

RESUMO

A actividade da indústria corticeira em Portugal, gera anualmente grandes quantidades de resíduos. Apesar do esforço de redução e reciclagem existe ainda um enorme potencial de valorização destes materiais, por explorar. O desenvolvimento de estratégias para tratamento de efluentes contaminados têm assumido uma importância crescente no domínio da Química Ambiental. Por outro lado, a investigação da remoção de pesticidas piretróides assume uma importância crucial, dada a dispersão destes compostos no meio ambiente, os níveis de contaminação de solos e efluentes e o seu crescente consumo em aplicações domésticas, industriais, agrícolas, veterinárias e farmacêuticas. O objectivo deste trabalho é avaliar a potencial valorização dos resíduos da indústria corticeira, utilizando-os como adsorventes (alternativos) para remoção de piretróides de efluentes contaminados.

Este trabalho iniciou-se com a caracterização de parâmetros físicos e químicos da cortiça (número de iodo, teor de carbono orgânico, teor de azoto total, energia de superfície, área superficial, teor de humidade e pH de carga nula) que influenciam o processo de adsorção. Demonstrou-se que a área superficial dos granulados de cortiça está inversamente correlacionada com o diâmetro do grânulo, enquanto que o teor de humidade aumenta com o tamanho do grânulo. O valor de energia livre obtida para a cortiça foi de 20,29 mN/m. O teor de azoto obtido foi de 0,38 % (m/m) e o teor de carbono foi de 68 % (m/m).

A fase seguinte deste trabalho foi o desenvolvimento e validação de uma técnica analítica capaz de avaliar o teor de piretróides em águas, nomeadamente bifentrina, fenpropatrina, λ -cialotrina, permetrina, α -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina. Recorreu-se à extracção em fase sólida (SPE), com discos, como pré-tratamento das amostras e à cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura electrónica para concentrações que variaram entre 0,10 $\mu\text{g/L}$ a 5,0 $\mu\text{g/L}$. Os limites de detecção variaram entre $4,7 \times 10^{-2}$ $\mu\text{g/L}$ para a λ -cialotrina e 12×10^{-2} $\mu\text{g/L}$ para a permetrina. De forma a rentabilizar a rotina laboratorial foi também estudada a possibilidade de reutilização dos discos de SPE, considerando-se viável até quatro utilizações.

RESUMO

Uma vez caracterizados os parâmetros físicos e químicos e validado o método analítico para a determinação dos piretróides procedeu-se ao estudo da adsorção dos piretróides à cortiça determinando as isotérmicas de adsorção a 25 °C com granulados de cortiça com diâmetros distintos $1 < d < 2$ mm e $3 < d < 4$ mm, num sistema em monocomponente com bifentrina ou com α -cipermetrina. A eficácia adsorptiva da cortiça nestas condições foi comparada com a do granulado de carvão activado (adsorvente universal) através da realização de um estudo idêntico. Aplicaram-se os modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais. Nos sistemas estudados, verifica-se que a capacidade de adsorção correspondente à formação da monocamada diminui com o aumento da granulometria.

Foram realizados ensaios de dessorção para granulados de cortiça de $1 < d < 2$ mm e $3 < d < 4$ mm que mostraram a possibilidade de reutilização deste material. Foi observada histerese no granulado de cortiça $3 < d < 4$ mm no tempo de equilíbrio estabelecido.

De forma a estudar a capacidade adsorptiva da cortiça numa situação mais complexa determinaram-se também as isotérmicas de adsorção a 25 °C com granulados de cortiça $6 < d < 8$ mm e $3 < d < 4$ mm num sistema multicomponente com sete piretróides em simultâneo: bifentrina, fenpropatrina, λ -cialotrina, permetrina, α -cipermetrina, fenvalerato e deltametrina. Também nestes sistemas verificou-se que a capacidade de adsorção correspondente à formação da monocamada diminui com o aumento da granulometria. Não se verificou diminuição nos níveis de adsorção da bifentrina e da α -cipermetrina comparativamente ao sistema monocomponente o que mostra a ausência de efeito competitivo.

O estudo foi concluído com a realização de ensaios em colunas de leito fixo, sistema utilizado no tratamento de efluentes, usando o granulado de cortiça $1 < d < 2$ mm e uma solução com bifentrina. A eficácia adsorptiva da cortiça em coluna de leito fixo foi comparada com a do granulado de carvão activado através da realização de um estudo idêntico. Pode concluir-se que, para os volumes analisados tanto a pH 4 como a pH 7 o granulado de cortiça é mais eficiente do que o granulado de carvão activado.

A importância deste trabalho reside na clara demonstração do potencial de utilização da cortiça como adsorvente para tratamento de águas contaminadas com pesticidas piretróides. Os resíduos de cortiça apresentam vantagens em relação ao granulado de carvão activado, vulgarmente utilizado na remoção de pesticidas, em termos de eficácia de remoção e de custo constituindo-se uma alternativa que abre perspectivas futuras de elevado interesse económico (valorização deste material) e de significativo impacto ambiental.

ABSTRACT

The Portuguese cork industry produces every year large amounts of residues. Despite the efforts to reduce and recycle those residues, there is still a big potential for valuation of these materials. The development of strategies for the treatment of contaminated effluents has been gaining a growing significance in the field of Environmental Chemistry. The investigation of pyrethroid pesticides removal has acquired a crucial value due to the dispersion of these chemical compounds in the environment, the levels of soils and effluents contamination and their increasing consumption at domestic, industrial, agricultural, veterinarian and pharmaceutical levels. The goal of this work is to evaluate the potential valorisation of cork industry residues, by using them as adsorbents for the removal of pyrethroids in contaminated effluents.

This work begun with the characterization of the cork's physical and chemical parameters (number of iodine, organic carbon content, total nitrogen content, surface energy, surface area, humidity and neutral pH), that influence the process of adsorption. It was demonstrated that the cork's granules' surface area is inversely related to the granule's diameter, while the level of humidity increases with the size of the granule. The cork free energy was 20.29 mN/m, while the carbon and nitrogen contents were respectively 0.38 % (m/m) and 68 % (m/m).

The following phase of this work was the development and validation of an analytical technique able to evaluate the pyrethroids' contents in waters, namely bifenthrin, fenpropathrin, λ -cyalothrin, permethrin, α -cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin. The samples were pre-treated with solid phase extraction (SPE) disks and analysed by gas chromatography with electron capture detector for concentrations between 0.10 $\mu\text{g/L}$ and 5.0 $\mu\text{g/L}$. The limits of detection achieved were $4.7 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$ for λ -cialotrina and $12 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$ for permethrin. In order to make the working routine more efficient it was also studied a possible reutilization of the disks of SPE up to four utilizations.

Once the cork parameters were characterized and the analytical method for pyrethroids determination validated, the studies of pyrethroids adsorption to cork proceeded, determining the isotherms of absorption at 25 °C for cork granules with different diameters $1 < d < 2 \text{ mm}$ and $3 < d < 4 \text{ mm}$, in a monocomponent system with bifenthrin or with α -cypermetrin. The absorption efficiency of cork was further compared to the adsorption

ABSTRACT

efficiency of granulated activated carbon (universal adsorbent) in a similar study. The Langmuir and Freundlich models have been applied to experimental data. In the studied systems, it was verified a reduced capacity of adsorption equivalent to the monolayer formation with the increase of granule size.

The desorption experiments in cork granule of $1 < d < 2$ mm and $3 < d < 4$ mm revealed a possible reutilization of the cork granules. Hysteresis has been shown in cork granule $3 < d < 4$ mm at equilibrium time.

In order to study the cork's absorption capacity in a more complex situation the equilibrium isotherms have also been determined at 25 °C with cork granule of $6 < d < 8$ mm and $3 < d < 4$ mm in a multicomponent systems with seven pyrethroids simultaneous: bifenthrin, fenpropathrin, λ -cyalothrin, permethrin, α -cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin. In these systems it has also been shown that the adsorption capacity equivalent to monolayer formation decreases with the size of the granule. The adsorption of bifenthrin and α -cypermethrin, in multicomponent system was not decreased comparatively to monocomponent system, which shows no competition phenomena.

Finally, adsorption studies with cork granules of $1 < d < 2$ mm and with a bifenthrin solution, were also performed in a fixed bed column, a system that is generally used in the treatment of effluents. The cork's absorption efficiency in a fixed bed column was compared with the granulated activated carbon through a similar study. It can be concluded from the analysed volumes either at pH 4 or with pH 7, that cork granule is more efficient than granulated activated carbon.

The relevance of this work arises from the plain demonstration of the great potential of cork as an absorbent for the treatment of contaminated waters with pyrethroid pesticides. The cork's residues have advantages in comparison to the generally used granulated activated carbon, in terms of efficiency of removal and costs, being an alternative that opens future perspectives of high economic interest (valorisation of this material) and of significant environmental impact.