH adicionando-se 1 mL de H_2SO_4 a 0,1 M por cada 25 mL de amostra ou padrão. As amostras ou padrões foram colocados em frascos de 30 mL, dos quais se retiravam 4 mL para 3 frascos *vials*.

2.2.3.2. Analise por SPME

As amostras e padrões a analisar por SPME (nos *vials*), foram colocados num banho a 40 °C utilizando a placa corning (Figura 47). A temperatura é controlada por um termómetro introduzido no banho. As condições de adsorção por SPME foram, adaptadas de *Ribeiro et al*, 40 °C durante 15 minutos [77, 80].



Figura 47: Placa de aquecimento com suporte para a fibra de SPME.

2.2.2. Obtenção da Recta de Calibração

Prepararam-se duas soluções, M1 e M2, em isopropanol. A solução mãe M1 foi preparada para obter uma concentração de 500 mg/L e a M2 uma concentração de 5 mg/L de PCP.

A solução mãe M1 preparou-se num balão volumétrico de 25 mL, tendo se pesado 12,54 mg de PCP numa Balança Mettler Toledo AG245.

A solução mãe M2 foi preparada a partir de 250 µL da solução mãe M1 num balão volumétrico também de 25 mL.

As concentrações de M1 e de M2 obtidas foram de 501,60 mg/L e 5,016 mg/L respectivamente.

2.2.3.1. Preparação dos Padrões para a Recta de Calibração

Os padrões a utilizar para construir a recta de calibração foram preparados a partir das solução mãe M2, com água destilada, de modo a que a constituição do padrão fosse o mais idêntica possível à constituição das amostras a analisar (Tabela 6).

Tabela 6: Preparação dos Padrões a utilizar para a recta de calibração.

Padrões	Vol. de M2 (mL)	Vol. de Padrão (mL)	Conc. do Padrão (µg/L)
1	0,020	100	1,003
2	0,040	100	2,006
3	0,025	25	5,016
4	0,050	25	10,032
5	0,075	25	15,048
6	0,100	25	20,064
7	0,125	25	25,080

2.2.3. Cromatografia Gasosa (GC/ECD)

Como foi referido anteriormente o método de análise utilizado foi a cromatografia gasosa, para o efeito utilizou-se um cromatógrafo gasoso GC Finnigan 9001 (Figura 48), com sistema de injeção *split-splitless* e com detector de captura electrónica (GC/ECD). O sistema de aquisição de dados para o computador foi o software Borwin.



Figura 48: Cromatografia gasosa com detector de captura de electrões.

A temperatura do injector e do detector foi de 280 °C e de 350 °C respectivamente.

Utilizou-se azoto como gás de arraste, tendo os seguintes caudais de funcionamento: gás de arraste 3 mL/min, *split vent* 40 mL/min, *make-up* 15 mL/min, Válvula ECD - Detector 45 mL/min.

Utilizou-se uma coluna DB-5MS com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e uma espessura de filme de 0,25 µm. Antes de utilizada, efectuou-se o condicionamento de acordo com as indicações do fabricante, ou seja manteve-se durante

60 a 90 minutos a 320 °C (os limites de temperatura de funcionamento da coluna segundo o fabricante são 60 – 350 °C).

Após a otimização do funcionamento do cromatógrafo, este funcionou com o seguinte programa de temperaturas na coluna (Figura 49).

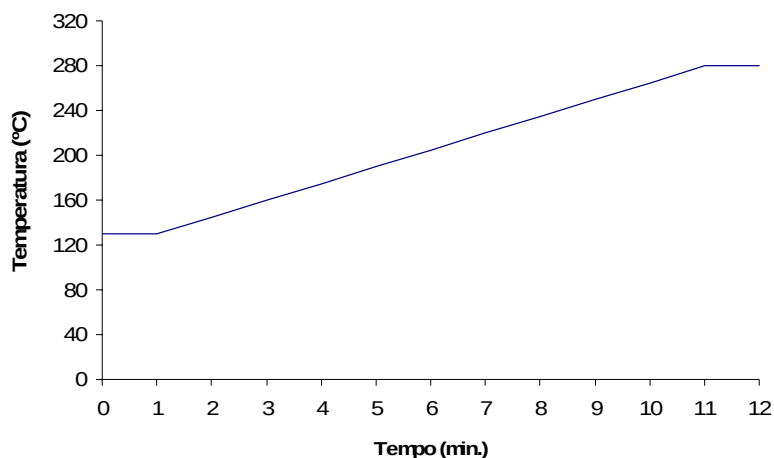


Figura 49: Programa de temperatura do cromatógrafo.

2.2.3.1. Injeção da Amostra no Cromatógrafo

Após pré-concentração da amostra por SPME esta foi colocada no Injector do cromatógrafo para dessorção (Figura 50). O tempo de dessorção foi de 4 minutos.



Figura 50: Fibra de SPME no injetor do GC.

A injeção foi feita em modo *splitless*, isto é a válvula *split* abria 5 minutos após o início da dessorção.

2.2.3.2. Análise de Cromatogramas

A sensibilidade do detector foi ajustada diariamente com utilização de um padrão de controlo externo de concentração 15,048 µg/L. O padrão de controlo externo permitiu corrigir a variação de sensibilidade do detector.

A concentração final da amostra obtinha-se a partir da área do pico correspondente ao PCP na amostra após a correcção considerando a área do pico do PCP do padrão e a concentração do padrão (equação 7).

$$Conc.de PCP_{amostra} = \frac{Area PCP_{amostra}}{Area PCP_{Padrão}} \times Conc.de PCP_{Padrão} \quad (eq.7)$$

2.3. REGRAS DE SEGURANÇA E PROTECÇÃO AMBIENTAL

Atendendo a que o PCP é um composto perigoso (**frases de risco** 24-25-26-36/38-40-50/53), deve ser manipulado com precaução (**frases de segurança** 22-36/37-45-60/61), pelo que houve necessidade de realizar todas as experiências em hotte com uma boa ventilação e de utilizar protecção individual, nomeadamente a utilização de luvas.

Todo o material em contacto com o PCP foi lavado com acetona e os resíduos foram recolhidos selectivamente, isto é, colocados num contentor designado de resíduos perigosos, para futuro encaminhamento adequado.

Os resíduos de isopropanol (provenientes das soluções de PCP) foram purificados por destilação fraccionada e o isopropanol recuperado foi reutilizado em trabalhos de menor rigor científico (aulas). Os resíduos da destilação (contendo PCP) foram adicionados ao contentor acima referido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CASCAS DE AMÊNDOA

Para melhor entender o problema da sorção, ou seja o tipo de interações entre as cascas e o PCP foram obtidos os seguintes dados: Distribuição dos diâmetros, densidade real, volume de poro, área superficial, diâmetro médio do poro e principais grupos funcionais presentes nas cascas.

3.1.1. Granulometria das Cascas

Nas várias experiências foram estudadas 2 tipos de cascas de amêndoa (Cascas 1 e Cascas 2), onde a única diferença era o diâmetro médio das partículas. A granulométrica das partículas foi determinada com Coulter – LS Particle Size Analyzer (Figura 51).

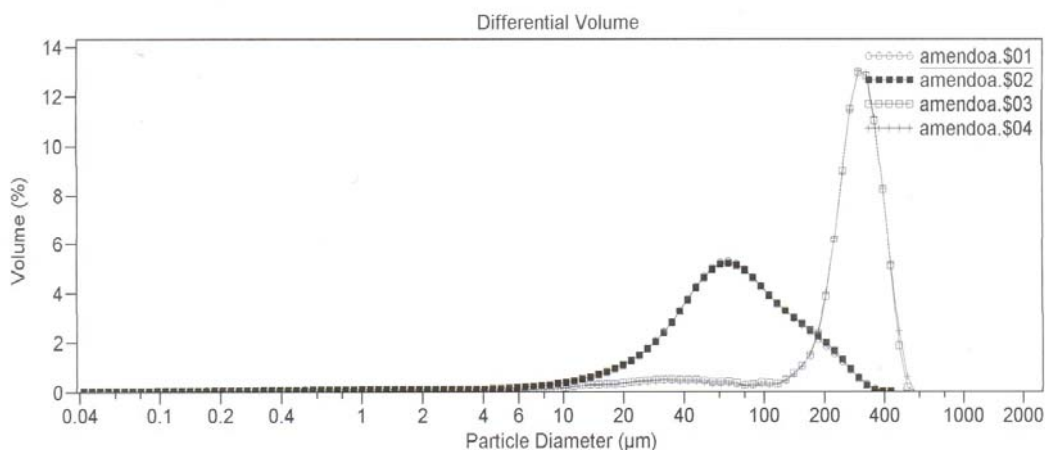


Figura 51: Distribuição de diâmetros das partículas nas cascas de amêndoa.

Nas cascas 1 (de menor diâmetro médio) a gama de diâmetros de partículas variou entre os 2 e os 400 µm, para as cascas 2 o diâmetro variou entre 6 e 600 µm. O

diâmetro médio das partículas foi determinado pela média de dois ensaios e os valores obtidos foram 81,46 μm e 274,75 μm , para as cascas 1 e 2 respectivamente.

Comparando os valores dos diâmetros das partículas de cascas com os do carvão activado [18], podemos concluir que as cascas 1 têm um diâmetro médio intermédio ao GAC (Granulated activated carbon $> 0,1 \text{ mm}$) e ao PAC (Powdered activated carbon $< 0,074 \text{ mm}$), enquanto que as cascas 2 têm um diâmetro similar ao GAC.

3.1.2. Resultados Obtidos na Porosimetria de Mercúrio

As propriedades das cascas obtidas pelo porosímetro de mercúrio e pelo densímetro de Hélio, encontram-se sintetizadas na seguinte tabela.

Tabela 7: Propriedades das cascas de amêndoa.

Propriedades	Cascas de amêndoa 1	Cascas de amêndoa 2
Densidade Real (g/cm^3)	1,4200	1,4200
Densidade Aparente (g/cm^3)	1,0661	1,1964
Area Superficial total (m^2/g)	10,9457	14,8400
Porosidade total interparticular (%)	9,5552	3,2620
Porosidade total intraparticular (%)	12,5606	13,1598
Porosidade Total (%)	22,1159	16,4219
Gama de diâmetros de poros (μm)	10,630715 - 0,003563	10,468636 - 0,003560
Diâmetro médio do poro (μm)	$7,511 \times 10^{-2}$	$3,782 \times 10^{-2}$

A área superficial total das cascas de amêndoa (10,9457 e 14,8400) é muito inferior à área superficial comum do carvão, onde para o GAC (700-1300 m^2/g) e para o PAC (800-1800 m^2/g).

Os valores obtidos para as gamas de porosidade, permitem classificar os poros em macroporos ($> 25 \text{ nm}$) e em mesoporos ($> 1 \text{ nm}$ e $< 25 \text{ nm}$), considerando a classificação de poros presente segundo Metcalf & Eddy [18].

3.1.3. Análise do FTIR

A caracterização química da superfície das cascas foi efectuada por FTIR. Analisou-se uma amostra de cascas que foi previamente misturada com KBr (98 %), sendo a concentração de cascas de 2 % na amostra.

O espectro foi feito nas seguintes condições 21 scans/min., resolução de 4 cm^{-1} e foi expresso em transmitâncias, numa gama compreendida $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ (Figura 52).

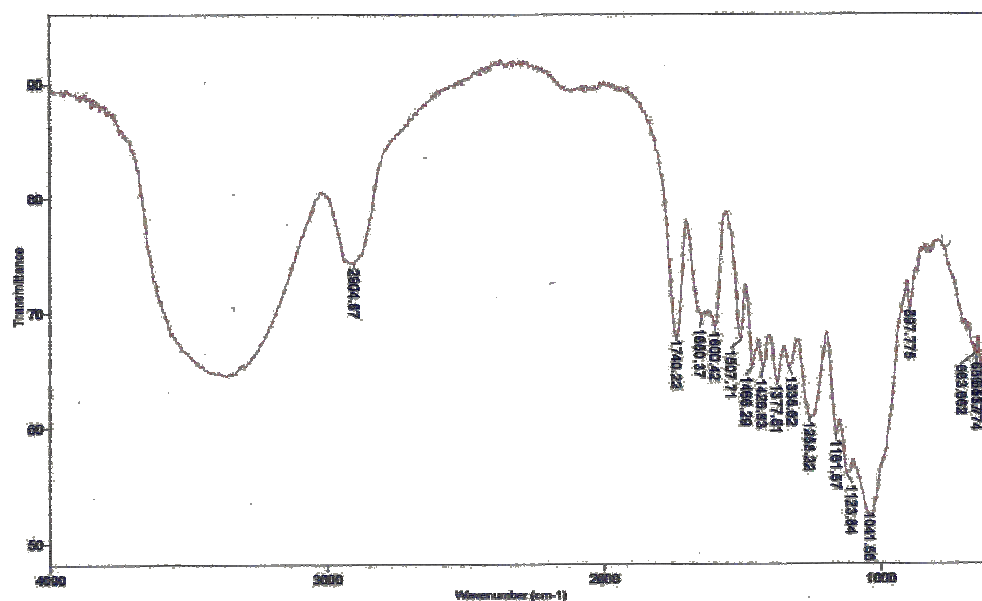


Figura 52: Espectro de FTIR obtido para a casca de amêndoa.

Da análise do espectro do FTIR das cascas de amêndoa (Figura 52) confirma-se a presença de importantes bandas de absorção, que justificam a presença de determinados grupos funcionais (ligações), tais como: O-H (3440 cm^{-1} ; vibração de distensão), C-H aromáticos e alifáticos (2904 cm^{-1} ; vibração de distensão), C=O (1740 and 1650 cm^{-1} ; vibração de distensão), C=C aromáticos (1600 e 1507 cm^{-1} ; vibração de distensão), C-H (1466 and 1377 cm^{-1} ; vibração de flexão) e C-O (1161 cm^{-1} ; vibração de distensão). A presença de hemi-celuloses e de celulose nas cascas é provavelmente responsável pelo aparecimento destas ligações. Na literatura Dermibas *et al* referem que estes constituintes juntamente com a lenhina são os principais constituintes das cascas de Amêndoa [81]. É ainda referido pelos mesmos autores que a composição das cascas

de amêndoa (% massa) era: 28,9 % de hemi-celulose, 50,7 % de celulose e 20,4 % de lenhina. A percentagem em massa para o carbono fixo em média era de 22,7 %, para a matéria volátil de 74 % e para a matéria extraível (álcool/Benzeno (1/1, v/v)) de 2, 5 % [81].

A presença de ligações O-H e C=C na superfície das cascas de amêndoa podem induzir as moléculas de PCP a estabelecer ligações de hidrogénio e interacções hidrofóbicas com o adsorvente.

Nos estudos de adsorção efectuados, utilizou-se um baixo valor de pH (2) para certificar a presença de PCP na forma protonada, uma vez que aumentam as interacções (possivelmente por pontes de hidrogénio) com os grupos hidroxilo da celulose e da hemi-celulose das cascas de amêndoa.

3.2. ANÁLISE DO PCP

A quantificação do PCP foi efectuada a partir dos resultados obtidos da análise dos cromatogramas (Anexo A e B) que permitiram a construção da recta de calibração.

Para a construção da recta de calibração, usaram-se 7 padrões (Tabela 8) com concentrações diferentes e numa gama entre 1,003 e 25,080 µg/L, tendo-se repetido 3 vezes a análise de cada padrão.

Tabela 8: Resultados obtidos para os vários padrões utilizados.

Padrão	Conc. (µg/L)	Área Média (µV.s)	Desvio Padrão (µV.s)	CV (%)
1	1,003	17237097,67	11554851,26	67,03
2	2,006	24832563,17	5826240,93	23,46
3	5,016	39786952,83	987629,88	2,48
4	10,032	70185703,17	1201917,54	1,71
5	15,048	88353816,00	10206913,07	11,55
6	20,064	116410385,17	5426224,73	4,66
7	25,080	141901099,83	7148891,07	5,04

Foi feito um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados aos resultados obtidos, para obter a curva de calibração (Figura 53), segundo o modelo:

$$y = b \times x + a \quad (\text{eq. 8})$$

Onde y representa a área do pico e x a concentração do PCP, b é o declive e a a ordenada na origem [82].

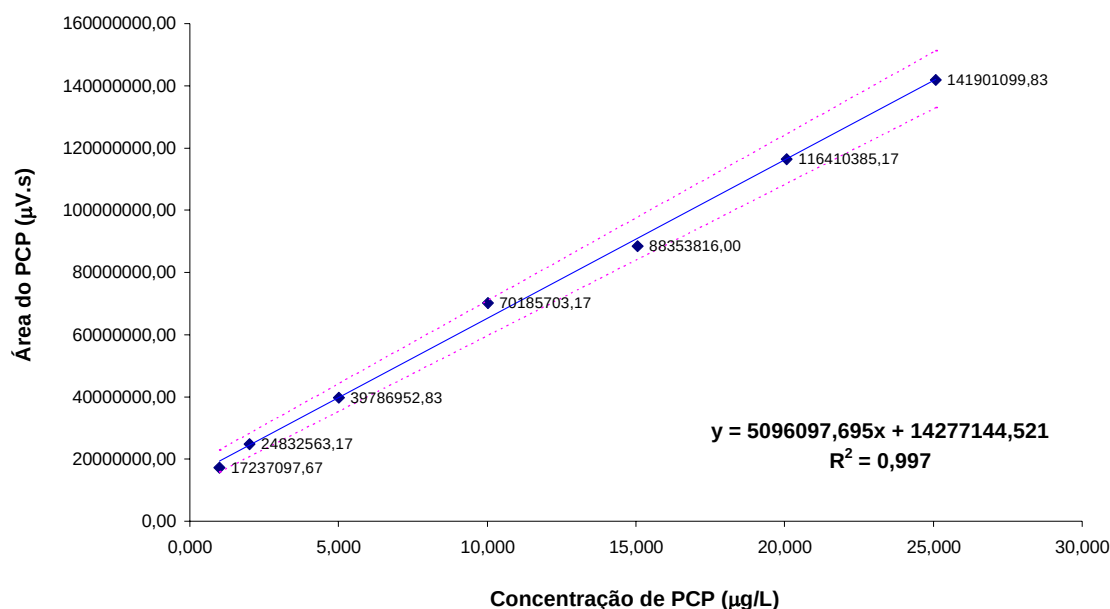


Figura 53: Recta de calibração obtida para a análise do PCP.

(— Recta de calibração; ---- Intervalo de confiança da recta de calibração)

Os resultados do ajuste linear são apresentados na seguinte tabela.

Tabela 9: Resultados do ajuste linear na análise do PCP.

Declive ($b \pm \text{ICb}$)	$5096097,695 \pm 233990,033$
sb/b (%)	2,273
Ordenada na origem ($a \pm \text{ICA}$)	$14277144,521 \pm 3295910,458$
R^2	0,997
Limite de Detecção	0,96 μg/L

Os resultados obtidos para o ajuste linear foram bastante bons, considerando que o coeficiente de correlação R^2 foi superior a 0,995 e que o coeficiente de variação do declive (sb/b) foi inferior a 5 %.

O limite de detecção conseguido foi inferior ao valor limite de emissão previsto na legislação (1-2 mg/L) para a descarga de águas residuais em Portugal e na União Europeia e para o valor do objectivo de qualidade mínima ambiental (2 μg/L).

Precisão

A Precisão foi avaliada quer pela repetibilidade, quer pela precisão intermédia de um padrão de 15,048 µg/L. A repetibilidade, expressa pela média dos coeficientes de variação das áreas do padrão injectado no mesmo dia, durante 14 dias, foi 9,2 %. A precisão intermédia, expressa pelo coeficiente de variação das áreas do padrão injectado em 14 dias diferentes, foi de 17,3 %.

O controlo de qualidade da resposta foi realizado diariamente, durante a análise das amostras, com o padrão de 15,048 µg/L, tendo-se verificado que o coeficiente de variação para injeções repetidas raramente excedia os 10 %.

3.3. ADSORÇÃO EM BATCH

Para a obtenção das isotérmicas de adsorção, foi necessário proceder a ensaios prévios que permitissem determinar o tempo de contacto necessário para atingir o equilíbrio.

Na figura 54 são apresentados os resultados para as experiências em *batch* de determinação do tempo de equilíbrio e da razão óptima PCP/cascas (Anexo C). Estudou-se ainda a influência do diâmetro médio das partículas de cascas de amêndoa na adsorção, utilizando-se, para o efeito 2 tipos de cascas com diferentes diâmetros (Figura 55).

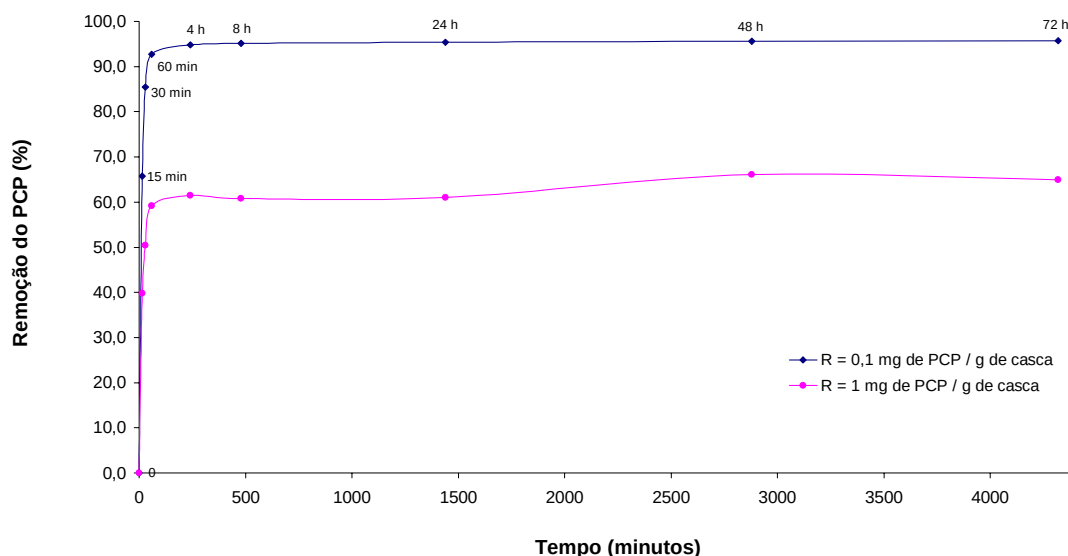


Figura 54: Influência da relação PCP/cascas na eficiência de remoção do PCP - Adsorção em casca de Amêndoa semi-molar de uma solução de [PCP] = 1 mg/l a 30°C.

Na figura 54 é possível observar que a remoção de PCP aumenta com a diminuição da razão PCP/casca de amêndoa. Quando se utilizou 0,1 mg de PCP/g casca foi possível obter eficiências superiores a 95,5 %. Para tempos iniciais de sorção a eficiência de remoção do PCP é mais baixa, aumentando bruscamente com o tempo. Assim, passados 15 min, temos 65,8 % de remoção, para 30 min, 85,5 % e para 1 hora a eficiência atinge os 92,8 %. Para as experiências com 1 mg de PCP/g de casca, as eficiências de remoção de PCP foram de aproximadamente 65 %.

Para ambas as experiências a adsorção do PCP aumenta com o tempo até aparentemente estabilizar, formando um patamar. Apesar da variação da remoção de PCP a partir das 4 horas se manter praticamente constante, considerou-se em ensaios posteriores que a adsorção atingia o equilíbrio a partir das 24 horas.

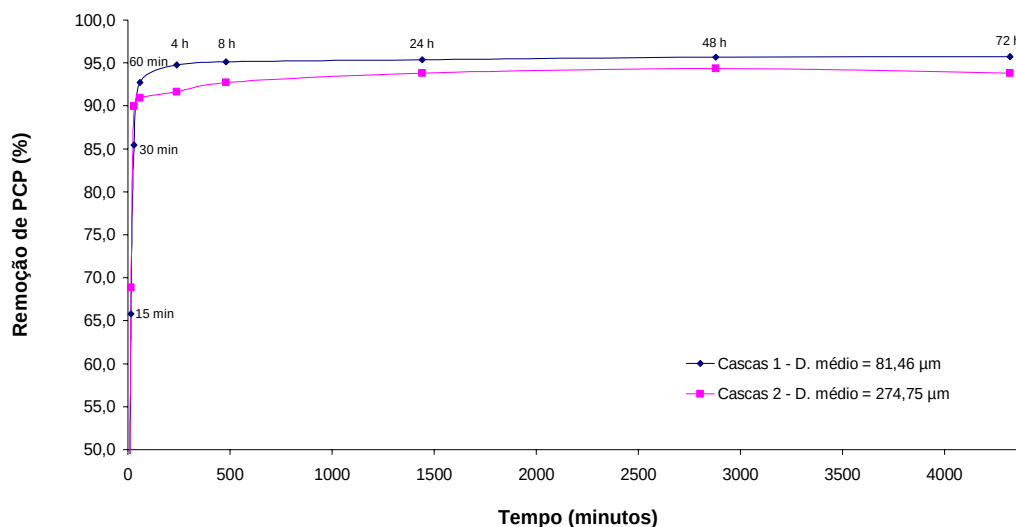


Figura 55: Influência do diâmetro das partículas de casca na remoção de PCP - Adsorção em casca de Amêndoa semi-molar (1 g) de uma solução de [PCP] = 1 mg/L a 30 °C.

Os resultados obtidos (Figura 55) mostram que a capacidade de sorção do PCP aumenta na razão inversa do diâmetro das partículas, visto a sorção ser menor para as partículas de maior diâmetro. Apesar de ambas as partículas terem diâmetros pequenos, no entanto é possível observar que a remoção de PCP aumenta com a diminuição do diâmetro e com o aumento da porosidade total (porosidade total = 22,13 % para as partículas com um diâmetro médio = 81,46 µm e uma porosidade total = 16,42 % para as partículas com um diâmetro médio = 274,75 µm). A remoção do PCP teve eficiências de 95,5 % para as partículas de menor diâmetro, enquanto que para as outras a remoção foi ligeiramente inferior, de 94,3 %. Verificou-se assim que a área superficial do adsorvente é um factor importante na adsorção.

Para avaliar a capacidade da casca de amêndoa como adsorvente para o PCP, realizaram-se também ensaios de dessorção.

Na Figura 56 é possível comparar a adsorção e a dessorção do PCP nas cascas de amêndoa (Anexo D e E), considerando a variação da quantidade de casca, para uma concentração inicial de PCP constante.

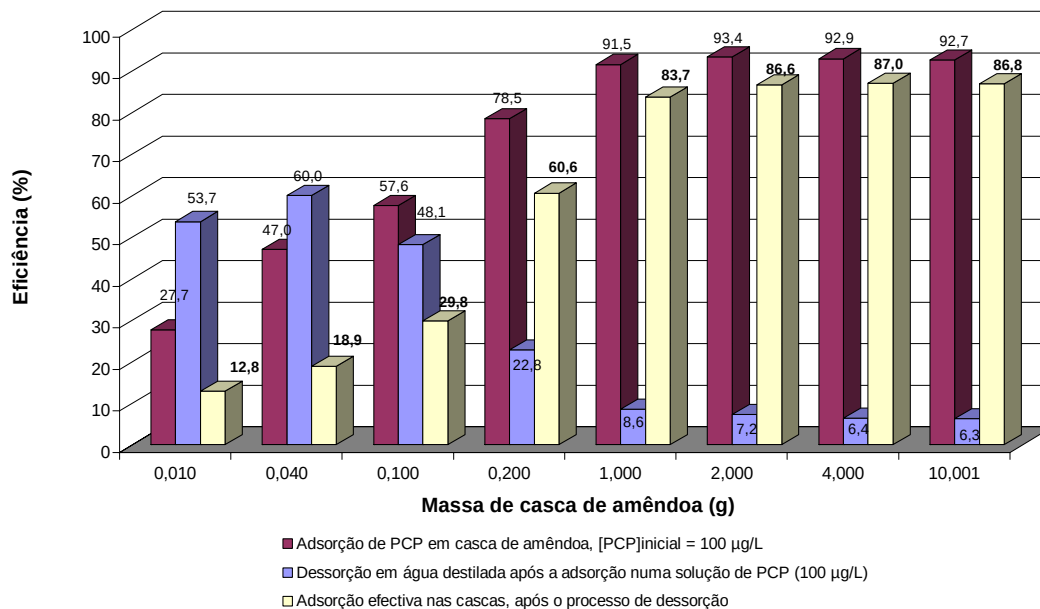


Figura 56: Adsorção e dessorção do PCP em cascas de amêndoa.

Foi possível observar que quando a quantidade de casca aumenta a adsorção aumenta e à posteriori a dessorção em água diminui. Quando a adsorção nas cascas é máxima, a dessorção é mínima, fazendo com que a quantidade de PCP na casca se mantenha elevada. A partir destes resultados poderemos considerar a hipótese de que as primeiras moléculas de PCP's adsorvidas estabelecem uma ligação mais forte com a casca, do que os restantes. Quando ficam saturadas de PCP as cascas de amêndoa dessorvem-no mais facilmente.

Por exemplo, para uma quantidade de cascas de 10 mg obtêm-se uma remoção de PCP de 27,7 %. Em seguida estas cascas com PCP adsorvido foram colocadas em água (100 ml) libertaram 53,7 % da quantidade adsorvida, o que implica que apenas 12,8 % do PCP a remover inicialmente é que ficou adsorvido nas cascas. Para uma quantidade de 10 g (1000 vezes superior), a adsorção foi de 92,7 % e a libertação de PCP das cascas foi de 6,3 % quando as cascas foram colocadas em água destilada, significando que a quantidade total de PCP adsorvida foi de 86,7 %.

Foi ainda possível avaliar a quantidade de PCP adsorvida e desorvida considerando a quantidade de cascas de amêndoa em solução (Figuras 57 e 58).

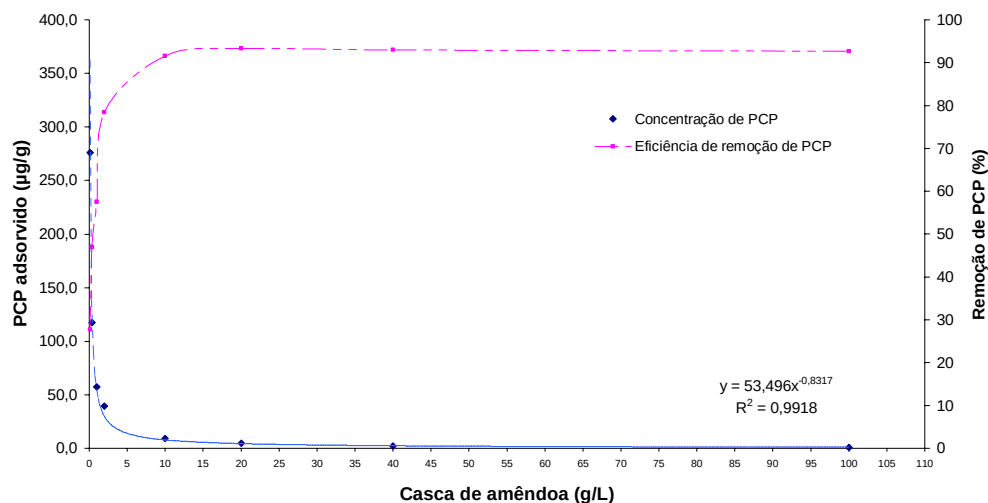


Figura 57: Adsorção do PCP em função da quantidade de cascas em solução.

Verificou-se que a remoção de PCP da solução aumenta com o aumento da quantidade de cascas na solução, permitindo estabelecer uma relação entre a quantidade de cascas em solução e a quantidade de PCP adsorvido, com um excelente coeficiente de correlação ($R^2=0,9918$).

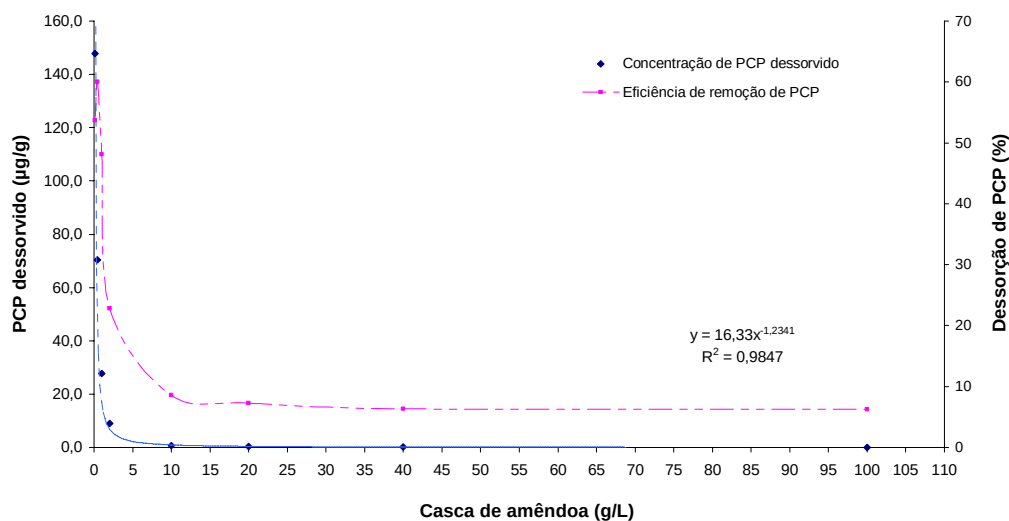


Figura 58: Desorção do PCP em função da quantidade de cascas de amêndoa em solução.

Para os estudos de dessorção foi também possível criar uma correlação, com um bom coeficiente de correlação ($R^2=0,9847$), entre a quantidade de cascas em solução e a quantidade de PCP dessorvido. Esta última diminui com o aumento da concentração de casca.

Para elevadas concentrações de casca em solução a adsorção e a dessorção têm tendência a estabilizar, com eficiências de adsorção elevadas e de dessorção reduzidas.

Os resultados de adsorção e de dessorção permitem a adaptação de modelos de isotérmicas (Figura 59). Os mais aplicados e descritos para o tratamento de águas são: o Linear (eq. 3), o de Langmuir (eq. 4) e principalmente o de Freundlich (eq. 5), já referidos na introdução.

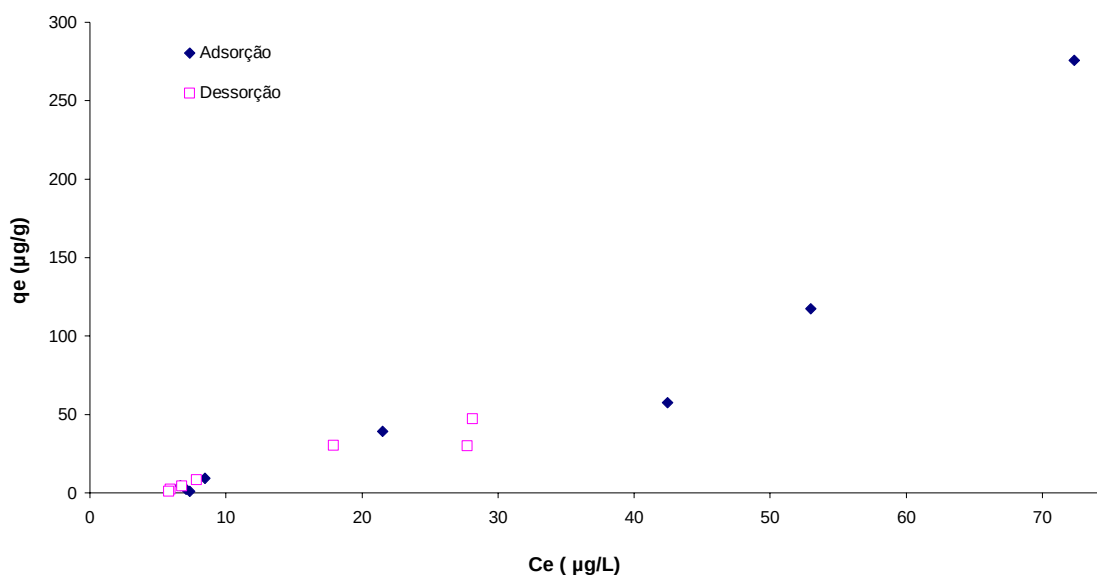


Figura 59: Adsorção e dessorção do PCP em casca de amêndoa.

A isotérmica de Langmuir não é aplicável a estes resultados experimentais de adsorção e de dessorção. A adsorção em monocamada é um dos princípios do modelo de Langmuir, o que poderá indicar que a sorção não segue tal tendência.

Os resultados obtidos para a isotérmica Linear e de Freundlich encontram-se sintetizados na seguinte tabela.

Tabela 10: Coeficientes obtidos para as Isotérmicas de adsorção e dessorção.

	Linear		Freundlich		
	K _d	R ²	K _F	1/n	R ²
Adsorção	2,8114	0,8144	0,0747	1,8821	0,8943
Dessorção *	1,3635	0,8524	0,0743	1,9396	0,8570

* - Valores obtidos considerando apenas 7 amostras e os seus duplicados, excluindo-se uma amostra.

Os melhores resultados foram obtidos para o modelo de Freundlich, tendo-se obtido os coeficientes de correlação $R^2=0,8943$ e $R^2=0,8570$ para a sorção e para a dessorção respectivamente.

3.4. ADSORÇÃO EM COLUNA

Após os ensaios prévios de adsorção em *batch* com as cascas de amêndoa, procedeu-se aos ensaios de adsorção em coluna (Anexo F).

Na figura 60 estão representados os valores da concentração final do PCP, à saída da coluna e na figura 61 a eficiência de remoção do PCP.

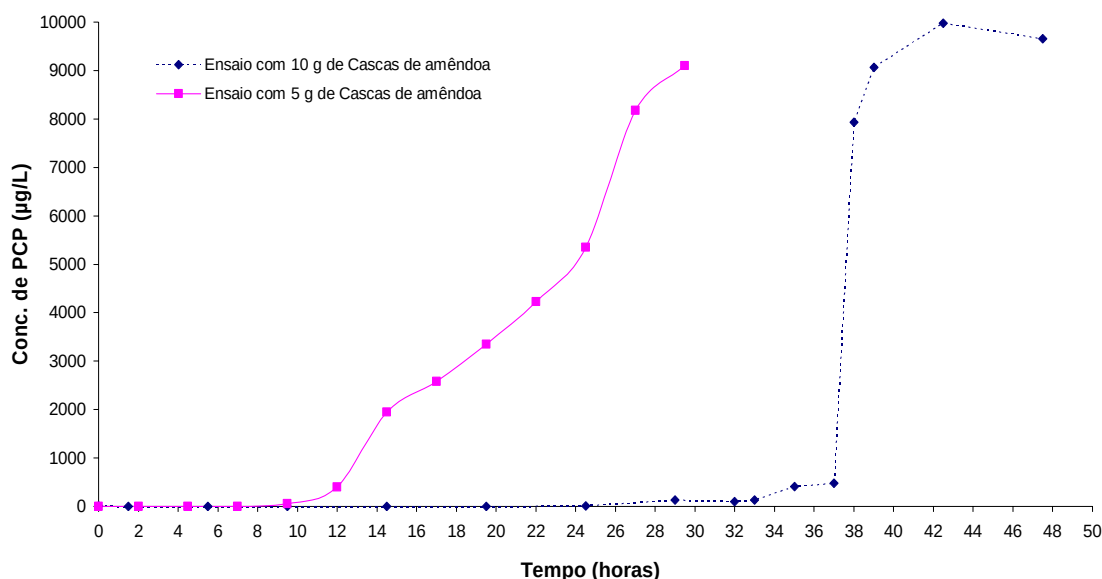


Figura 60: Variação da concentração do PCP à saída da coluna com o tempo.

Os resultados obtidos para a coluna 1 (10 g de cascas de amêndoa) mostraram que foi possível obter eficiências de remoção superiores a 99,99 % e reduzir a concentração do PCP para valores inferiores ao limite legal (para as águas de consumo humano definido pela US-EPA (1 µg/L)). Obtiveram-se concentrações de PCP de aproximadamente 0,7 µg/L no início do processo de adsorção. Este valor é inferior ao limite de detecção da curva de calibração, mas considerando que os picos possuíam áreas quantificáveis e possuíam uma boa definição, usou-se a curva de calibração para extrapolar o valor da concentração nestas amostras.

As cascas de amêndoa possuem uma grande capacidade de adsorção para estas condições de operação. A coluna atingiu a saturação após 41 horas de operação e o tempo de *breakthrough* ao fim de 37 horas, considerando a definição de Metcalf & Eddy [18].

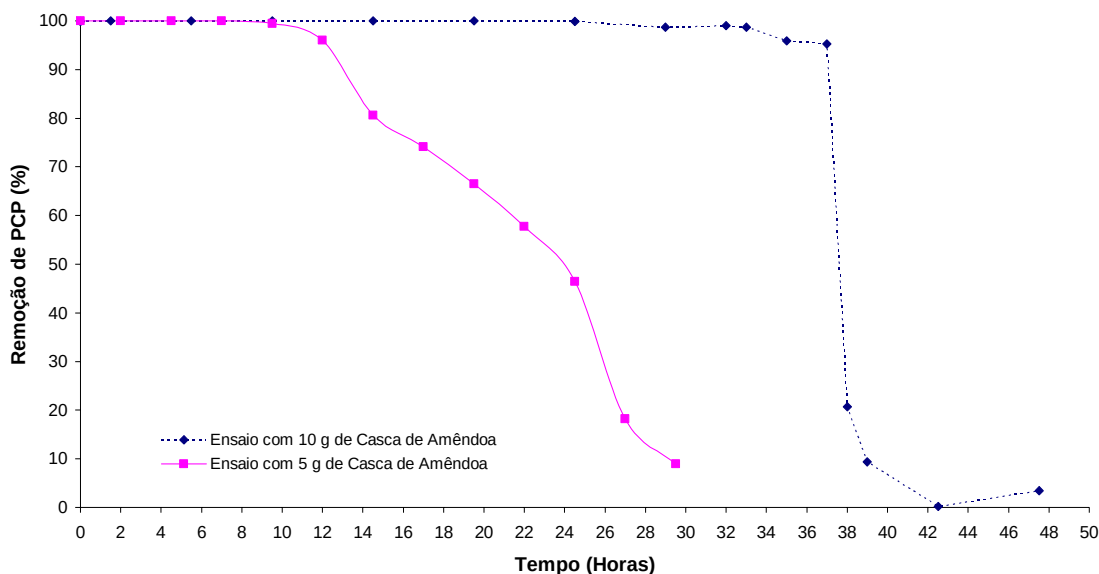


Figura 61: Remoção do PCP à saída da coluna com o tempo.

Os resultados obtidos para a coluna 2 (5 g de cascas) revelaram eficiências de remoção similares às da coluna 1, extremamente elevadas, 99,98 %. No entanto não foi suficiente para obter concentrações à saída da coluna inferiores aos objectivos de qualidade da água (2 µg/L), definidos na legislação em vigor. Os valores mínimos de concentração obtidos à saída da coluna foram de aproximadamente 5 µg/L. A coluna atingiu saturação após 30 horas e o tempo de *breakthrough* ao fim de 13 horas.

A coluna 1 adsorveu 89,18 mg de PCP até ao tempo *breakthrough* (37 horas) e 94,00 mg de PCP até a saturação (41 horas), a que corresponde uma razão de 9,4 mg de PCP/g casca. A coluna 2 adsorveu, respectivamente, 28,95 mg e 49,00 mg de PCP relativamente ao tempo de *breakthrough* (13 horas) e ao de saturação (30 horas), o que correspondeu uma razão de 9,80 mg de PCP/g casca. Os valores das razões PCP/Casca de amêndoa são muito próximas para ambas as colunas.

Comparando os resultados das duas colunas foi possível concluir que o tempo de saturação da coluna depende da quantidade de adsorvente. Assim quanto maior a quantidade de adsorvente maior o tempo que demora a atingir a saturação e maior a remoção de PCP. Em ambos os ensaios verificou-se que as cascas de amêndoa são um adsorvente capaz.

3.5. ENSAIOS EM BRANCO

Os resultados obtidos nos ensaios em branco foram os seguintes:

- 1- Branco à água destilada, para verificar se continha PCP – O valor obtido para área do pico do PCP considerou-se que era desprezável, assim como a existência de PCP na água.
- 2- Branco ao filtro, para verificar se dessorvia PCP – O valor obtido para a concentração de PCP é desprezável.
- 3- Branco ao filtro, para verificar se adsorvia PCP – A concentração média final obtida pela análise cromatográfica foi de 1057,4 µg/L, a que corresponde uma recuperação de PCP de 101,1 %. Com estes resultados podemos concluir que o filtro também não dessorve PCP.
- 4- Branco às cascas para verificar se dessorviam PCP – O valor obtido para a concentração de PCP é desprezável.

4. CONCLUSÕES

Na sequência deste trabalho, procurou-se concluir acerca da capacidade das cascas de amêndoa sem tratamento prévio, serem usadas como adsorvente para o PCP. Obtiveram-se eficiências de remoção do PCP suficientemente elevadas para que estas cascas possam ser consideradas uma excelente alternativa para o carvão activado e para outros adsorventes sintéticos.

Considerou-se a divisão do trabalho em três fases:

- Caracterização das cascas, relativamente a grupos funcionais a algumas propriedades físicas
- Ensaio de adsorção e dessorção em *Batch*
- Ensaio de adsorção em coluna

A caracterização das cascas (cascas 1 e cascas 2) permitiu concluir que eram maioritariamente constituídas por macroporos e mesoporos. A área superficial média (cascas 1 = 10,95 m²/g e cascas 2 = 14,84 m²/g) é inferior a área superficial normal do carvão activado, mas, por outro lado a presença de alguns grupos funcionais pode conferir à casca de amêndoa maior afinidade química para adsorver fortemente o PCP à sua superfície. A presença de ligações O-H e C=C na superfície das cascas de amêndoa pode permitir às moléculas de PCP estabelecer ligações de hidrogénio (devido ao OH do PCP) e interacções hidrofóbicas (devido ao anel aromático do PCP) com o adsorvente.

O cálculo do tempo de equilíbrio para duas granulometrias, da razão mássica óptima PCP/cascas (para a qual a adsorção é máxima) e das isotérmicas de adsorção nos ensaios de adsorção em *batch* permitiu concluir que a remoção de PCP aumenta com a diminuição da razão PCP/casca de amêndoa. Quando se utilizou 0,1 mg PCP/g casca foi possível obter eficiências superiores a 95,5 %, comparando com os resultados das experiências de 1 mg PCP/g casca, cujas eficiências de remoção de PCP foram de aproximadamente 65 %. Concluiu-se também que a adsorção atingia o equilíbrio a partir das 24 horas.

A capacidade de sorção do PCP aumentou na razão inversa do diâmetro das partículas, visto a sorção ser menor para as partículas de maior diâmetro. A remoção de PCP aumenta com a diminuição do diâmetro e com o aumento da porosidade total (porosidade total = 22,13 % para as partículas com um diâmetro médio = 81,46 μm e uma porosidade total = 16,42 % para as partículas com um diâmetro médio = 274,75 μm). A remoção do PCP atingiu eficiências de 95,5 % para as partículas de menor diâmetro, enquanto que para as outras a remoção foi ligeiramente inferior, de 94,3 %.

Assim, tiraram-se as seguintes conclusões:

- A área superficial do adsorvente foi um factor importante na sorção.
- Quando a quantidade de casca aumenta, a adsorção aumenta e à posteriori a dessorção em água diminui. Quando ficam saturadas de PCP as cascas de amêndoa dessorvem-no mais facilmente.
- O modelo de Freundlich era o que melhor se ajustava aos resultados obtidos, tendo-se obtido os coeficientes de correlação $R^2=0,8943$ e $R^2=0,8570$ para a sorção e para a dessorção respectivamente.

Relativamente aos ensaios em coluna, estes confirmaram que a casca era um ótimo adsorvente para o PCP, tendo-se obtido eficiências de remoção superiores a 99,98 % em ensaios com uma concentração inicial de PCP de 10 mg/L. No ensaio em que se utilizaram 10 g de casca de amêndoa, foi possível reduzir a concentração final do PCP para valores inferiores ao limite legal para águas de consumo Humano (1 $\mu\text{g/L}$) e a coluna só atingiu a saturação ao fim de 41 horas de operação, obtendo uma razão de adsorção de 9,4 mg PCP/g casca.

Estes resultados mostraram que as cascas de amêndoa provaram ser um excelente adsorvente alternativo para remover PCP de águas contaminadas.

Como continuidade deste trabalho, seria interessante realizar ensaios com uma mistura complexa de clorofenóis para averiguar as diferenças de afinidade (adsorção) pela casca.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] – Zheng, Shaokui; Yang, Zhifeng; Jo, Do Hyun; Park, Yun Hee; “Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption” *Water Research*, Vol. 38, 2315-2322, **2004**

[2] – Chen, Ying-Xu; Chen, Hua-Lin; Xu, Yun-Tai; Shen, Meng-Wei; “Irreversible sorption of pentachlorophenol to sediments: experimental observations” *Environmental International*, Vol. 30, 31-37, **2004**

[3] – Criado, M. Ramil; Torre, S. Pombo da; Pereiro, I. Rodríguez; Torrijos, R. Cela; “Optimization of microwave-assisted derivation-extraction procedure for the determination of chlorophenols in ash samples” *Journal of Chromatography A*, Vol. 1024, 155-163, **2004**

[4] – Park, Sung-Kil; Bielefeldt, Angela R.; “Equilibrium partitioning of a non-ionic surfactant and pentachlorophenol between water and a non-aqueous phase liquid” *Water Research*, Vol. 37, 3412-3420, **2003**

[5] – Muir, James; Eduljee, Gev; “PCP in the freshwater and marine environment of the European Union” *The Science of the Total Environment*, Vol. 236, 41-56, **1999**

[6] – Czaplicka, Marianna; “Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment” *Science of The Total Environment*, Vol. 322, 21-39, **2004**

[7] – Ake, C. L.; Wiles, M. C.; Huebner, H. J.; McDonald, T. J.; D. Cosgriff; Richardson, M.B.; Donnelly, K. C.; Phillips, T. D.; “Porous organoclay composite for sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater” *Chemosphere*, Vol. 51, 835-844, **2003**

[8] – Arcand, Yves; Hawari, Jalal; Guiot, Serge R.; “Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect” *Water Research*, Vol. 29, No. 1, 131-136, **1995**

[9] - <http://www.diramb.gov.pt/mainframes.htm>

[10] - US- EPA - <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html#organic>

[11] - US-EPA - United States Environmental Protection Agency, Drinking Water Contaminant Candidate List

[12] – Decreto-Lei nº56/99, Diário da Republica – I Série A – 26 de Fevereiro de **1999**

[13] - Rocha, Isabel; Vieira, Duarte Filipe; “Colecção Ambiente 1 – Água; Legislação, Contencioso contra-ordenacional, Jurisprudência” Porto Editora, 3ª Edição, Porto - Portugal, **2000**

[14] - Decreto-Lei nº 96/2001, Diário da Republica – I Série A – 5 de Setembro de 2001

[15] – Aygün, A.; Yenisoy-Karakas, S. ; Duman, I. ; “Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties” Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 66, 189-195, **2003**

[16] – Ahmedna, M.; Marshall, W. E.; Rao, R. M.; “Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties” Bioresource Technology, Vol. 71, 113-123, **2000**

[17] - Melin, E.S.; Puhakka, J. A.; Fergunson, J. F. ; ”Enrichment and operation strategies for polychlorophenol degrading microbial cultures in na aerobic fluidized-bed reactor” Water Environmental Reasearch, 70 ,2, 171-180, **1998**

[18] – Metcalf & Eddy; “Wastewater Engineering – Treatment and reuse” McGraw-Hill - International Edition, 4th edition, US, **2004**

[19] – Eckenfelder Jr., W. Wesley; “Industrial Water Pollution Control” McGraw-Hill - International Edition, 3th edition, Singapore, **2000**

[20] - Higarashi , M. M.; Moreira J.C.; Oliveira, A. S.; Vierira Ferreira, L.F.; “ A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente, Química, 79, 16-20, **2000**

[21] – Pandiyan, T.; Rivas, O. Martínez; Martínez, J. Orozco; Amezcua, G. Burillo; Martínez-Carrillo, M. A.; “Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 146, 149-155, **2002**

[22] – Benitez, F. Javier; Acero, Juan L.; Real, Francisco J.; García, Juan; “Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol” *Chemosphere*, Vol. 51, 651-662, **2003**

[23] – Engwall, Margaret A.; Pignatello, Joseph J.; Grasso, Domenico; “Degradation and Detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-fenton reaction” *Water Research*, Vol. 33, No.5, 1151-1158, **1999**

[24] – Oturan, Mehmet A.; Oturan, Nihal; Lahitte, Claude; Trevin, Stéphane; “Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton’s reagent – Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol” *Journal of electroanalytical Chemistry*, Vol. 507, 96-102, **2001**

[25] – Cañizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M. A.; Sáez, C.; “Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes” *Water Research*, in press, **2005**

[26] - Polcaro, A. M.; Palmas, S.; “Electrochemical Oxidation of Chlorophenols” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, 1791-1798, **1997**.

[27] – Derylo-Marczewska, Anna; Goworek, Jacek; Swiatkowski, Andrzej; Buczek, Bronislaw; “Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions” *Carbon*, Vol. 42, 301-306, **2004**

[28] – Nevskaia, Daniela M.; Castillejos-Lopez, Eva; Guerrero-Ruiz, Antonio; Muñoz, Vicenta; “Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water” *Carbon*, Vol. 42, 653-665, **2004**

[29] – Terzyk, Artur P.; “Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption” *Journal of colloid and interface Science*, Vol. 268, 301-329, **2003**

[30] - Al-Asheh, S.; Banat, F.; Al-Omari, R.; Duvnjak Z.; “Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data” *Chemosphere*, Vol. 41, 659-665, **2000**

[31] – Tzeng, Ru-Ling; Wu, Feng-Chin; Juang, Ruey-Shin; “Liquid’phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons” *Carbon*, Vol. 41, 487-495, **2003**

[32] – Bansode, R. R.; Losso, J. N.; Marsshall, W. E.; Rao, R. M. ; Portier, R. J.; “Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons” *Bioresource Technology*, Vol. 90, 175-184, **2003**

[33] - Rivera-Utrilla, J.; Ferro-García, M. A.; Bautistas-Toledo, I.; Sánchez-Jiménez, C.; Salvador, F.; Merchán, M. D.; “Regeneration of ortho-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature” *Water Research*, Vol. 37, 1905-1911, **2003**

[34] - Garcia-Mendieta, A.; Solache-Ríos, M.; Olguín, M. T.; “Comparison of Phenol and 4-Chlorophenol adsorption in activated carbon with different physical properties” *Separation Science and Technology*, Vol. 38, No. 11, 2565-2578, **2003**

[35] – Koumanova, B.; Peeva, P.; Allen, SJ; “Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 78, 582-587, **2003**

[36] – Mollah, Abdul H.; Robinson, Campbell W.; “Pentachlorophenol adsorption and desorption Characteristics of granular activated carbon – I. Isotherms” *Water Resource*, Vol. 30, No. 12, 2901-2906, **1996**

[37] – Jung, Min-Woo; Ahn, Kyu-Hong; Lee, Yonghun; Kim, Ki-Pal; Rhee, Jae-Seong; Park, Jung Tae; Paeng, Ki-Jung; “Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)” *Microchemical Journal*, Vol. 70, 123-131, **2001**

[38] – Batabyal, D.; Sahu, A.; Chaudhuri, S. K.; “Kinetics and mechanism of removal of 2,4-dimethyl-phenol from aqueous solutions with coal fly ash” *Separations Techonology*, Vol. 5, 179-186, **1995**

[39] –Ahmedna, Mohamed; Marshall, Wayne E. ; Husseiny, Abdo A. ; Rao, Ramu M. ; Goktepe, Ipek; “The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals” *Water Research*, Vol. 38, 1062-1068, **2004**

[40] – Hasar, Halil; “Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk” *Journal of Hazardous Materials*, B97, 49-57, **2003**

[41] - Daifullah, A. A. M.; Girgis, B. S.; Gad, H. M. H.; “Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans” *Materials Letters*, Vol. 57, 1723-1731, **2003**

[42] – Hayashi, Jun'ichi; Horikawa, Toshihide; Takeda, Isao; Muroyama, Katsuhiko; Ani, Farid Nasir; “Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 ” *Carbon*, Vol. 40, 2381-2386, **2002**

[43] - Brás, Isabel; Lemos, Luis Teixeira; Alves, Arminda; Pereira, M. Fernando R; “Application of pine bark as a sorbent for organic pollutants in effluents” *Management of Environmental Quality – An International Journal*, Vol. 15, No. 5, **2004**

[44] - Brás, Isabel; Lemos, Luis Teixeira; Alves, Arminda; Pereira, M. Fernando R; “Sorption of pentachlorophenol on pine bark” *Chemosphere* – article in press, **2005**

[45] - I. Brás; N. Ratola; A. Alves, “Uncertainty in the Quantification of Pentachlorophenol in Aqueous Samples by SPME-GC-MS” – Submitted for publication in *Environmental Science and Pollution Research*, August **2004**

[46] - I. Brás; Santos, L.; A. Alves, “Organochlorine Pesticides Removal by pinus Bark sorption” *Environmental Science Technology*, Vol. 33, 631-634, **1999**

[47] – Ratola, Nuno; Botelho, Cidália; Alves, Arminda; “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*, Vol. 78, 347-351, **2003**

[48] – Dakiky, M.; Khamis, M.; Manassra, A.; Mer'eb, M.; “Selective adsorption of chromium (IV) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents” *Advances in Environmental Research*, Vol. 6, 533-540, **2002**

[49] – Woolard, C. D.; Strong, J.; Erasmus, C. R.; “Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams” *Applied Geochemistry*, Vol. 17, 1159-1164, **2002**

[50] - Kao, Ping-Chung; Tzeng, Jau-Hwan; Huang, Tsz-Ling; "Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash" *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 76, 237-249, **2000**

[51] – Calace, N.; Nardi, E.; Petronio, B. M.; Pietroletti, M.; "Adsorption of phenols by papermill sludges" *Environmental Pollution*, Vol. 118, 315-319, **2002**

[52] – Pan, Shih-Cheng; Lin, Chin-Chi; Tseng, Dyi-Hwa; "Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater" *Resources Conservation & Recycling*, Vol. 39, 79-90, **2003**

[53] – Iniesta, Estefanía; Sánchez, Francisca; Garcia, Ângela N.; Marcilla, António; "Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58-59, 967-981, **2001**

[54] – Iniesta, Estefanía; Sánchez, Francisca; Garcia, Ângela N.; Marcilla, António; "Yields and CO₂ reactivity of chars from almond shells obtained by two heating step carbonisation process, Effect of different chemical pre-treatments and ash content" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58-59, 983-994, **2001**

[55] –Toles, C. A.; Marshall, M. E.; Johns, M. M.; "Granular Activated Carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds" *Carbon*, Vol. 35, 1407-1414, **1997**

[56] – Ugurlu, A.; Salman, B.; "Phosphorus removal by fly ash" *Environment International*, Vol. 24, 911-918, **1998**

[57] – Domingues, V.; Alves, A.; Cabral, M.; Delerue-Matos, C.; "Sorption behaviour of bifenthrin on cork" *Journal of Chromatography A*, Vol. 1069, 127-132, **2005**

[58] <http://enetural.shoppinig.sapo.pt>

[59] <http://www.medicina21.com>

[60] http://www.bionatus.com.br/produtos/rel_tecnico/lipofim.htm#quitosano

[61] <http://www.psrc.usm.edu/macrog/natupoly.htm>

[62] <http://dalwoo.com/chitosan>

- [63] – Dodane, Valérie; Vilivalam, Vinod D.; “Pharmaceutical application of chitosan”, PSTT, 1, No. 6, 246-253, **1998**
- [64] – Aksu, Zümriye; Yener, Jülide; “A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents” Waste Management, Vol. 21, 695-702, **2001**
- [65] - [Instituto Nacional de Estatística] - www.ine.pt
- [66] – Sawyer, Clair N.; McCarty, Perry L.; Parkin, Gene F.; “Chemistry for Environmental Engineering and Science” McGraw-Hill - International Edition, 5th edition, US, **2003**
- [67] – Wankat, Phillip C.; “Rate-Controlled Separations” Blackie Academic & Professional – Chapman & Hall, UK, **1994**
- [68] - Gembicki, Stanley A. ; Rekoske, James ; Oroskar, Anil ; Johnson, James ; “Adsorption – Liquid Separation” Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **2002**
- [69] - Mann, Theo; AG, Bayer; Wegmann Uwe ; Weisbrodt, Walter; “WasteWater” Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2000**
- [70] - Eckenfelder Jr., W. Wesley; Eckenfelder Inc.; “Water-Pollution” Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **2000**
- [71] – Hong, P. K. Andrew ; Zeng, Yu; “Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates” Water Research, Vol. 36, 4243-4254, **2002**
- [72] – Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Nieman, Timothy A.; “Principles of Instrumental Analysis” Saunders College Publishing, 5th edition, USA, **1998**
- [73] – Christian, Gary D.; “Analytical Chemistry” John Wiley & Sons, Inc, 5th edition, USA, **1994**
- [74] – Jeffery, G. H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R. C.; “Vogel – Análise Química Quantitativa” LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5ª Edição, Rio de Janeiro, **1992**

[75] – Sarrión, 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*, Vol. 947, 155-165, **2002**

[76] - http://amarillo.tamu.edu/programs/plantpath/karnal_bunt/spme.gi

[77] - 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*, Vol. 975, 267-274, **2002**

[78] – Moreira, José; Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente – “Degradação de Clorofenóis em Efluentes” – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, **2003**

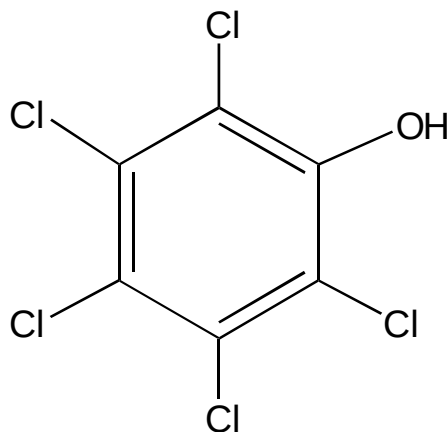
[79] – Santos, Lúcia; “Técnicas de extracção – Documentação de Apoio às Aulas de Química Aplicada”, DEQ-FEUP, **2001**

[80] – Ribeiro, António; Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente – “Poluentes Orgânicos Prioritários em Lixiviados de Aterros Sanitários” – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, **2001**

[81] - Demirbas, Ayhan; “Fuel Characteristics of Olive Husk and Walnut, Hazelnut, Sunflower and almond shells” *Energy Sources*, Vol. 24, 215-221, **2002**

[82] – Miller, J. N.; Miller, J. C.; “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry” Prentice Hall, 4^a ed., **2000**

6. ANEXOS



Anexo A – Determinação da Recta de Calibração do PCP

Anexo B – Cromatogramas

Anexo C – Adsorção em *Batch* – Determinação do Tempo Ótimo de Equilíbrio

Anexo D – Adsorção em *Batch* – Determinação das Isotérmicas de Adsorção

Anexo E – Dessorção em *Batch* – Determinação das Isotérmicas de Dessorção

Anexo F – Adsorção em Contínuo

ANEXO A – Determinação da Recta de Calibração do PCP

Tabela A1: Resultados das Áreas dos picos obtidas para os vários padrões.

Padrão	[PCP] (µg/L)		A_{PCP} (µV.s)		$\bar{A}_{PCP}$ (µV.s)	$s_{A_{PCP}}$ (µV.s)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)
1	1,003	10835881,00	30575896,50	10299515,50	17237097,67	11554851,26	67,03
2	2,006	23915790,00	31062841,00	19519058,50	24832563,17	5826240,93	23,46
3	5,016	38646563,50	40350298,50	40363996,50	39786952,83	987629,88	2,48
4	10,032	71537355,50	69782609,00	69237145,00	70185703,17	1201917,54	1,71
5	15,048	84901341,50	80320883,75	99839222,75	88353816,00	10206913,07	11,55
6	20,064	110871634,00	121716607,50	116642914,00	116410385,17	5426224,73	4,66
7	25,080	145180107,75	133700900,50	146822291,25	141901099,83	7148891,07	5,04

[PCP] – Concentração do PCP

A_{PCP} - Área do pico do PCP

$\bar{A}_{PCP}$ - Área média do pico do PCP

$s_{A_{PCP}}$ - Desvio padrão das áreas dos picos

$CV_{A_{PCP}}$ - Coeficiente de Variação

Foi feito um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados aos resultados obtidos, para obter a curva de calibração (Figura 53), segundo o modelo da equação 8 (Miller and Miller [18]).

$$y = b \times x + a \quad (\text{eq. 8})$$

y - área do pico

x - concentração do PCP

b - declive

a - ordenada na origem

$$b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (eq. A_1)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (eq. A_2)$$

$\bar{x}$ - Média das concentrações do PCP

$\bar{y}$ - Média das áreas dos picos do PCP

Foram ainda calculados vários desvios, as incertezas, os intervalos de confiança e o limite de detecção.

$$s_{\frac{y}{x}} = \left[\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (eq. A_3)$$

$s_{\frac{y}{x}}$ - Parâmetro estatístico

$\hat{y}$ - área calculada pela recta de calibração, considerando o x_i

n - Número de padrões usados para a recta de calibração

$$s_b = \frac{s_{\frac{y}{x}}}{\left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (eq. A_4)$$

s_b - Desvio padrão associado ao declive

$$s_a = s_{\frac{y}{x}} \left[\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (eq. A_5)$$

s_a - Desvio padrão associado à ordenada na origem

$$IC(b) = t.s_b \quad (eq. A_6)$$

$IC(b)$ - Intervalo de confiança de b

t - Valor da distribuição de t de student (95 %) para n-2

$$IC(a) = t.s_a \quad (eq. A_7)$$

$IC(a)$ - Intervalo de confiança de a

$$LD = a + 3.s_a \quad (eq. A_8)$$

LD - Limite de detecção

O valor do Limite de Detecção obtido pela equação A_8 , refere-se a áreas, sendo necessário aplicar a recta de calibração obtida (eq. 8) para o transformar em concentrações.

Tabela A2: Resultados do tratamento estatístico à recta de calibração do PCP.

b	5096097,70
a	14277144,52
$s_{\frac{y}{x}}$	2626535,33
s_b	115836,65
s_a	1631638,84
$IC(b)$	233990,033
$IC(a)$	3295910,458
$\frac{s_b}{b}$ (%)	2,27
LD (µg/L)	0,96

ANEXO B – Cromatogramas

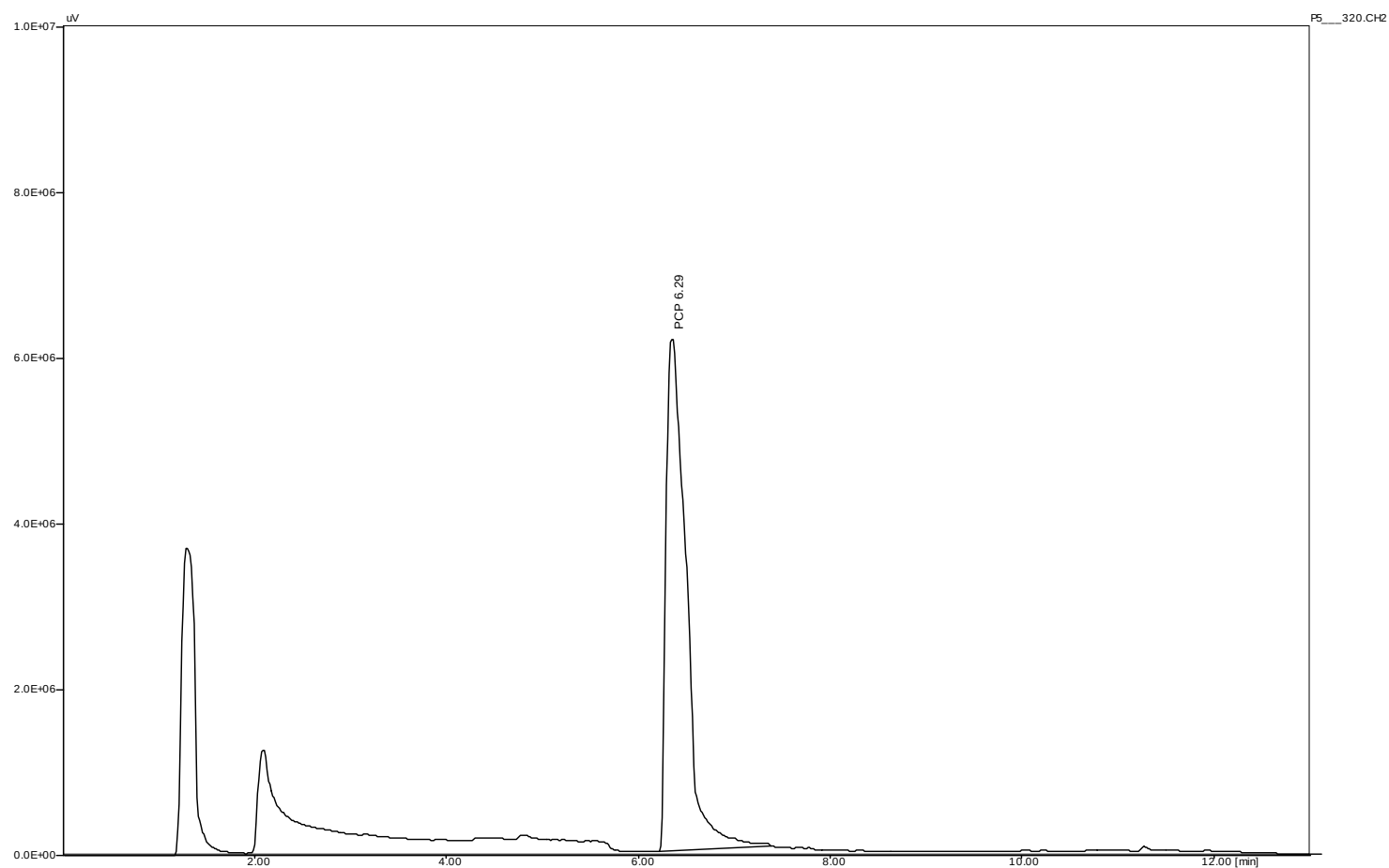


Figura B1: Cromatograma para o padrão de PCP de 15,048 µg/L, obtido por SPME-GC/ECD.

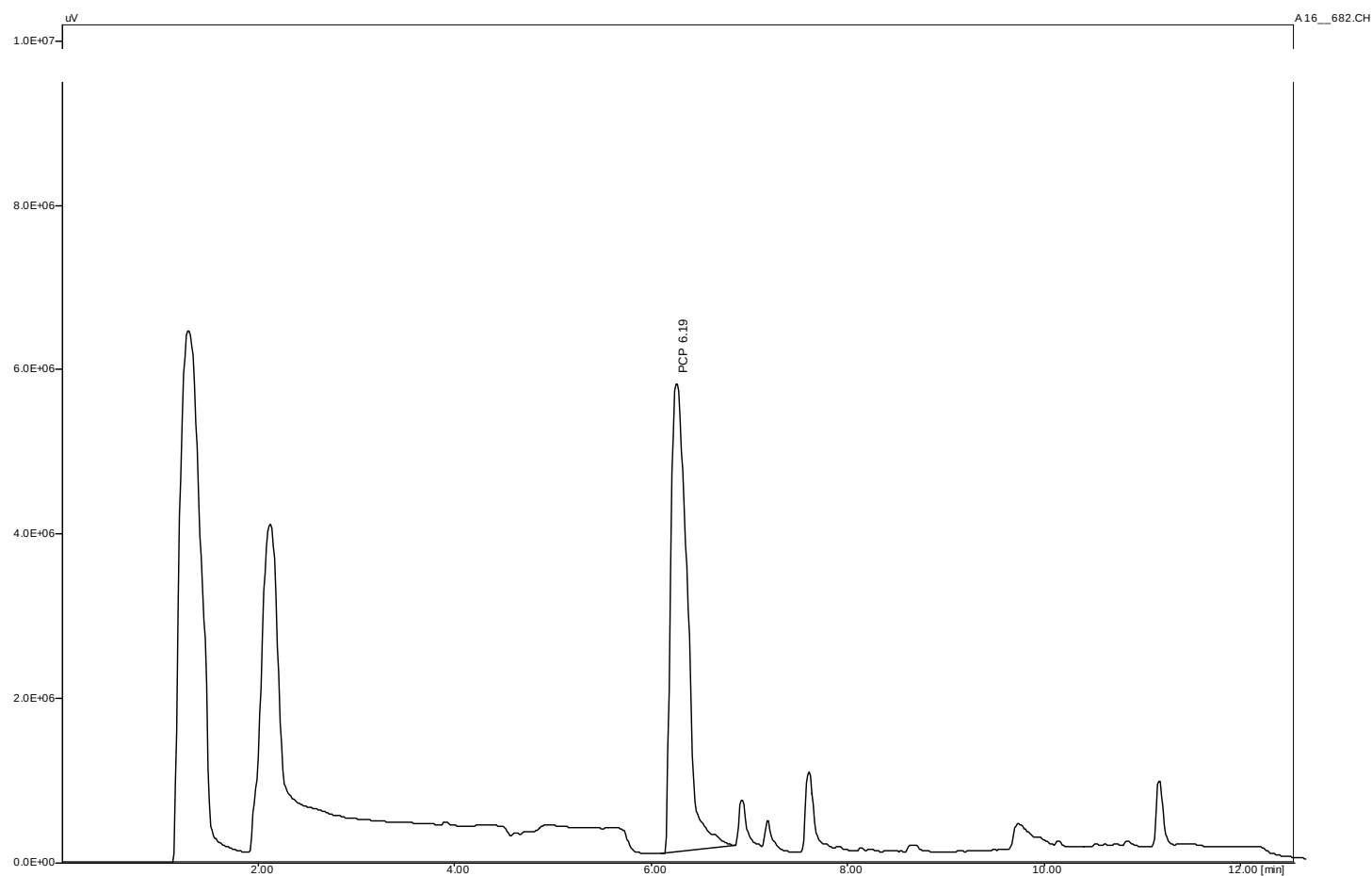


Figura B2: Cromatograma obtido para uma amostra do ensaio de adsorção em *batch* contendo PCP, obtido por SPME-GC/ECD. Ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm .

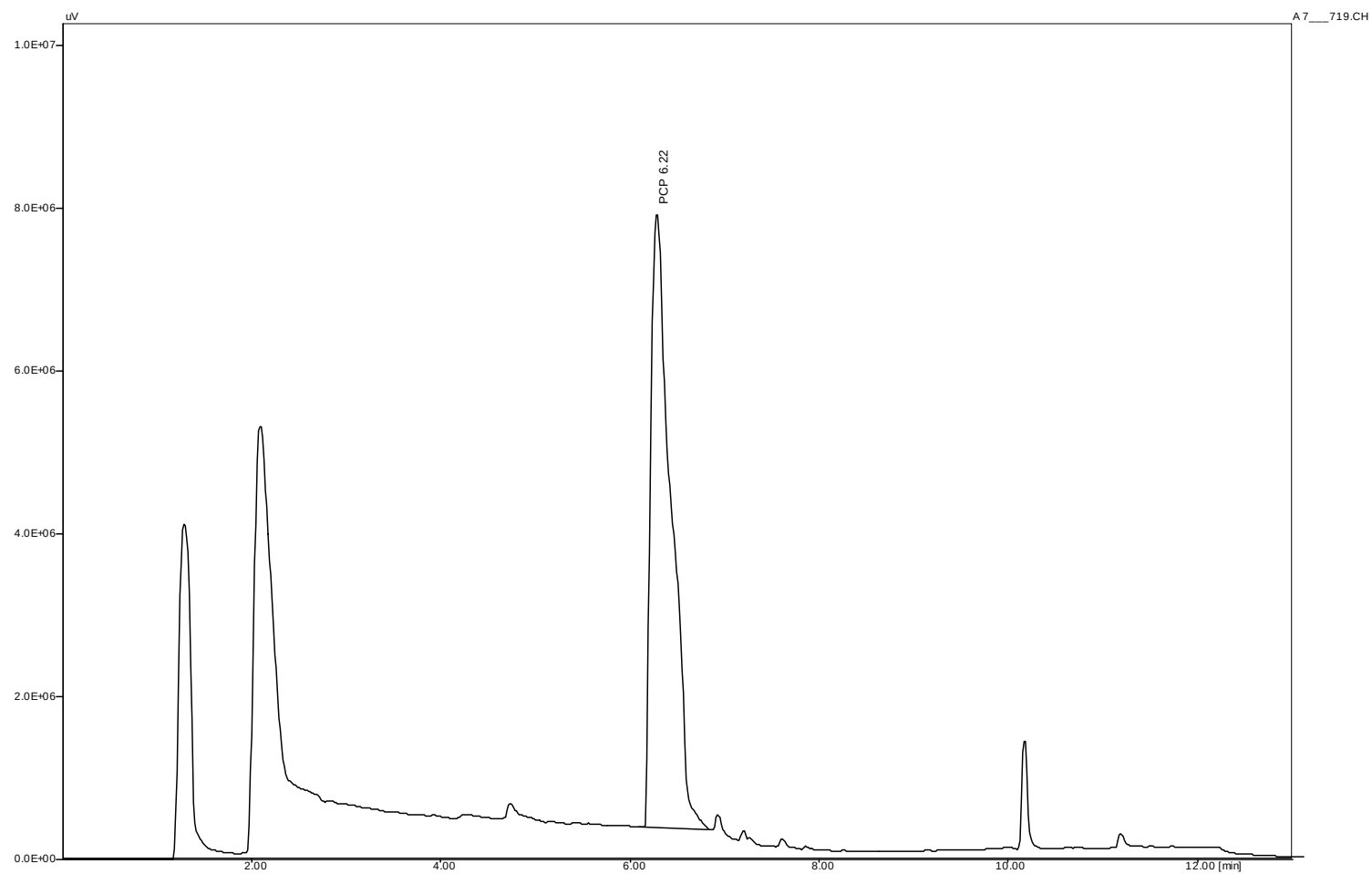


Figura B3: Cromatograma obtido para uma amostra do ensaio de adsorção em *batch* contendo PCP, obtido por SPME-GC/ECD. Ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm .

ANEXO C – Adsorção em *Batch* – Determinação do Tempo Ótimo de Equilíbrio

Tabela C1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 µm.

Amostra / Tempo (min)		A_{PCP} (μ V.s)	$\bar{A}_{PCP}$ (μ V.s)	$S_{A_{PCP}}$ (μ V.s)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] (μ g/L)	Factor de diluição	[PCP] _{final} (μ g/L)	
1 / 15	24422865,00	29319223,50	38522171,50	30754753,33	7158433,51	23,28	4,721	65,79	310,605
2 /15	31868914,75	34671581,75	44465304,75	37001933,75	6613634,82	17,87	5,680	65,79	373,698
3 / 30	40164923,75	43969199,00	48822327,00	44318816,58	4339277,83	9,79	5,789	25	144,723
4 / 30	34639392,00	55343688,00	43951815,75	44644965,25	10369537,62	23,23	5,832	25	145,788
5 / 60	103592862,00	74259943,75	91785460,50	89879422,08	14759056,88	16,42	11,740	6,25	73,375
6 / 60	79063660,25	105090744,50	78720055,50	87624820,08	15126909,89	17,26	11,446	6,25	71,535
7 / 240	93464180,75	110806721,25	100919356,25	101730086,08	8699648,84	8,55	11,656	5	58,281
8 / 240	82414336,50	91543331,25	70336512,50	81431393,42	10637524,30	13,06	9,330	5	46,652
9 / 480	81640668,25	82933177,50	78788168,00	81120671,25	2120866,24	2,61	10,351	5	51,754
10 / 480	67639070,50	77423465,75	69542205,25	71534913,83	5187654,89	7,25	9,128	5	45,639
11 / 1440	77203258,50	75910650,75	73694418,50	75602775,92	1774564,66	2,35	9,647	5	48,234

Tabela C1 (Cont.): Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 µm.

Amostra / Tempo (min)		A_{PCP} (μ V.s)		$\bar{A}_{PCP}$ (μ V.s)	$S_{A_{PCP}}$ (μ V.s)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] (μ g/L)	Factor de diluição	[PCP] _{final} (μ g/L)
12 / 1440	67151524,00	72125216,50	66824868,75	68700536,42	2970353,71	4,32	8,766	5	43,830
13 / 2880	47533014,00	58144178,75	44022977,50	49900056,75	7352159,53	14,73	6,892	5	34,460
14 / 2880	89613366,50	64381155,00	73107019,00	75700513,50	12814475,59	16,93	10,456	5	52,278
15 / 4320	55492155,50	73653669,25	64509971,25	64551932,00	9080829,58	14,07	8,916	5	44,579
16 / 4320	56424289,50	59707743,25	59687221,25	58606418,00	1889806,57	3,22	8,095	5	40,473

Tabela C2: Valores médios para a concentração e para a remoção do PCP ao longo do tempo. Ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm .

Tempo (min)	Concentração média ($\mu\text{g/L}$)	Remoção média de PCP (%)
0	1000,00	0,00
15	342,15	65,78
30	145,26	85,47
60	72,45	92,75
240	52,47	94,75
480	48,70	95,13
1440	46,03	95,40
2880	43,37	95,66
4320	42,53	95,75

Tabela C3: Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 µm.

Amostra / Tempo (min)		A_{PCP} (μ V.s)	$\bar{A}_{PCP}$ (μ V.s)		$s_{A_{PCP}}$ (μ V.s)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] (μ g/L)	Factor de diluição	[PCP] _{final} (μ g/L)
1 / 15	50688387,50	57135822,00	64005358,00	57276522,50	6659600,09	11,63	9,421	65,79	619,816
2 / 15	49967679,50	49400684,25	62353305,00	53907222,92	7320013,51	13,58	8,867	65,79	583,355
3 / 30	64465046,25	66811087,50	81652558,50	70976230,75	9320083,59	13,13	11,675	40	466,981
4 / 30	80431503,50	82772882,00	76082515,00	79762300,17	3395015,09	4,26	13,120	40	524,788
5 / 60	87650397,75	95485456,50	76168728,75	86434861,00	9715561,74	11,24	13,034	33,333	434,480
6 / 60	73813223,50	67266961,00	87503738,75	76194641,08	10326429,96	13,55	11,490	33,333	383,006
7 / 240	96991857,50	118520459,25	107557990,50	107690102,42	10764908,89	10,00	16,240	26,6	431,976
8 / 240	74579976,00	83672670,50	95267017,00	84506554,50	10368699,93	12,27	12,744	26,6	338,980
9 / 480	105066431,50	109082536,50	88980132,50	101043033,50	10638019,56	10,53	15,237	26,6	405,313
10 / 480	96567583,00	81309818,25	101773092,25	93216831,17	10635179,79	11,41	14,253	26,6	379,134
11 / 1440	87301264,50	94639001,00	98516161,50	93485475,67	5695739,13	6,09	14,294	26,6	380,226
12 / 1440	92968709,00	96414467,25	104807839,00	98063671,75	6089429,89	6,21	14,994	26,6	398,847
13 / 2880	78479580,50	80632002,00	73724436,50	77612006,33	3534562,06	4,55	11,867	26,6	315,665
14 / 2880	83451195,50	101693735,00	82846933,00	89330621,17	10711032,68	11,99	13,659	26,6	363,328
15 / 4320	60629369,00	62643782,00	74653805,25	65975652,08	7582692,25	11,49	10,600	26,6	281,965
16 / 4320	101330761,75	86119246,75	106655614,50	98035207,67	10657443,77	10,87	15,751	26,6	418,981

Tabela C4: Valores médios para a concentração e para a remoção do PCP ao longo do tempo. Ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 μm .

Tempo (min)	Concentração média ($\mu\text{g/L}$)	Remoção média de PCP (%)
0	1000	0,00
15	601,59	39,84
30	495,88	50,41
60	408,74	59,13
240	385,48	61,45
480	392,2231	60,78
1440	389,5365	61,05
2880	339,4964	66,05
4320	350,473	64,95

Tabela C5: Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 274,75 µm.

Amostra / Tempo (min)		A_{PCP} (µV.s)		$\bar{A}_{PCP}$ (µV.s)	$S_{A_{PCP}}$ (µV.s)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] (µg/L)	Factor de diluição	[PCP] _{final} (µg/L)
1 / 15	53136917,50	64767807,75	50665409,75	56190045,00	7530643,93	13,40	4,877	66,67	325,158
2 / 15	52896090,00	63042681,00	38420510,75	51453093,92	12374348,27	24,05	4,466	66,67	297,747
3 / 30	51983359,50	59386906,50	73809145,25	61726470,42	11099387,39	17,98	5,358	19,23	103,028
4 / 30	48660538,50	63252582,00	63952657,25	58621925,92	8633913,12	14,73	5,088	19,23	97,846
5 / 60	116679609,00	131874294,50	126383559,25	124979154,25	7694080,97	6,16	13,740	6,25	85,875
6 / 60	165215143,00	129496247,00	124490725,00	139734038,33	22208755,79	15,89	15,362	6,25	96,013
7 / 240	118019388,50	108380391,50	121866820,75	116088866,92	6947382,86	5,98	12,763	6,25	79,766
8 / 240	122168962,50	127592456,50	132936532,00	127565983,67	5383833,56	4,22	14,024	6,25	87,652
9 / 480	107615028,25	105324802,00	107761762,00	106900530,75	1366591,94	1,28	12,313	6,25	76,957
10 / 480	91468617,00	104580779,75	88306427,00	94785274,58	8629241,13	9,10	10,918	6,25	68,236
11 / 1440	78781710,50	94413603,50	82415970,00	85203761,33	8180333,43	9,60	9,814	6,25	61,338
12 / 1440	86667856,75	92657975,75	109616757,00	96314196,50	11903317,53	12,36	9,957	6,25	62,228
13 / 2880	61895108,50	100147246,25	84566745,75	82203033,50	19235302,50	23,40	8,498	6,25	53,111
14 / 2880	82028791,25	106188450,50	91442159,75	93219800,50	12177532,13	13,06	9,637	6,25	60,229
15 / 4320	109847561,25	85261712,25	104554572,50	99887948,67	12940209,67	12,95	10,326	6,25	64,537
16 / 4320	83790105,50	89920414,25	105068038,50	92926186,08	10952789,89	11,79	9,574	6,25	59,837

Tabela C6: Valores médios para a concentração e para a remoção do PCP ao longo do tempo. Ensaio em *batch*, com [PCP] = 1 mg/L, R = 1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 274,75 µm.

Tempo (min)	Concentração média (µg/L)	Remoção média de PCP (%)
0,00	0,00	0
15,00	311,45	68,85
30,00	100,44	89,96
60,00	90,94	90,91
240,00	83,71	91,63
480,00	72,60	92,74
1440,00	61,78	93,82
2880,00	56,67	94,33
4320,00	62,19	93,78

ANEXO D – Adsorção em *Batch* – Determinação das Isotérmicas de Adsorção

Tabela D1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch*, com [PCP] = 0,1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 µm.

Amostra		A_{PCP} (µV.s)	$\bar{A}_{PCP}$ (µV.s)	$s_{A_{PCP}}$ (µV.s)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] (µg/L)	Factor de diluição	[PCP] _{final} (µg/L)	
1	102360398,50	79926106,50	68173041,75	83486515,58	17369548,79	20,81	11,643	6,25	72,768
2	78875001,25	92510655,00	76080476,00	82488710,75	8791010,62	10,66	11,504	6,25	71,898
3	71258186,50	79453450,50	81329943,50	77347193,50	5356053,69	6,92	10,787	5	53,933
4	73478534,50	86531760,50	79954064,75	79988119,92	6526679,64	8,16	10,413	5	52,064
5	56373595,50	67344817,00	68256002,25	63991471,58	6612986,59	10,33	8,330	5	41,652
6	64351076,50	66214802,75	68765329,00	66443736,08	2216013,12	3,34	8,650	5	43,248
7	61462428,00	65021050,50	71246645,00	65910041,17	4952318,03	7,51	8,580	2,5	21,450
8	58580020,00	52475350,50	67328575,00	59461315,17	7465727,05	12,56	8,639	2,5	21,597
9	44623316,50	63098946,50	58520716,00	55414326,33	9621562,69	17,36	8,051	1	8,051
10	58019084,75	61039995,00	64313417,00	61124165,58	3148010,19	5,15	8,880	1	8,880
11	46416955,25	47514133,50	50433093,50	48121394,08	2075792,78	4,31	6,991	1	6,991

Tabela D1 (cont.): Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch*, com [PCP] = 0,1 mg/L, R = 0,1 mg PCP/ g de casca de amêndoa e com um diâmetro médio das cascas de 81,46 µm.

Amostra		A_{PCP} (µV.s)	$\bar{A}_{PCP}$ (µV.s)	$S_{A_{PCP}}$ (µV.s)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] (µg/L)	Factor de diluição	[PCP] _{final} (µg/L)
12	36083508,50	42378472,50	54327280,00	44263087,00	9266748,54	20,94	6,280	6,280
13	49860787,50	48459153,75	49607362,50	49309101,25	746903,02	1,51	6,996	6,996
14	40616023,50	55787741,50	54411091,00	50271618,67	8390272,95	16,69	7,133	7,133
15	44633683,50	57725617,00	53633972,75	51997757,75	6697580,19	12,88	7,378	7,378
16	50521671,00	50148197,75	54098077,00	51589315,25	2180661,53	4,23	7,320	7,320

Tabela D2: Massa de casca usada para cada amostra e respectiva razão entre a quantidade de PCP e a quantidade de casca em solução.

Amostra	Massa de casca	R
	(g)	(mg PCP/g casca)
1	0,01000	1,0000
2	0,01006	0,9940
3	0,04000	0,2500
4	0,04007	0,2496
5	0,10000	0,1000
6	0,10009	0,0999
7	0,20006	0,0500
8	0,20009	0,0500
9	1,00007	0,0100
10	1,00004	0,0100
11	2,00003	0,0050
12	2,00007	0,0050
13	4,00015	0,0025
14	4,00026	0,0025
15	10,00070	0,0010
16	10,00078	0,0010

Tabela D3: Valores médios para as eficiências, concentração final de PCP em solução, quantidade de PCP adsorvida e quantidade de casca na amostra.

Amostra	R _{médio} (mg PCP/g casca)	[PCP] _{final} (µg/L)	Remoção de PCP (%)	m _{casca} (g)	PCP _{ads} (µg/g)	casca (g/L)
1 e 2	0,9970	72,33	27,67	0,01003	275,835	0,1003
3 e 4	0,2498	53,00	47,00	0,04004	117,399	0,4004
5 e 6	0,1000	42,45	57,55	0,10005	57,525	1,0005
7 e 8	0,0500	21,52	78,48	0,20008	39,223	2,0008
9 e 10	0,0100	8,47	91,53	1,00006	9,153	10,0006
11 e 12	0,0050	6,64	93,36	2,00005	4,668	20,00050
13 e 14	0,0025	7,06	92,94	4,00021	2,323	40,0021
15 e 16	0,0010	7,35	92,65	10,00074	0,926	100,0074

ANEXO E – Dessorção em *Batch* – Determinação das Isotérmicas de Dessorção

Tabela E1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch* de dessorção.

Amostra		A_{PCP} ($\mu\text{V.s}$)	$\bar{A}_{PCP}$ ($\mu\text{V.s}$)	$s_{A_{PCP}}$ ($\mu\text{V.s}$)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] ($\mu\text{g/L}$)	Factor de diluição	[PCP] _{final} ($\mu\text{g/L}$)	
1	92737706,25	121051258,50	106720689,00	106836551,25	14157131,71	13,25	16,9554	1	16,955
2	70737298,25	88422336,00	80712838,00	79957490,75	8866682,14	11,09	12,689	1	12,689
3	63393976,00	87801120,00	77732710,79	76309268,93	12265676,08	16,07	12,110	2,5	30,276
4	57069743,00	68280711,75	71273245,75	65541233,50	7487551,56	11,42	10,401	2,5	26,004
5	62268018,50	86363936,25	88631365,50	79087773,42	14610387,59	18,47	12,551	2,5	31,378
6	56091594,25	66611298,00	63341410,50	62014767,58	5383867,37	8,68	9,646	2,5	24,115
7	36264180,50	36677504,00	36801872,25	36581185,58	281488,96	0,77	5,690	2,5	14,225
8	57111937,75	51277350,00	58308801,00	55566029,58	3762007,42	6,77	8,643	2,5	21,607
9	44459571,25	47819699,50	52666326,00	48315198,92	4125753,95	8,54	7,515	1	7,515
10	43106480,25	48671036,50	65791969,50	52523162,08	11823155,64	22,51	8,170	1	8,170
11	40049456,25	44989672,75	42164261,50	42401130,17	2478611,47	5,85	7,174	1	7,174
12	29217734,00	42327496,75	41222416,00	37589215,58	7270940,71	19,34	6,360	1	6,360
13	33350499,00	38967173,00	41398186,75	37905286,25	4127592,78	10,89	6,413	1	6,413

Tabela E1 (cont.): Resultados dos cromatogramas do ensaio em *batch* de dessorção.

Amostra	A_{PCP} ($\mu V.s$)	$\bar{A}_{PCP}$ ($\mu V.s$)	$S_{A_{PCP}}$ ($\mu V.s$)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] ($\mu g/L$)	Factor de diluição	[PCP] _{final} ($\mu g/L$)
14	33471724,75	32882157,00	30225143,50	32193008,42	1729527,91	5,37	5,447
15	32004260,00	33471262,00	33485559,25	32987027,08	851131,28	2,58	5,581
16	28604597,00	42761176,50	35630309,50	35665361,00	7078354,84	19,85	6,034

Tabela E2: Valores médios para as eficiências, concentração final de PCP em solução, quantidade de PCP adsorvida e quantidade de casca na amostra.

Amostra	R (mg PCP/ g casca)	[PCP] _{sol} após dessorção	Dessorção de PCP (%)	Adsorção efectiva de PCP após dessorção (%)	[PCP] _{casca} ($\mu g/g$)	Quantidade de PCP dessorvido ($\mu g/g$)	massa de casca (g)	casca (g/l)
1 e 2	0,9970	14,822	53,707	12,845	127,992	147,778	0,01003	0,10030
3 e 4	0,2498	28,140	59,984	18,862	47,107	70,288	0,04004	0,40035
5 e 6	0,1000	27,746	48,134	29,804	29,790	27,734	0,10005	1,00045
7 e 8	0,0500	17,92	22,834	60,560	30,269	8,955	0,20008	2,00075
9 e 10	0,0100	7,84	8,569	83,692	8,369	0,784	1,00006	10,00055
11 e 12	0,0050	6,77	7,250	86,597	4,330	0,338	2,00005	20,00050
13 e 14	0,0025	5,93	6,381	87,006	2,175	0,148	4,00021	40,00205
15 e 16	0,0010	5,81	6,268	86,844	0,868	0,058	10,00074	100,00740

ANEXO F – Adsorção em Contínuo

Tabela F1: Resultados dos cromatogramas do ensaio em contínuo; [PCP] = 10 ppm, pH = 2, Q = 4,0 mL/min, massa de casca = 10 g.

Amostra	A_{PCP} ($\mu\text{V.s}$)	$\bar{A}_{PCP}$ ($\mu\text{V.s}$)	$S_{A_{PCP}}$ ($\mu\text{V.s}$)	$CV_{A_{PCP}}$ (%)	[PCP] ($\mu\text{g/L}$)	Factor de diluição	[PCP] _{final} ($\mu\text{g/L}$)
1	54297654,50	48207014,75	45275397,00	49260022,08	4602379,92	9,34	5,797
4	7552644,00	4870230,25	6140733,75	6187869,33	1341827,93	21,68	0,728
12	3714978,00	3303878,25	2493500,50	3170785,58	621519,96	19,60	0,373
20	2740456,50	2701236,50	2293246,50	2578313,17	247652,59	9,61	0,303
30	5515433,50	3164273,50	9072893,00	5917533,33	2974762,06	50,27	0,696
40	27923638,00	9697924,50	17382474,25	18334678,92	9150091,72	49,91	2,611
50	7952502,50	8247346,50	12789163,25	9663004,08	2711344,06	28,06	1,376
57	146815453,50	163935792,50	132244542,25	147665262,75	15862706,81	10,74	21,025
60	125957402,50	127546543,50	172544881,00	142016275,67	26450484,87	18,62	16,060
62	181142869,50	146312998,00	217515933,00	181657266,83	35604254,54	19,60	20,543
64	123095136,75	165171607,75	120641803,00	136302849,17	25031153,15	18,36	16,335
66	154897115,75	182657004,00	176989568,00	171514562,58	14667467,82	8,55	19,396
67	115356584,00	91894632,50	87829920,00	98360378,83	14858792,50	15,11	12,693
68	95107474,75	97650302,25	95899877,00	96219218,00	1301144,47	1,35	10,881
74	46773977,00	62430730,50	76375617,75	61860108,42	14809067,86	23,94	7,983
80	47615203,00	45788492,25	67337814,50	53580503,25	11949139,20	22,30	7,726

Tabela F2: Valores da concentração à saída da coluna e da remoção do PCP para diferentes tempos.

Amostra	Tempo (horas)	Remoção de PCP (%)	[PCP]_{final} (µg/L)
1	0,0	99,942	5,797
4	1,5	99,993	0,728
12	5,5	99,996	0,373
20	9,5	99,997	0,303
30	14,5	99,993	0,696
40	19,5	99,974	2,611
50	24,5	99,914	8,599
57	29,0	98,686	131,407
60	32,0	98,996	100,377
62	33,0	98,716	128,395
64	35,0	95,916	408,371
66	37,0	95,224	477,584
67	38,0	20,671	7932,864
68	39,0	9,323	9067,682
74	42,5	0,218	9978,161
80	47,5	3,419	9658,071

Tabela F3: Resultados dos cromatogramas do ensaio em contínuo; [PCP] = 10 ppm, pH = 2, Q = 3,7 mL/min, massa de casca = 5 g.

Amostra	A_{PCP}		$\bar{A}_{PCP}$		$s_{A_{PCP}}$		$CV_{A_{PCP}}$		[PCP] (µg/L)	Factor de diluição	[PCP] _{final} (µg/L)
		(µV.s)		(µV.s)		(µV.s)		(%)			
1	9197622,50	12557377,00	9921967,00	10558988,83	1768144,56	16,75	1,427	1	1,427		
5	8245433,25	9315643,25	8255944,50	8605673,67	614874,16	7,14	1,163	1	1,163		
10	25556989,50	37720653,50	45890620,50	36389421,17	10231973,03	28,12	4,918	1	4,918		
15	30107497,00	35901264,00	45438200,00	37148987,00	7741138,36	20,84	5,021	1	5,021		
20	62397891,50	99194798,75	88010457,25	83201049,17	18864010,72	22,67	11,245	5	56,225		
25	122523869,00	107819827,50	122046894,00	117463530,17	8355095,88	7,11	15,876	25	396,894		
30	51664511,25	62105373,50	58915938,00	57561940,92	5350502,99	9,30	7,780	250	1944,942		
35	60136753,50	53773479,25	58282582,50	57397605,08	3272644,74	5,70	7,758	333,333	2585,852		
40	56093508,00	48074539,50	44519371,50	49562473,00	5928795,70	11,96	6,699	500	3349,301		
45	68922427,75	57147317,00	73903549,00	66657764,58	8604612,26	12,91	8,458	500	4228,932		
50	80713077,00	92552613,00	79839146,00	84368278,67	7101298,14	8,42	10,705	500	5352,530		
55	85777942,00	89208271,25	94740708,25	89908973,83	4522281,81	5,03	9,813	833,333	8177,737		
60	103305226,00	112031671,00	84928185,50	100088360,83	13835132,73	13,82	10,924	833,333	9103,611		

Tabela F4: Valores da concentração à saída da coluna e da remoção do PCP para diferentes tempos.

Amostra	Tempo (horas)	Remoção (%)	[PCP]_{final} (µg/L)
1	0,0	99,986	1,427
5	2,0	99,988	1,163
10	4,5	99,951	4,918
15	7,0	99,950	5,021
20	9,5	99,438	56,225
25	12,0	96,031	396,894
30	14,5	80,551	1944,942
35	17,0	74,141	2585,852
40	19,5	66,507	3349,301
45	22,0	57,711	4228,932
50	24,5	46,475	5352,530
55	27,0	18,223	8177,737
60	29,5	8,964	9103,611