



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia



IDIT

Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica

Relatório de Estágio

Remoção de Clorofenóis por Adsorção

Isabel Maria Ferreira Martins

66(047.3)
LEQ 2003/MARi

Março de 2004



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia



IDIT

Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica

Relatório de Estágio

Remoção de Clorofenóis por Adsorção

Isabel Maria Ferreira Martins

Março de 2004



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu

prodep III

Mais Educação

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Relatório de Trabalho

Remoção de Cloroformo por Adsorção

CC (047.3) / LEQ 2003 / MAR 2

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	88355
CDU	
Data	20 / 4 / 2004

Relatório de Trabalho

Relatório de Trabalho

Estágio PRODEP III

2003/2004

Realizado por Isabel Maria Ferreira Martins

sob orientação da

Prof. Doutora Lúcia Maria da Silveira Santos

e

Eng.º Hélder Durão

AGRADECIMENTOS

Ao concluir este Estágio, gostaria de agradecer à Dra. Lúcia Santos pelo apoio e disponibilidade mostrada para me orientar para a realização deste trabalho nas melhores condições possíveis.

Ao Eng.º Hélder Durão pela oportunidade concedida e cooperação demonstrada.

Aos meus colegas de trabalho, Hélder Ribeiro e Rodolfo Oliveira, pela relação de amizade, auxílio e aperfeiçoamento demonstrado no decorrer de todo o trabalho.

À Liliana Correia pela relação de amizade, incentivo, apoio e auxílio prestado ao longo de todo este estágio.

Ao Eng.º José Luís Moreira e ao Mestre Nuno Ratola, com quem tive o prazer de aprender e conviver, não posso deixar de manifestar a minha gratidão pelo ensino ou auxílio demonstrados ao longo de todo este estágio.

A todos os colegas de laboratório, com quem tive o imenso prazer de trabalhar, gostaria de apresentar o meu sincero obrigado pela amizade e apoio ao longo de todo este estágio.

RESUMO

Este estágio teve como principal objectivo o estudo da remoção de clorofenóis, nomeadamente o 2,4-Diclorofenol (2,4-DCP) e o Pentaclorofenol (PCP), por adsorção em coluna com diferentes adsorventes.

Os clorofenóis são uma classe de compostos orgânicos semi-voláteis usados como conservantes na indústria da madeira e no tratamento da mesma, como matéria-prima no fabrico de herbicidas, insecticidas, fungicidas, retardadores de chama, diversos solventes e como intermediários na síntese da indústria química. Deste modo, os clorofenóis são considerados poluentes prioritários, tanto pela Agência de Protecção Ambiental dos EUA (US-EPA), como pela União Europeia (UE), devido à sua elevada toxicidade, propriedades mutagénicas e carcinogénicas.

Devido à sua persistência no meio ambiente, mesmo a baixas concentrações, o impacto causado pelos clorofenóis é considerável, surgindo, por isso, a necessidade de promover sistemas que permitam a degradação dos clorofenóis em compostos menos tóxicos ou a sua mineralização total, de modo a compatibilizar as descargas de águas residuais com os requisitos da legislação em vigor.

De entre os diversos métodos de tratamento, foi escolhida a adsorção, uma vez que, sendo um método de remoção, permite obter um efluente isento de CPs, concentrando-os no adsorvente, que deverá, posteriormente, sofrer um tratamento adequado. Esta perspectiva também é ligeiramente visada neste trabalho.

Realizaram-se ensaios numa coluna de leito fixo, com as dimensões 23 cm × 2cm, enchendo-a com 10 g de adsorvente (cinzas de carvão e posteriormente casca de amêndoa). O adsorvente foi lavado com 150 ml de água destilada e de seguida fez-se 3 L de uma solução de clorofenol de concentração conhecida, a um determinado caudal. A percentagem de remoção foi obtida pela análise do 2,4-DCP e do PCP, recorrendo-se à cromatografia gasosa com detecção por captura de electrões (GC-ECD) precedida de micro-extracção em fase sólida (SPME), sendo a incerteza global máxima do método analítico de 36,58 % (a 5,16 µg/l) para o 2,4-DCP e 29,70 % (a 2 µg/l) para o PCP. A validação do método permitiu estabelecer o limite de detecção de 7,284 µg/l para o 2,4-DCP e 1,755 µg/l para o PCP.

Quanto aos ensaios *batch* com casca de amêndoa, os mesmos permitiram determinar o tempo de equilíbrio sendo esse de 8 horas, para uma quantidade de 200 mg de casca de 100 ml de solução PCP 500 µg/l. Esses ensaios permitiram ainda determinar a isotérmica de equilíbrio para as cascas de amêndoas, concluindo-se que as mesmas seguem o modelo de adsorção de Freundlich.

Os resultados experimentais obtidos para a adsorção em coluna permitem afirmar que a adsorção com cinzas de carvão é capaz de remover o 2,4-DCP com uma eficiência

de 99,99 %, para uma solução estudada com concentração 100 mg/l a um caudal de 4,3 ml/min, e com uma eficiência de 99,98 % para uma solução de 10 mg/l de PCP, a um caudal de 3,1 ml/min. Os resultados permitem ainda afirmar que caudais mais baixos são favoráveis à adsorção de 2,4-DCP e PCP com cinzas de carvão.

Tendo em conta os resultados obtidos, e de um modo geral, pode-se afirmar que foram atingidas eficiências de remoção de 2,4-DCP e PCP de modo a cumprir a legislação vigente em Portugal para a descarga de águas residuais. No entanto isso só aconteceu com as cinzas de carvão, enquanto com a casca de amêndoa os resultados estiveram muito aquém do esperado.

Os resultados obtidos nesta experiência são bastante promissores no sentido de se utilizar este sistema em escala industrial com cinzas de carvão. Mostram ainda a possibilidade da utilização da casca de amêndoa como um possível adsorvente, precisando este tema de um estudo mais aprofundado.

ABREVIATURAS

Abreviatura	Designação
BET	Isotérmica de Braunaer, Emmet e Teller
CP	Clorofenol
CPs	Clorofenóis
DCP	Diclorofenol
ECD	Detector de Captura de Electrões
EPA-US	Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos
Eq.	Equação
g	Grama
GAC	Carvão Activado Granular
GC	Cromatografia Gasosa
h	Hora
HPLC	Cromatografia líquida de alta resolução
HRGC	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
L	Litro
LLE	Extracção Líquido-Líquido
m	Metro
min	Minuto
PCP	Pentaclorofenol
POPs	Poluentes Orgânicos Prioritários
ppb	Partes por bilião
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotações por Minuto
SPME	Micro-extracção em Fase Sólida
TCP	Triclorofenol
UE	União Europeia
° C	Graus Celsius

IDIT – INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA^[30]

O IDIT – Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica – é uma associação privada sem fins lucrativos, de utilidade pública, fundada em 1989, que tem por missão a promoção do desenvolvimento e a introdução da inovação tecnológica no tecido empresarial envolvente, e o aconselhamento e a resolução de problemas tecnológicos das empresas, em áreas tecnológicas seleccionadas.



Figura 1 – Instalações do IDIT em Santa Maria da Feira.

Em 1999, realizou-se a fusão por incorporação no IDIT do CCP - Centro de CIM do Porto, uma organização activa em projectos de I&D nacionais e internacionais e em formação avançada, utilizando a sua plataforma CIM. Localizado em Santa Maria da Feira, 30 km a sul do Porto, no centro de uma importante área industrial, rica quer em sectores tradicionais como o calçado, a cortiça, a madeira e a cerâmica, quer em novos sectores como os moldes e os componentes para a indústria automóvel, o IDIT actua num conjunto seleccionado de áreas horizontais, nomeadamente processamento de materiais por laser, robótica, simulação, sistemas integrados de fabrico, informática industrial, acústica e vibrações e tecnologias ambientais.

As actividades do IDIT envolvem quatro unidades operacionais, completamente independentes, e uma unidade de formação destinada a promover seminários ou acções de formação relacionadas com as áreas tecnológicas do IDIT:

- Departamento de Processamento de Materiais
- Departamento de Ambiente e Poluição
- Departamento de Informática Industrial
- Laboratório de Vibrações e Acústica Industrial
- Unidade de Formação

Dado que a realização deste estágio esteve relacionada com o Departamento de Ambiente e Poluição (DAP), em especial no Laboratório de Águas e Efluentes (LAE), será dada uma breve e especial atenção a estas unidades.

1.1. Departamento de Ambiente e Poluição (DAP)

O DAP - Departamento de Ambiente e Poluição - acumulou desde 1988 uma sólida experiência em termos de caracterização e depuração de efluentes industriais e conta já com uma série apreciável de intervenções na indústria.

As actividades do DAP têm como principais objectivos:

- Contribuir no plano técnico-científico para a resolução dos problemas de poluição associados às indústrias transformadoras.
- Contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia nacional própria de tratamentos de efluentes líquidos industriais.
- Contribuir para a endogeneização e desenvolvimento de processos tecnológicos limpos (menos poluentes).
- Contribuir para o aproveitamento económico de resíduos industriais.
- Realizar acções de formação tendo em vista a preparação de técnicos para controlo da poluição industrial.

O DAP encontra-se dividido em duas unidades: Laboratório de Águas e Efluentes (LAE) e Centro de Estudos e Diagnósticos (CED).

1.1.1. Laboratório de Águas e Efluentes (LAE)

O LAE é a unidade que assume a coordenação da actividade dos analistas do laboratório e ainda a implementação de todo o processo de Acreditação. O laboratório dispõe de áreas específicas para análises microbiológicas, para análise instrumental, para ensaios de tratabilidade e para análises físico-químicas em geral, que se evidenciam de seguida.

➤ Caracterização de efluentes líquidos ou sólidos de origem industrial

O LAE apoia indústrias, praticamente de todos os sectores industriais, e gabinetes de projecto em termos de caracterização de águas processuais, residuais e também resíduos sólidos. A caracterização das águas residuais a tratar é uma das etapas imprescindíveis na abordagem e definição concreta de um problema de poluição; infelizmente, esta etapa é "esquecida" na maioria dos casos, o que conduz posteriormente a surpresas desagradáveis.

➤ **Análises físico-químicas**

A caracterização de efluentes, bem como a afinação experimental dos tratamentos de depuração, assenta na realização de um conjunto diversificado de análises físico-químicas, cujos resultados têm que ser absolutamente fiáveis. O LAE está apetrechado e apto a executar um extenso leque de análises de acordo com técnicas normalizadas e recomendadas, no caso do controlo da poluição, pela legislação em vigor. O LAE pode igualmente realizar análises de matérias-primas e de produtos acabados, em obediência a procedimentos analíticos específicos.

➤ **Afinação experimental do tratamento de efluentes**

Uma das áreas de intervenção primordiais do LAE consiste na afinação experimental dos tratamentos de águas e efluentes líquidos no Laboratório de Tratamento de Efluentes, onde dispõe de equipamentos (alguns deles concebidos pelo LAE) que permitem a simulação, em escala reduzida (por vezes em contínuo) de diversos tipos de tratamentos, a seguir mencionados:

- Tratamentos químicos e físico-químicos: coagulação e floculação, adsorção com carvão activado, precipitação química, oxidação e redução químicas, filtração, etc.
- Tratamentos biológicos: tratamentos por lamas activadas e leitos percoladores.

Os ensaios preliminares laboratoriais e à escala de bancada, cuja execução é pouco frequente no nosso país, permitem verificar, antes da construção da instalação de tratamento, a viabilidade de aplicação dos processos de tratamento seleccionados, otimizar as condições operatórias, quantificar a eficiência do processo, definir parâmetros de projecto, etc. O fornecimento pelo LAE no final de tais estudos, de um balanço previsional dos custos de exploração das estações de tratamento a instalar pelas empresas, é uma ferramenta de grande valia.



Figura 2 – Interior do Laboratório de Águas e Efluentes.

INDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A Importância dos Clorofenóis	1
1.1.1. Aplicações, Fontes de Contaminação, Efeitos na Saúde e Ambientais	2
1.1.2. Propriedades Físicas	3
1.1.3. Limites Legais	4
1.2. Tratamento de Efluentes Contaminados com Clorofenóis	6
1.2.1. Métodos Físico-Químicos: Adsorção de Clorofenóis	6
1.2.2. Adsorção <i>Batch</i> – Isotérmicas de Adsorção	8
1.2.3. Adsorção em Coluna – Curvas de Saturação	13
1.2.4. Partição e Importância de K_{ow}	15
1.2.5. Adsorção em Diversos Adsorventes	16
1.3. Clorofenóis em Uso	18
1.3.1. 2,4-Diclorofenol (DCP)	18
1.3.2. Pentaclorofenol (PCP) ^[47]	20
1.4. Análise dos Clorofenóis	21
1.4.1. Técnicas de Preparação de Amostras	21
1.4.2. Método Cromatográfico	27
1.4.3. Análise Qualitativa	33
1.4.4. Análise Quantitativa	33
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
2.1. Materiais	35
2.1.1. Reagentes	35
2.2. Instalação Experimental	35
2.2.1. Ensaio em <i>Batch</i>	35
2.2.2. Ensaio em Coluna de Adsorção	38
2.3. Quantificação dos Clorofenóis	39
2.3.1. Extração e Pré-Concentração por SPME	40
2.3.2. Análise Cromatográfica com Detector de Captura de Electrões (GC-ECD)	41
2.4. Ensaio de Validação do Método	42
2.4.1. Linearidade	42
2.4.2. Precisão	43
2.4.3. Exactidão	43

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1. Validação do Procedimento Analítico	44
3.1.1. Estudo da Linearidade do Detector de GC-ECD	44
3.1.2. Precisão	46
3.1.3. Exactidão	46
3.1.4. Incerteza Global Associada aos Resultados	47
3.2. Ensaio de Adsorção em <i>Batch</i> com Casca de Amêndoa	49
3.2.1. Tempo de Equilíbrio	49
3.2.2. Isotérmicas de Equilíbrio	50
3.3. Ensaio de Adsorção em Coluna	53
3.3.1. Adsorção do 2,4-DCP com Cinzas de carvão	53
3.3.2. Adsorção do PCP com cinzas de carvão	54
3.3.3. Adsorção do PCP com Casca de Amêndoa	57
3.3.4. Regeneração da Coluna de Adsorção	57
4. CONCLUSÃO	59
BIBLIOGRAFIA	61
ANEXO A – FUNDAMENTO TEÓRICO e CÁLCULOS INTERMÉDIOS REFERENTES ao ESTUDO ESTATÍSTICO da LINEARIDADE	65
ANEXO B – FUNDAMENTO TEÓRICO E CÁLCULOS INTERMÉDIOS Na DETERMINAÇÃO Da INCERTEZA GLOBAL Do MÉTODO	73
ANEXO C – ENSAIOS De ADSORÇÃO	82

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, verificou-se a um aumento inadvertido na produção e utilização de produtos químicos, os quais deram origem a problemas de poluição ambiental de modo generalizado. O risco de exposição ambiental aos produtos químicos tornou-se um dos problemas de maior preocupação para investigadores. Neste seguimento, a protecção ambiental tem adquirido grande importância na sociedade contemporânea, que cada vez mais tem exigido mecanismos com rapidez e eficiência, para um melhor controlo da contaminação ambiental. Estudos sobre possíveis riscos de exposição ambiental a agentes naturais ou sintéticos têm como principal motivo factores como a expansão progressiva do sistema produtivo, com carácter geral, as indústrias químicas. Estas colocam anualmente no mercado cerca de mil novos produtos, ignorando por sua vez, a toxicidade desses mesmos produtos [9].

Assim, dentro deste contexto, é necessário encontrar novas metodologias de forma a ter uma melhor determinação e quantificação dos diversos tipos de poluentes, com selectividade, rapidez e sensibilidade.

1.1. A Importância dos Clorofenóis

Recentemente foi criado um grupo restrito de poluentes que, pelas suas características, recebem uma atenção especial da comunidade científica: os Poluentes Orgânicos Prioritários (POPs). Estes são, por definição, compostos orgânicos altamente resistentes à degradação por métodos biológicos, fotolíticos ou químicos [42]. De entre as classes de POPs encontram-se os pesticidas organoclorados (como o DDT, clordano), os bifenilos policlorados (PCBs), as dioxinas (PSDDs), os furanos (PCDFs), os compostos aromáticos clorados, onde se incluem os clorofenóis (CPs) [25,31]. Estes poluentes prioritários são descarregados, actualmente, em grande escala no meio ambiente, e são conhecidos devido a possuírem uma elevada toxicidade e por serem compostos comuns em efluentes industriais, cuja proveniência é diversa. De todas as classes de POPs referidas anteriormente, optou-se pelos clorofenóis para a realização deste estágio.

Os clorofenóis são uma classe de compostos orgânicos semi-voláteis produzidos geralmente por síntese química. A sua fórmula estrutural, representada esquematicamente na figura 3, é composta por um anel benzénico ligado a um grupo hidroxilo (fenol) com um número variável de 1 a 5 átomos de cloro, situados entre as posições 2 a 6.

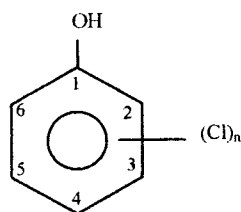


Figura 3 – Fórmula estrutural esquemática de um clorofenol

A estabilidade destes compostos é conseguida pelo anel clorado, enquanto o grupo hidroxilo favorece a sua degradação biológica [31].

1.1.1. Aplicações, Fontes de Contaminação, Efeitos na Saúde e Ambientais

Os clorofenóis podem estar presentes nas actividades de produção de: herbicidas, fungicidas, retardadores de chama, plásticos, corantes, tintas, antioxidantes, polímeros sintéticos, resinas, pesticidas, desinfectantes, refinaria de óleos e principalmente no fabrico de papel e celulose [1,44]. Destas aplicações resultam efluentes industriais contendo clorofenóis que, tal como lixiviados de aterros sanitários e lixeiras, contaminam solos e cursos de água circundantes. Uma das fontes directas de contaminação é a água desinfectada com cloro, onde se formam CPs por cloração do fenol e ainda como produtos secundários da reacção do hipoclorito com ácidos fenólicos [13,26], criando problemas de sabor e odor mesmo a baixas concentrações (na ordem dos $\mu\text{g/L}$) [4].

O PCP foi o mais utilizado no tratamento da madeira nos EUA enquanto que, para o mesmo efeito, era utilizada uma mistura de clorofenóis na Europa e Japão [34]. Do mesmo modo, uma mistura de tetraclorofenóis e pentaclorofenóis, assim ou na forma de sais ou éteres, encontravam uso difundido como conservantes de cola, tinta, fibras vegetais e couro [37,46].

O 2,4-DCP e o 4-CP são utilizados em grandes quantidades na produção de pentaclorofenol (conservante da madeira), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (herbicida) e do ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético [46].

Devido à sua toxicidade, já referida anteriormente, propriedades lipofílicas e recalcitrantes, os clorofenóis têm tendência a acumular-se nos sedimentos bem como nos organismos aquáticos, vítimas directas da contaminação das águas, permanecendo assim ao longo da cadeia alimentar [26,51].

A persistência destes compostos em ambientes aquáticos e terrestres pode ser prejudicial para o meio ambiente e para a saúde pública. Os efeitos sanitários da presença de quantidades elevadas de CPs em água para consumo humano são particularmente graves para o Homem. Estes compostos aumentam a probabilidade do aparecimento de cancro, abortos espontâneos e diversas malformações congénitas graves [26].

Nos animais, os principais sintomas dos CPs, em doses letais, são efeitos ao nível do sistema nervoso bem como irritação da pele e olhos. A longo prazo, elevadas concentrações de CPs produzem efeitos adversos ao nível de fígado e rins [24].

Um uso que não seja o mais adequado, derrames acidentais ou deposição de CPs, resulta numa dramática poluição intensiva [3].

1.1.2. Propriedades Físicas

Todos os CPs possuem um odor característico forte e concedem um gosto fortemente desagradável à água. Com excepção do 2-Clorofenol (2-CP), são sólidos à temperatura ambiente, ligeiramente solúveis em água mas latamente solúveis em álcoois [10,37,50]. Nas tabelas 1 e 2 apresentam-se, respectivamente, importantes características e propriedades físicas dos clorofenóis.

Tabela 1 – Características dos clorofenóis [10,37].

Composto	Fórmula	MM (g/mol)	p.f. (°C)	p.e. (°C)	pKa em água a 25 °C
2-CP	C ₆ H ₅ ClO	128,56	8,7	174,5	9,13
3-CP	C ₆ H ₅ ClO	128,56	32,8	216	9,53
4-CP	C ₆ H ₅ ClO	128,56	42,8	217	9,70
2,3-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	58	206	8,52
2,4-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	45	210	8,51
2,5-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	59	210	7,69
2,6-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	66	220	7,15
3,4-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	65	253	8,87
3,5-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	68	233	8,54
2,3,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	62	248-249	6,62
2,4,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	68	245-246	7,20
2,4,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	68	246	6,51
2,3,4-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	83,5	sublima	7,34
3,4,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	101	275	7,57
2,3,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	101	272	6,10
2,3,5,6- TeCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	115	sublima	5,76
2,3,4,6- TeCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	69-70	164 (3 kPa)	5,53
2,3,4,5- TeCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	116-117	sublima	5,92
PCP	C ₆ HCl ₅ O	266,34	190	309-310	4,93

Tabela 2 – Propriedades físicas dos clorofenóis mais importantes [37].

Propriedade	2-CP	4-CP	2,4-DCP	2,6-DCP	2,4,6-TCP	PCP
p.e. (°C) a						
0.1333 kPa	12	50	53	59,5	76,5	132
1.333 kPa	51	92	93	101	120,2	178
5.333 kPa	82	125	123	131,6	152,2	
13.33 kPa	106	150	146	154,6	177,8	
53.33 kPa	150	190	187	197,7	222,5	
Calor específico a 20°C, J.mol ⁻¹ K ⁻¹	172	177	190			
Calor de formação a 50°C, kJ/mol	185	198,9				295
Viscosidade a 50°C, mPa.s	2	5	2,65			
Solubilidade em água a 20°C, g/l	28,5	27,1	4,5		0,8	0,014
Ponto de flash (closed cup), °C	121	84	113			

1.1.3. Limites Legais

Actualmente, a sua utilização e fabrico tende a ser cada vez mais restrito uma vez que são compostos muito tóxicos e têm elevado potencial cancerígeno para o organismo humano [3]. Deste modo, os clorofenóis são considerados poluentes prioritários tanto pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (EPA-US), como pela união Europeia (UE).

Recente legislação ambiental restringe o uso de clorofenóis. Por exemplo, a EU estabeleceu um limite máximo de 100 µg/L. a EPA-US fixou um limite de 40 µg/L. Em Portugal, o objectivo de qualidade mínima para a descarga de águas residuais para o 2,4-DCP é de 20 µg/L, enquanto que para o PCP a UE estabeleceu um limite máximo de 2 µg/L em águas interiores de superfície, águas de estuário, águas costeiras do litoral e águas marítimas territoriais [11, 12].

De uma forma resumida e de fácil consulta, indicam-se na tabela seguinte os limites máximos admissíveis fixados pelas diversas legislações estabelecidas para os clorofenóis.

Tabela 3 – Limites máximos estabelecidos pelas diversas legislações para os clorofenóis.

Legislação		Parâmetro	Limite Máximo
EPA-US [18]	Águas de consumo humano	Pentaclorofenol	1 µg/L
		2,4-DCP e 2,4,6-TCP	lista candidata [19]
União Europeia (Directiva 86/280/CEE) [14]	Águas interiores de superfície, águas de estuário, águas costeiras do litoral e águas marítimas territoriais	Pentaclorofenol	2 µg/L
Portugal DL nº. 236/98 [12]	Qualidade de água para consumo humano (anexo ...)	Pesticidas por substancia individualizada	0,1 µg/L
		Total pesticidas	0,5 µg/L
	Objectivos ambientais de qualidade mínima para águas superficiais (anexo ...)	Clorofenóis	100 µg/L
		Pesticidas por substância individualizada	0,5 µg/L
Portugal DL nº. 56/99 [13]	Normas de descarga	Total pesticidas	2,5 µg/L
		Pentaclorofenol	1 mg/L mensal
Portugal DL nº. 506/99 [11]	Descargas de águas residuais, pontuais ou difusas, em águas superficiais, águas do litoral e em águas territoriais	2-clorofenol	50 µg/L
		2,4-diclorofenol	20 µg/L
		triclorofenóis	1 µg/L

Deste modo, torna-se indispensável reduzir e/ou eliminar a quantidade de clorofenóis presentes em águas residuais e efluentes industriais, de modo a compatibilizar a sua descarga no meio hídrico com os requisitos da legislação vigente.

1.2. Tratamento de Efluentes Contaminados com Clorofenóis

Actualmente existe um consenso geral no que diz respeito à necessidade de monitorizar continuamente o teor de CPs nos cursos de águas naturais e nos inúmeros efluentes industriais descarregados nestes recursos hídricos.

Considerando todos os aspectos anteriormente descritos sobre a influência dos CPs no meio ambiente bem como na saúde humana, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos que permitam a sua degradação em compostos menos tóxicos ou a sua mineralização total.

Os processos de tratamento de CPs podem passar por métodos biológicos, métodos físico-químicos ou por uma associação de métodos dependendo da complexidade do meio a tratar, dos requisitos a obedecer e das tecnologias disponíveis. A selecção correcta do processo pode também depender da qualidade pretendida para a água tratada e dos aspectos económicos do método de tratamento.

Para a realização deste Projecto foi escolhido um método de remoção – a adsorção – uma vez que permite obter um efluente isento de CPs, concentrando-os no adsorvente. Pretende-se estudar a aplicabilidade deste método de tratamento num ensaio à escala laboratorial bem como encontrar uma solução eficaz e adequada para o tratamento do adsorvente onde estará concentrado o poluente.

1.2.1. Métodos Físico-Químicos: Adsorção de Clorofenóis

Segundo a definição da IUPAC, adsorção é o enriquecimento (isto é, adsorção positiva ou simplesmente adsorção) ou empobrecimento (isto é, adsorção negativa) de um ou mais componentes de uma fase numa camada interfacial. A adsorção pode ocorrer numa interface líquido-sólido, como a adsorção de um poluente orgânico em carvão activado, ou numa interface gás-sólido, como a adsorção de um composto orgânico volátil em carvão activado. Em ambos, o material sólido (carvão activado) é o adsorvente pois está a ser utilizado como a fase adsorvente, e o soluto ou adsorvato, é o material que está a ser adsorvido (fase gasosa ou líquida) [45].

Em qualquer processo de adsorção, o material que está a ser adsorvido (por exemplo, o poluente) é removido apenas uma fase (por exemplo, águas residuais), e de seguida transferido para outra fase (carvão activado, por ex.). Significa assim que a adsorção é um processo de separação físico, na qual o material que foi adsorvido não é alterado quimicamente. Devido às características químicas do material adsorvido não serem alteradas, a adsorção é um tratamento associado à remoção de compostos denominados de perigosos, presentes nas águas fluviais e residuais sendo estes transferidos para o adsorvente. Por conseguinte, devem ser tomadas as medidas

apropriadas para tratar o adsorvente utilizado, no fim do ciclo. O adsorvente pode ser regenerado, armazenado para tratamento posterior ou incinerado.

1.2.1.1. Motivação para o Uso da Adsorção

Os processos de adsorção estão a ser utilizados e estudados para o tratamento de águas residuais, por diversos motivos. As águas residuais provenientes das indústrias contêm substâncias que não são removidas através de tratamentos secundários; são tóxicas ou perigosas; são voláteis e não podem ser transferidas para atmosfera; tem tendência a criar vapores e odores nocivos; e estão presentes em quantidades vestigiais, desadequando outros métodos para a sua remoção [34].

A adsorção é tipicamente utilizada no tratamento de águas residuais para remover poluentes orgânicos recalcitrantes e tóxicos (especialmente halogenados, e ainda não halogenados), e também para uma menor gama de contaminantes inorgânicos. Geralmente, a adsorção encontra inúmeras aplicações no tratamento terciário de águas residuais, actuando como um polimento antes da descarga final.

A adsorção é vulgarmente utilizada no tratamento de águas provenientes da indústria que contêm compostos orgânicos que não são facilmente biodegradados durante o tratamento secundário (biológico).

1.2.1.2. Factores que Afectam a Adsorção

Existe um elevado número de factores que influenciam o processo de adsorção, referindo-se os que se consideram mais relevantes [34]:

- *Natureza do adsorvente* – área específica, porosidade, tamanho e distribuição de poros, grupos de superfície.
- *Natureza do adsorvato* – quanto menor for a sua solubilidade no solvente maior será a sua adsorção; a adsorção de substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas aumenta com o comprimento da cadeia daquelas.
- *Tempo de residência* – quanto maior o tempo de residência mais completa a adsorção poderá ser.
- *Carbono orgânico e K_{OC}* – a sorpção de compostos orgânicos hidrófobos é fortemente controlada pela presença de material orgânico no adsorvente. Embora a reacção pareça uma sorpção é na realidade uma partição. O coeficiente de partição K_{OC} descreve a partição de um soluto entre as fases aquosa e orgânica.
- *Temperatura* – dado a adsorção física ser exotérmica aumentará com a diminuição da temperatura. Pequenas variações de temperatura são, no entanto, muito significativas. A dependência da extensão da adsorção da temperatura

ocorre através dos calores de adsorção (enquanto a velocidade é realizada através da energia de activação utilizando a equação de Arrhenius).

- *pH* – afectando a ionização das substâncias em solução vai influenciar a sua adsorção.

O pH pode ter influência mesmo sobre o adsorvente se este possuir cargas de superfície já que o ião H^+ é fortemente adsorvido. Por exemplo, a adsorção de compostos orgânicos pelo carvão activado aumenta, em geral, com a diminuição do pH.

- *Salinidade* – um aumento da salinidade pode baixar significativamente o coeficiente de adsorção dos catiões, provavelmente devido à substituição/troca por catiões alcalinos. Moléculas neutras são normalmente menos afectadas mas a sua adsorção aumenta com uma maior concentração de sais.
- *Presença de outras substâncias susceptíveis de adsorver* – a sua presença baixa a adsorção.
- *Concentração de soluto na solução* – a adsorção aumenta com a concentração, geralmente, segundo as isotérmicas de Langmuir e e Freundlich.
- *Interacções específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre outras substâncias adsorvidas.*
- *Interacções específicas derivadas de ter ocorrido adsorção química.*

De uma forma geral, os compostos hidrófobos que se encontram em soluções aquosas, quando contactam com sólidos que possuam características afins têm tendência a serem adsorvidos à sua superfície. De forma idêntica, os pesticidas, que são geralmente compostos hidrófobos, ficam retidos em sólidos com elevado teor de matéria orgânica, como em solos ou argilas, já que a sua afinidade para compostos orgânicos é superior que para a água [7].

1.2.2. Adsorção *Batch* – Isotérmicas de Adsorção

A adsorção *batch* consiste no contacto do adsorvente, excelentemente dividido, com uma solução durante um período de tempo, na qual é promovida a agitação.

A temperatura afecta profundamente o processo de adsorção, o que faz com que as experiências sejam realizadas normalmente a uma temperatura constante. Assim, os gráficos apresentam a forma de uma linha, denominada de linha isotérmica. Essa linha é a representação gráfica da quantidade da espécie adsorvida por unidade de massa de soluto *versus* a concentração de equilíbrio na solução [7,42]. A expressão que designa a isotérmica de adsorção é a seguinte:

$$q = f(C) \quad (1)$$

sendo q a razão mássica entre a espécie adsorvida e o adsorvente (isto é, a concentração de equilíbrio das espécies adsorvidas num adsorvente sólido), e C a concentração de equilíbrio das espécies adsorvidas na solução.

Para a adsorção *batch*, diferentes adsorvatos-adsorventes manifestam diferentes tipos de afinidades de equilíbrio (a expressão anteriormente demonstrada toma formas diferentes), seguindo o comportamento de uma das seguintes isotérmicas: Langmuir, Brauner-Emmet-Teller (BET) e Freundlich [34].

1.2.2.1. Isotérmica de Langmuir

O modelo para a Isotérmica de Langmuir assume as seguintes suposições: (1) a adsorção é um processo reversível; (2) a camada adsorvida é apenas uma camada de moléculas; (3) as moléculas adsorvidas não se movem na superfície do adsorvente, contudo podem voltar para a solução; (4) a entalpia de adsorção é a mesma para todas as moléculas independentemente das que foram adsorvidas [7,21,42].

A isotérmica de Langmuir é descrita pela expressão (2) que representa o comportamento do adsorbato na superfície do sólido quando é atingido o equilíbrio:

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \times \frac{X_m}{m} \quad (2)$$

que é normalmente utilizada na sua forma linear:

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1/C_e}{K_L(X_m/m)} + \frac{1}{X_m/m} \quad (3)$$

onde C_e é a concentração de soluto após a adsorção, (x/m) é a massa de poluente adsorvida por unidade de massa de adsorvente, K_L é um parâmetro relacionado com a entalpia de adsorção e (X_m/m) está relacionado com a capacidade da monocamada. Na figura seguinte pode-se visualizar o formato da isotérmica de Langmuir.

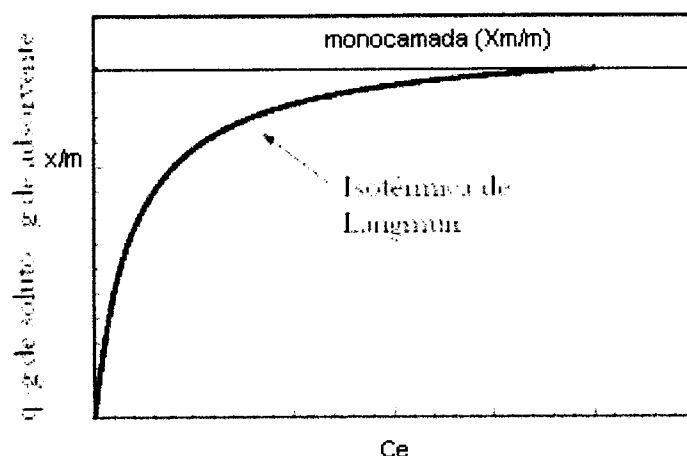


Figura 4 – Modelo da Isotérmica de Langmuir.

A verificação da aplicabilidade do modelo passa pela representação gráfica dos dados experimentais por recurso à equação (3) linearizada. Muitas vezes, a isotérmica de Langmuir revela-se não linear a altas concentrações e linear a baixas concentrações (mg/l ou µg/l). Este facto está de acordo como fundamento teórico pois à medida que os centros activos vão sendo ocupados, a possibilidade do restante composto encontrar um local de ligação é escassa. Daí se constatar a referida não-linearidade.

Outra explicação possível baseia-se no facto dos centros activos possuírem uma distribuição de afinidades para adsorver o soluto, sendo os locais mais favoráveis primeiramente preenchidos. Deste modo, a concentrações de equilíbrio mais elevadas, são utilizados os locais com menor apetência, conduzindo a um decréscimo na taxa de incremento de adsorção [42].

1.2.2.2. Isotérmica de BET (Braunauer, Emmet e Teller)

É uma extensão da isotérmica de Langmuir. O modelo de adsorção para a isotérmica BET assume os seguintes pressupostos: (1) as moléculas adsorvidas estão dispostas em diversas camadas na superfície do adsorvente; (2) as referidas moléculas não se movimentam na superfície do adsorvente; (3) uma camada não necessita de estar completa para dar início a uma outra camada; (4) na mesma camada, a entalpia de adsorção é igual para todas as moléculas; (5) todas as moléculas que se encontram nas diversas camadas, à excepção da primeira, têm a mesma energia de adsorção. A equação de BET pode ser matematicamente traduzida por:

$$\frac{x}{m} = \frac{a \times b \times C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (b - 1) \times \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (4)$$

que geralmente é utilizada na sua forma linear:

$$\frac{C_e}{[(x/m)(C_s - C_e)]} = \frac{C_e}{C_s} \times \frac{a(b-1)}{b} + \frac{a}{b} \quad (5)$$

onde C_e é a concentração de soluto após a adsorção, C_s é a concentração de saturação do soluto no solvente, (x/m) é a massa de poluente adsorvida por unidade de massa de adsorvente, b e a são, respectivamente, parâmetros relacionados com a energia de adsorção e o número de centros activos disponíveis. A Figura 5 visualiza este modelo.

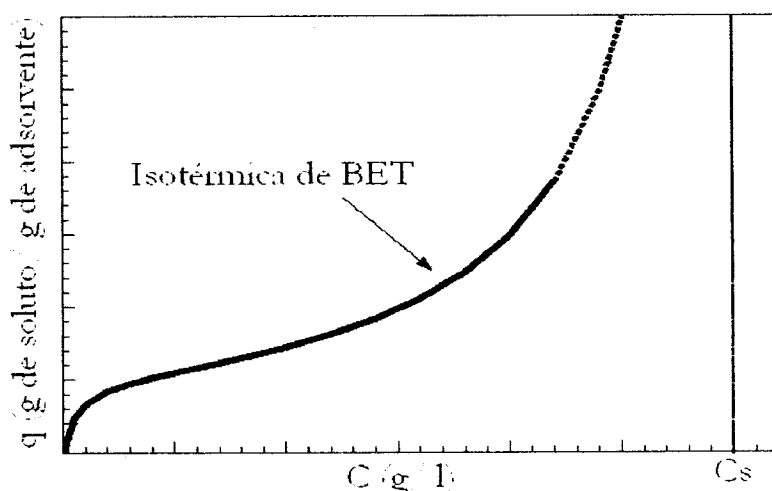


Figura 5 – Modelo da Isotérmica de BET.

1.2.2.3. Isotérmica de Freundlich

O modelo de Freundlich também considera a formação de uma monocamada de soluto no adsorvente mas assume que o primeiro tem uma distribuição heterogénea possuindo assim diferente afinidade para a adsorção. Este modelo empírico descreve satisfatoriamente superfícies heterogéneas, que são as mais comuns em sistemas naturais [5]. A equação de Freundlich pode ser representada matematicamente por:

$$\frac{x}{m} = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

onde C_e é a concentração de soluto após a adsorção, (x/m) é a massa de poluente adsorvida por unidade de massa de adsorvente, K_F é um parâmetro indicador da capacidade de adsorção e $1/n$ relaciona-se com a intensidade da reacção.

A aplicabilidade do modelo é verificada pelo ajuste dos dados experimentais à equação linearizada (na sua forma logarítmica) descrita pela equação (7).

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Visualiza-se na figura seguinte o modelo respectivo.

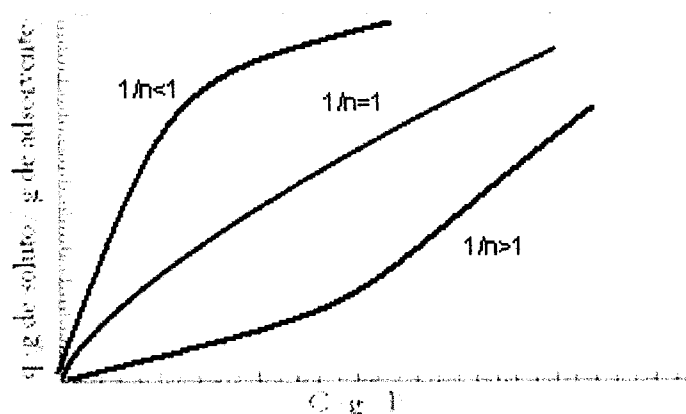


Figura 6 – Modelo da Isotérmica de Freundlich.

Quando $(1/n) > 1$, K_F aumenta com o aumento da concentração de soluto, talvez reflectindo um aumento no carácter hidrófobo da superfície após o preenchimento da monocamada. Valores de $(1/n)$ ligeiramente superiores a 1 são frequentemente encontrados para solutos orgânicos [5].

Quando $(1/n) < 1$, K_F decresce com a concentração de soluto à medida que os centros activos de baixa energia vão sendo ocupados [5]. Valores de $(1/n)$ inferiores a unidade demonstram que a extensão da adsorção depende da concentração de soluto em solução [42].

Quando $(1/n) = 1$, a isotérmica torna-se linear, a qual descreve com alguma exactidão a reacção de adsorção de uma molécula orgânica que sofre partição num sólido contendo matéria orgânica [5].

Comparando as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, a primeira tem uma justificação teórica para o seu comportamento, enquanto que a segunda representa um modelo empírico. A isotérmica de Langmuir assume que ocorre adsorção e possível

dessorção das moléculas adsorvidas, o que não se assume na isotérmica de Freundlich. A isotérmica de Langmuir é para um único componente, enquanto a de Freundlich pode também ser usada com misturas de componentes.

A maioria dos dados das isotérmicas representa apenas um único poluente num meio puro, daí que, na mistura de poluentes, o comportamento possa ser distinto. Uma variação do declive da isotérmica ocorre geralmente quando os resíduos contêm compostos com diversas capacidades de adsorção. Um ponto de inflexão ocorre quando um composto é preferencialmente adsorvido em relação a outro e ocorre uma dessorção, para que o primeiro possa utilizar os centros activos anteriormente ocupados pelo último [42].

1.2.3. Adsorção em Coluna – Curvas de Saturação

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. Contudo, as isotérmicas não dão informações precisas no *scale-up* destes sistemas uma vez que em coluna não se atinge o equilíbrio entre os compostos da fase líquida e da fase sólida e os adsorventes, em sistemas reais, são geralmente renovados sem atingirem a exaustão [7].

O estudo à escala piloto ou em mini-coluna são relevantes para a definição dos sistemas de adsorção dado que o caudal óptimo de passagem da amostra, a profundidade da coluna, a capacidade de operação do adsorvente só podem ser determinados em ensaios deste género [7].

A adsorção em coluna permite: (1) avaliar diversas possibilidades de aumento do tempo de vida dos adsorventes, (2) averiguar as diferenças entre os vários adsorventes num curto período de tempo, (3) relacionar a capacidade de adsorção com as características dos adsorbatos, matriz de água e propriedades do adsorvente [7].

O princípio em que se baseiam estes testes parte do pressuposto de que, pela redução da escala de colunas de maior dimensão, a curva de saturação de pesticidas nas colunas de testes é semelhante à curva de saturação em condições reais, assumindo que os coeficientes de difusão, são independentes do tamanho das partículas [7].

As curvas de saturação, real e ideal, do adsorvente num sistema em coluna encontram-se representadas na figura 7.

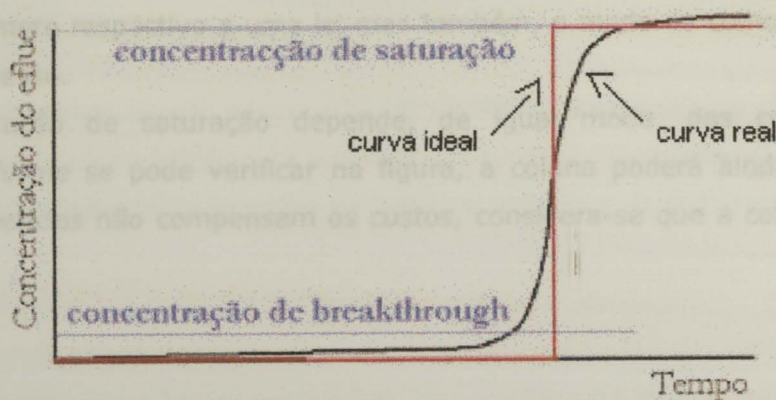


Figura 7 – Curvas de saturação típicas em sistemas de adsorção em coluna [7].

A curva representa a adsorção ideal dos analitos no adsorvente, isto é, parte do princípio que não existe competição entre os compostos em solução para os centros activos do adsorvente e que a transferência de massa é instantânea [7]. Neste caso, todo o composto fica retido no adsorvente, permitindo que a sua concentração no efluente tratado seja nula. Após a ocupação de todos os centros activos disponíveis, o composto deixa de ser adsorvido e é detectado no efluente final, com a concentração inicial, não ocorrendo flutuações de concentração [7].

Na realidade existe competição entre os compostos existentes numa dada matriz para a adsorção nos centros activos no adsorvente provocando assim um afastamento da idealidade. O declive apresentado pela curva real de saturação (denominada por curva de *breakthrough*) é variável e dependente da proximidade do sistema à idealidade. De referir que compostos presentes em elevadas concentrações provocam o bloqueamento dos poros do adsorvente o que implica a saturação prematura do mesmo [7].

O design de uma coluna para adsorção é testado laboratorialmente, de forma a estabelecer a curva de *breakthrough*. O efluente passa na coluna e é analisado em intervalos de tempo. O tempo zero corresponde à entrada da solução na coluna.

Inicialmente, o adsorvente não esteve em contacto com qualquer substância. No decorrer da experiência, os locais de adsorção são preenchidos, e a concentração do efluente aumenta.

O gráfico presente na figura 7, pode variar para diferentes situações. Usualmente existe um tempo alargado para a concentração no efluente aumentar drasticamente até um limite. Se todos os locais de adsorção estiverem ocupados, é de esperar que a concentração à entrada e saída da coluna seja a mesma – concentração de saturação.

A concentração de *breakthrough* é determinada por especificações do processo, isto é, a concentração permitida. Se um poluente está a ser removido, a linha de concentração de *breakthrough* será o limite ou objectivo de qualidade imposto para a descarga nas águas a que se destinam. Importa referir que esta concentração não é

apenas um número respectivo a uma lei mas também, o modo de como se vai proceder em todo o processo.

A concentração de saturação depende, de igual modo, das considerações do processo. Conforme se pode verificar na figura, a coluna poderá ainda adsorver. Mas quando os benefícios não compensam os custos, considera-se que a coluna já atingiu a saturação.

1.2.4. Partição e Importância de K_{ow}

A partição é usualmente caracterizada por um coeficiente (K_p) que descreve a razão de equilíbrio entre a concentração de um soluto em duas fases distintas. A partição de poluentes orgânicos entre a fase aquosa e os sedimentos em ambientes aquáticos é um dos processos fundamentais para o controlo da sua reacção [42].

Algumas propriedades físico-químicas são importantes para prever o comportamento ambiental dos poluentes e dão indicação da bioacumulação e transporte dos pesticidas nos organismos aquáticos e solos a partir de aquíferos contaminados [7,42]. Entre eles destacam-se a solubilidade em água ou em solventes orgânicos, a adsorção em solos e sedimentos, os factores de biodegradação, o tipo de ligações estabelecidas entre os átomos e moléculas presentes, constante de Henry e pressão de vapor [7,42]. Mas a característica mais indicativa da bioacumulação e biotransporte é o coeficiente de partição ou distribuição octanol-água (K_{ow}) que relaciona a distribuição das moléculas entre as fases aquosa e lipídica [7].

Estudos efectuados para alguns pesticidas indicam que a relação estabelecida entre a bioacumulação e o K_{ow} superiores a 5 [7]. O K_{ow} é também um indicador directo da hidrofobicidade dos compostos orgânicos e indirecto do coeficiente de actividade em fases aquosas [7,42]. Uma vez que os compostos organoclorados são muito hidrófobos, a sua bioacumulação ocorre em maior extensão que com outros pesticidas [7].

Quando o solvente tem um elevado conteúdo em carbono orgânico define-se $K_{oc} = K_p / f_{oc}$ onde f_{oc} é a fracção orgânica mássica do adsorvente. Valores de K_{oc} podem ser estimados convenientemente a partir do valor de K_{ow} ($K_{oc} = 0,63 K_{ow}$ com $R^2 = 0,96$) e também a partir da solubilidade dos compostos em água, embora este seja preterido [45].

1.2.5. Adsorção em Diversos Adsorventes

A escolha adequada de um adsorvente para uma utilização pratica engloba inúmeros factores entre os quais: a eficácia na adsorção do soluto, a facilidade de obtenção, o seu custo, as possibilidades/necessidades de regeneração e a facilidade de utilização do material [42].

Entre os adsorventes mais frequentemente utilizados destacam-se o carvão activado como sendo o mais efectivo para remover compostos orgânicos em solução aquosa uma vez que possui uma elevada área superficial por unidade de massa, exhibe uma elevada capacidade de adsorção e é facilmente regenerado [1,8,32,42,45-]. O carvão activado pode ser obtido através da queima de matéria orgânica (como casca de ovo, madeira e ossos). A queima decompõe a matéria orgânica. Embora o carvão activado seja excelente para o processo de adsorção, a sua cor preta persiste após o tratamento mesmo que se usem pequenas quantidades. A eficiência de adsorção de pesticidas organoclorados com carvão activado granular (GAC) em mini-colunas, num estudo de *Brás et al*, obteve resultados muito satisfatórios desde 78% para o Heptacloro, até 100% para outros pesticidas organoclorados. Conclui-se assim que é possível obter elevadíssimas eficiências na remoção de compostos prioritários, apesar de apresentarem alguns inconvenientes. O carvão activado é um material caro, e quanto maior a sua qualidade maior é o seu custo associado [7].

Assim devido ao seu custo, têm sido levados a cabo esforços no sentido de utilizar um adsorvente natural de baixo custo, prático e eficiente para remover contaminantes orgânicos vestigiais de águas residuais [1,8]. Cinzas volantes, cinzas resultantes de fonos de cozer tijolos, turfa, solo, casca de arroz, casca carbonizada, madeira, são alguns dos novos adsorventes usados para poluentes orgânicos [1,8].

Os resíduos vegetais são um dos adsorvente em estudo, para purificação dos efluentes. Em causa a casca de pinheiro, espécie *Pinus pinaster*, *Brás et al* determinaram as propriedades físicas da casca de pinheiro, em comparação com o carvão activado, para partículas cujo diâmetro varia entre 125 e 300 μm .

Tabela 4 – Características físicas da casca de pinheiro e carvão activado para granulometria de 125-300 μm [7].

Adsorvente	S_e (m^2/g)	ρ_{ap} (g/cm^3)	V_p (cm^3/g)
Casca de Pinheiro	0,687	1,3629	0,003227
Carvão Activado	8,60	1,4236	0,004012

Ao observar a tabela anterior, destaca-se a área específica, S_e , existindo uma diferença considerável entre os valores da casca de pinheiro e do carvão activado, tendo este último uma área superior que permitirá influenciar a adsorção de compostos [48]. A principal vantagem da casca de pinheiro é o custo deste material natural ser baixo, se efectuar uma comparação directa com o custo do carvão activado, e também o facto de ser um sub-produto abundante da indústria da madeira e tem elevada afinidade para compostos hidrófobos. Este adsorvente já foi testado com sucesso em alguns compostos organoclorados, revelando eficiências de remoção superiores a 80% [6], para compostos como, o lindano e heptacloro. O tempo de equilíbrio foi de 24 horas para as experiências e seguiu o modelo da isotérmica de Freundlich [42].

As cinzas volantes têm sido consideradas um adsorvente eficaz, com capacidade para remover contaminantes orgânicos. *Kao et al* realizaram ensaios experimentais, em *batch* e em colunas de adsorção, para avaliar a eficiência de remoção do 2-CP e do 2,4-DCP em soluções aquosas, utilizando as cinzas resultantes da queima de carvão de centrais termoeléctricas como adsorvente. Antes da realização das experiências verificaram as propriedades das cinzas. As experiências em *batch* para ambos os clorofenóis permitiram obter uma eficiência de remoção elevada, atingindo 90% de máximo ao fim de 1h de adsorção. O fenómeno de adsorção seguiu uma isotérmica de Freundlich, sendo este processo exotérmico. Outra conclusão retirada foi que quanto maior o tamanho das partículas maior seria a sua quantidade adsorvida. Em águas residuais na remoção do 2-CP, a eficiência é afectada pela presença do 2,4-DCP. Os ensaios realizados numa coluna de enchimento permitiram concluir que os clorofenóis obtiveram uma remoção eficiente com as cinzas até a saturação da mesma ser obtida. As cinzas adsorveram, neste caso, preferencialmente o 2,4-DCP. O tempo de *breakthrough* do 2-CP foi sempre inferior ao do 2,4-DCP [33].

Porém, apesar da eficiência obtida, este método físico-químico obriga a que exista um tratamento posterior ao adsorvente utilizado, pois os clorofenóis ficam concentrados no mesmo e por vezes, atingem a saturação.

1.2.5.1. Regeneração do Adsorvente

No final do processo de adsorção põe-se uma questão muito importante: o que fazer ao adsorvente? Isto porque o material adsorvido, neste caso clorofenóis que são tóxicos e perigosos, está agora contido no adsorvente. Deste modo é necessário adoptar as devidas e apropriadas medidas para o tratamento do adsorvente no final do ciclo. O adsorvente pode ser regenerado, depositado num aterro ou destruído numa incineradora juntamente com os poluentes que contém.

No processo de regeneração, o objectivo é remover da estrutura porosa do adsorvente os compostos previamente adsorvidos. Os métodos usados incluem regeneração térmica, regeneração através de uma corrente de vapor, extracção por solventes, tratamento por ácidos ou bases e oxidação química [16]. A maioria dos processos, com excepção da regeneração térmica, devem geralmente ser preferidos (quando aplicáveis), uma vez que podem ser realizados *in situ*.

A dificuldade surge na adsorção de mais do que um componente contido numa água residual que normalmente não produz resultados eficientes na regeneração do adsorvente por estes métodos. Uma excepção é o fenol, que pode ser tratado com soda cáustica, de modo a convertê-lo num fenato mais solúvel e num hidrocarboneto clorado, que poderão ser posteriormente removidos por aplicação de vapor de água [16]. Todavia, na maioria das águas residuais, é necessário o uso de regeneração térmica. Este é um processo de secagem, dessorção e tratamento a elevadas temperaturas (650-980°C) na presença de quantidades limitantes de vapor de água, gases de combustão e oxigénio [16].

A regeneração do adsorvente pode também envolver o recurso a outros métodos de degradação, como o reagente de Fenton [27], de forma a remover o contaminante e regenerar a superfície do adsorvente. Além disso, muitas vezes o processo de adsorção não é totalmente eficaz para determinantes poluentes (isto é, não os mineraliza) sendo por isso usado em associação com outros métodos para maximizar a eficiência de remoção dos CPs e reduzir os custos inerentes ao processo.

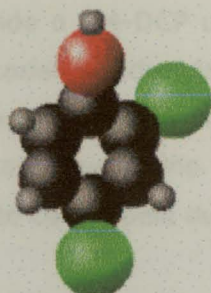
1.3. Clorofenóis em Uso

1.3.1. 2,4-Diclorofenol (DCP)

O 2,4-DCP é um fenol substituído que é produzido comercialmente e é utilizado globalmente na produção de produtos industriais e da agricultura. Como um intermediário na indústria química, o 2,4-DCP é utilizado como matéria-prima para a produção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) – germicidas, esterilizantes do solo, etc. – e seus derivados, e em determinados compostos de metil que são utilizados como anti-sépticos e desinfectantes de sementes [17,35]. É assim um intermediário extensamente usado nos pesticidas [47].

O principal grupo de risco é o grupo de trabalhadores industriais que estão envolvidos na produção e manipulação do 2,4-DCP e do 2,4-D, que têm uma exposição directa relativamente elevada [47].

O 2,4-DCP é incolor, sólido cristalino que possui a fórmula empírica $C_6H_4Cl_2O$ (conforme se pode verificar na Figura 8 a sua estrutura) e o peso molecular relativo é de 163. O seu ponto de fusão é 45 °C e de ebulição é 210 °C a 760 mm Hg.



- Átomo de oxigénio
- Átomo de cloro
- Átomo de carbono
- Átomo de hidrogénio

Figura 8 – Estrutura tridimensional do 2,4-DCP com fórmula empírica $C_6H_4Cl_2O$.

Este composto é ligeiramente solúvel em água com pH neutro, mas dissolve-se prontamente em benzeno e etanol [17]. Devido ao seu pKa, o 2,4-DCP comporta-se como um ácido fraco e é muito solúvel em soluções alcalinas, uma vez que forma de imediato o sal alcalino correspondente [10-17].

Tabela 5 – Principais características físicas e químicas do 2,4-DCP [49].

Propriedade	2,4-diclorofenol
Fórmula molecular	$C_6H_4Cl_2O$
Peso molecular	163,00 g/mol
Forma e cor	Cristais incolores ou sólido branco ^a
Ponto de fusão	45°C
Ponto de ebulição	210°C
Pressão de vapor	0,1155 mmHg (25°C)
Solubilidade em água	4,5 g/l (20°C)
Densidade	1,383 g/ml (25°C) ^a
pKa	7,89 (25°C)
log K _{ow}	3,06
Constante de Henry (H)	$5,51 \times 10^{-6}$ atm.m ³ /mol (25°C)

^a referência [35]

Embora presentemente o 2,4-DCP não possua aplicação directa, é utilizado como um importante intermediário químico, e é sintetizado a partir de soluções aquosas diluídas. A sua identificação como intermediário metabólico e de degradação de vários produtos comerciais por plantas, microrganismos e luz solar tem sido bem estabelecida [17].

No solo, a remoção do 2,4-DCP é possível por recurso a lixiviação moderada a lenta. Diversos estudos sobre biodegradação mostram que o 2,4-DCP sofre biodegradação em condições anaeróbias e aeróbias tanto no solo como em meio aquoso [35].

Sendo o 2,4-DCP um composto nocivo para a saúde humana, o seu manuseamento laboratorial e industrial deve ser acompanhado de precauções especiais. Deste modo, deve-se trabalhar sempre em *Hotte* com ventilação, usar-se óculos e luvas de protecção bem como vestuário apropriado (quando justificado). Se, por acidente, entrar em contacto com a pele ou os olhos, deve lavar-se abundantemente com água tépida [22].

1.3.2. Pentaclorofenol (PCP) ^[47]

O PCP puro apresenta-se sob a forma de pó ou de cristais brancos, praticamente insolúveis na água, embora solúveis em numerosos solventes, nomeadamente o metanol, o etanol, a acetona e, em menor grau, os hidrocarbonetos.

O PCP é incolor, sólido cristalino que possui a fórmula empírica C_6HCl_5O (conforme se pode verificar na Figura 9 a sua estrutura) e o peso molecular relativo é de 266. Como principais características possui um ponto de fusão de 191°C e um ponto de ebulição de 310°C à pressão atmosférica.

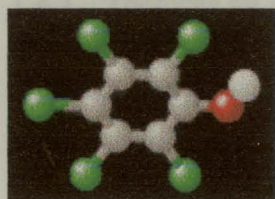


Figura 9 – Estrutura tridimensional do PCP com fórmula empírica C_6HCl_5O .

O PCP é um produto estável, contudo, a uma temperatura superior a 200°C o produto fundido decompõe-se com emissão de vapores de cloreto de hidrogénio e formação de outros clorofenóis e vestígios de policlorodibenzo-p-dioxinas. Em solução diluída a irradiação solar ou UV provoca uma fotólise do produto.

Em virtude das suas componentes antimicrobiana, antifúngica, insecticida e herbicida tem larga utilização industrial no tratamento da madeira, materiais de construção, produtos celulósicos, têxteis, adesivos, pinturas, tintas, etc.

O PCP e o seu respectivo sal não são inflamáveis. Mas são absorvidos por via cutânea, por esse motivo, deve ser utilizado equipamento de protecção adequado (luvas e óculos) e ter ventilação eficaz nas zonas de trabalho.

1.4. Análise dos Clorofenóis

Uma vez que os CPs encontram-se no meio ambiente em concentrações extremamente baixas (na ordem dos $\mu\text{g/l}$) torna-se indispensável o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de detectar e quantificar níveis vestigiais destes compostos em amostras de águas e de solos/sedimentos.

As etapas normalmente seguidas num método analítico englobam os seguintes passos:

- Amostragem: recolha e armazenamento;
- Preparação da amostra (*clean-up*): extracção e concentração;
- Análise: separação, identificação e quantificação;
- Análise dos resultados.

O método analítico implementado neste estágio conjuga uma técnica eficaz de extracção de CPs, a micro-extracção em fases sólida (SPME) com uma etapa de análise suficientemente sensível, a cromatografia gasosa com detector de captura de electrões (GC-ECD).

1.4.1. Técnicas de Preparação de Amostras

Um dos problemas para a análise deste tipo de compostos reside no facto da maioria dos equipamentos disponíveis não conseguir lidar directamente com a amostra, o que impõe uma necessidade extrema de um pré-tratamento em que os compostos pretendidos são isolados da matriz em que estão contidos. De salientar que muitas vezes, durante o processo de *clean-up*, ocorrem perdas de analito que afectam a reprodutibilidade e a repetibilidade dos ensaios deste tipo de amostras. A selecção de uma técnica de extracção adequada é de extrema relevância para o sucesso da análise de determinado composto [43].

Atendendo ao facto dos CPs estarem presentes numa amostra normalmente em quantidades vestigiárias, isto é, bastante inferiores aos limites de detecção dos equipamentos, a concentração dos analitos extraídos constitui o passo seguinte à extracção. Actualmente, as técnicas utilizadas englobam simultaneamente a extracção e concentração dos analitos.

1.4.1.1. Micro-Extração em Fase Sólida (SPME)

Existem diferentes técnicas de extração para extrair compostos orgânicos de amostras aquosas, através da sua concentração na fase de extração [2]. Na tabela seguinte, estão descritos os principais passos de preparação de uma amostra por diferentes técnicas de extração.

Tabela 6 – Preparação de uma amostra, utilizando diferentes técnicas: extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME) [2].

LLE	SPE	SPME
• Adição de um solvente orgânico à amostra • Agitação num funil de decantação • Separação das fases orgânica e aquosa • Remoção da fase orgânica • Evaporação/concentração da fase orgânica • Injecção para a análise	• Condicionamento das seringas ou membranas • Eluição com solvente para remover impurezas e dessorção do analito • Evaporação/concentração da fase orgânica • Injecção para a análise	• Exposição da fibra à amostra • Dessorção do analito no injectador

As vantagens do método de SPME, relativamente aos métodos LLE e SPE, são o seu procedimento mais simples e mais rápido, de um modo geral obtém-se extractos mais limpos, não utiliza solventes para a eluição e o volume da amostra para análise é menor. Por outro lado, o analito necessita de ser mais volátil e termicamente estável para ser dessorvido e determinado por Cromatografia Gasosa [41].

A microextração em fase sólida – SPME (Solid-Phase Microextraction) – é uma técnica moderna desenvolvida por Arthur e Pawliszyn [39, 41].

Neste método é utilizada uma fibra de sílica fundida, recoberta com um filme fino de um polímero (por exemplo: polidimetilsiloxano, poliacrilato ou carbowax) ou um adsorvente sólido (por exemplo: carvão activado microparticulado). Esta fibra está contida num suporte apropriado. Quando não está a ser utilizada encontra-se recolhida no interior da seringa, mas quando pretende-se analisar uma amostra, é introduzida num frasco, sendo exposta à sua matriz (líquida ou gasosa) que contém o(s) composto(s) em estudo, durante um período de tempo já pré-determinado. Os compostos que possuírem afinidade com a fibra vão ser adsorvidos nesta. De seguida, recolhe-se a fibra no seu

dispositivo, para sua protecção, até ser inserida no injector de um cromatógrafo gasoso. Depois de inserir a fibra no cromatógrafo, esta é exposta para ocorrer a dessorção completa dos compostos, este período de tempo é pré-definido. De seguida procede-se à quantificação dos compostos adsorvidos.

Um esquema pormenorizado da seringa e da fibra pode ser visualizado na figura seguinte.

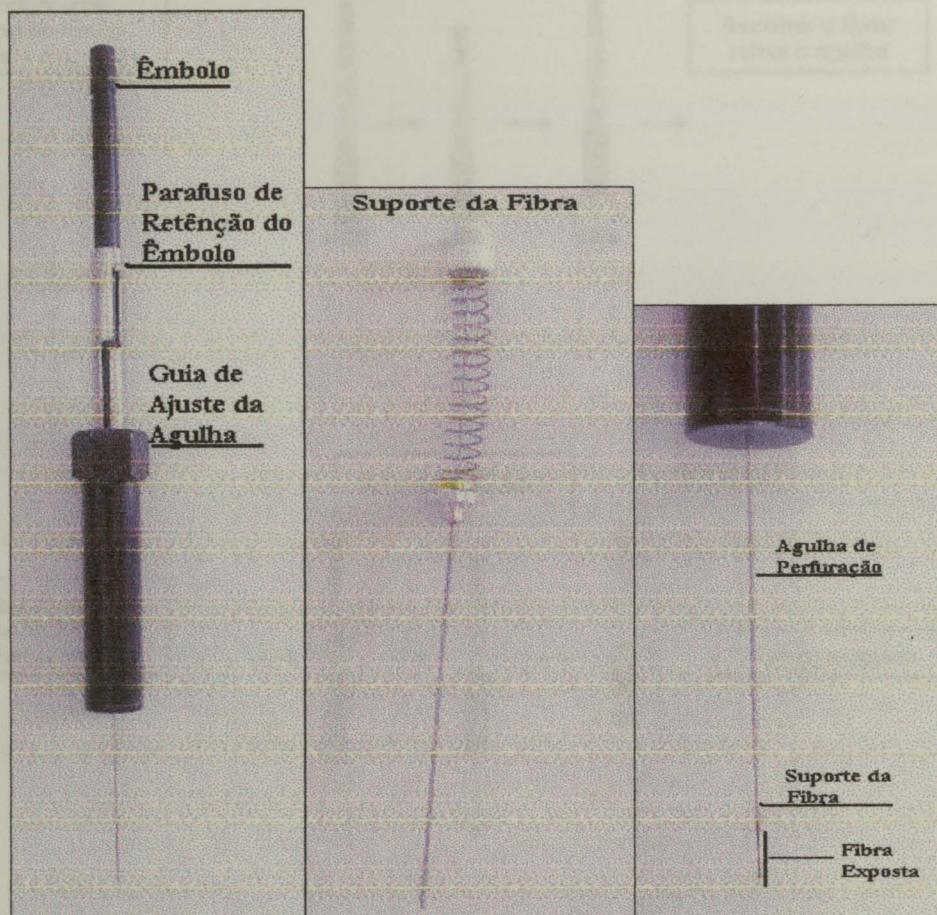


Figura 10 – Representação esquemática da seringa, do suporte e da fibra utilizada em SPME.

Resumindo, o método de SPME possui dois passos fulcrais: em primeiro, a extracção do composto através de uma fibra de SPME que é colocada na matriz da amostra; em segundo, a dessorção que ocorre dos compostos que estão no revestimento polimérico da fibra, num injector devidamente aquecido de um cromatógrafo. A quantidade de composto que foi adsorvido pela fibra tem uma relação linear com a sua concentração em solução.

Na figura seguinte encontra-se representado o procedimento de extracção por SPME.

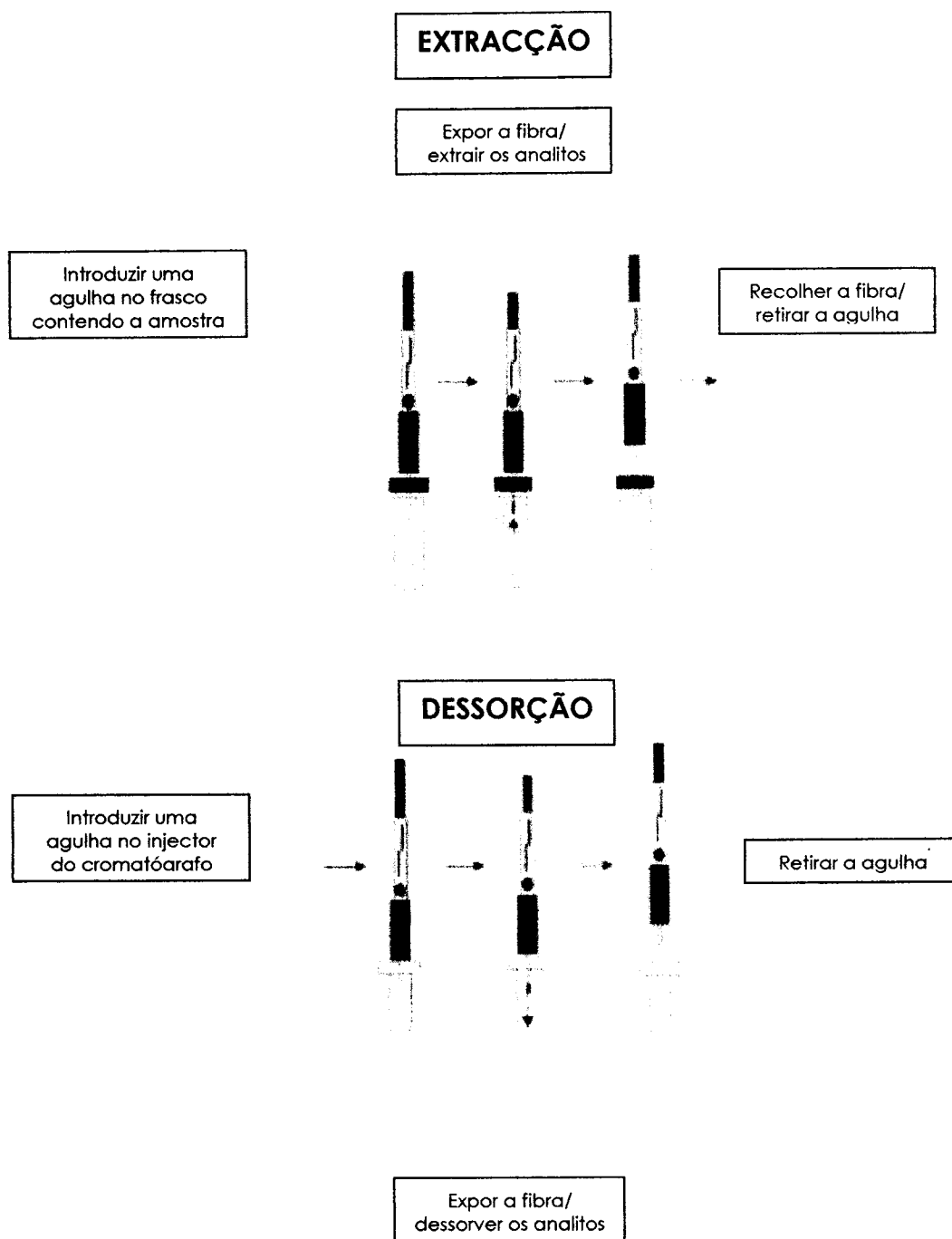


Figura 11 – Procedimento de extracção e dessorção numa análise por SPME.

1.4.1.1.1. Parâmetros que Influenciam a Eficiência

Existem diversos parâmetros que podem ser otimizados e que influenciam as técnicas de extracção:

- Tipo de Fibra
- Modo de extracção/ adsorção
- Temperatura de adsorção
- Tempo de adsorção
- Temperatura de dessorção
- Tempo de dessorção
- Adição de sal
- Alteração de pH
- Agitação.

➤ Tipo de Fibra

A fibra a utilizar deve possuir elevada afinidade com o composto que se pretende extrair da amostra, mas não deve adsorver os restantes compostos pertencentes à matriz. Pretende-se obter em simultâneo, um efeito de concentração e de selectividade. Cada fibra tem uma indicação para determinado grupo de compostos. Tendo em conta que 1 cm da fibra é que está exposto à matriz da amostra, o revestimento da fibra de SPME deve ser apolar, ou fortemente polar. Se o revestimento for apolar extrai mais facilmente compostos apolares, e vice-versa.

No mercado existem fibras de espessura variável. A espessura influencia de igual modo os resultados relativamente à extracção, em que a difusão do analito desde a matriz da amostra até ao revestimento da fibra tem uma razão proporcional à sua espessura. Um filme espesso consegue remover eficazmente da matriz compostos cujos pontos de ebulição são elevados, mas a sua velocidade para dessorver esses mesmos compostos é menor, podendo numa próxima extracção transportar os analitos.

➤ Modo de Extracção

A extracção pode ser realizada em "headspace" ou por imersão. Se os analitos exibem pressão de vapor, a sua extracção pode ser realizada tanto por imersão directa da fibra na amostra (extracção em imersão), como pela colocação da fibra no meio gasoso sem contacto directo com a amostra (extracção em "headspace"). Assim quanto maior a pressão de vapor do composto que se pretende extrair será aconselhável utilizar em "headspace" (apresenta a vantagem de não entrar em contacto com a amostra), mas

se os analitos não exibirem pressão de vapor, devem ser extraídos apenas por imersão da fibra.

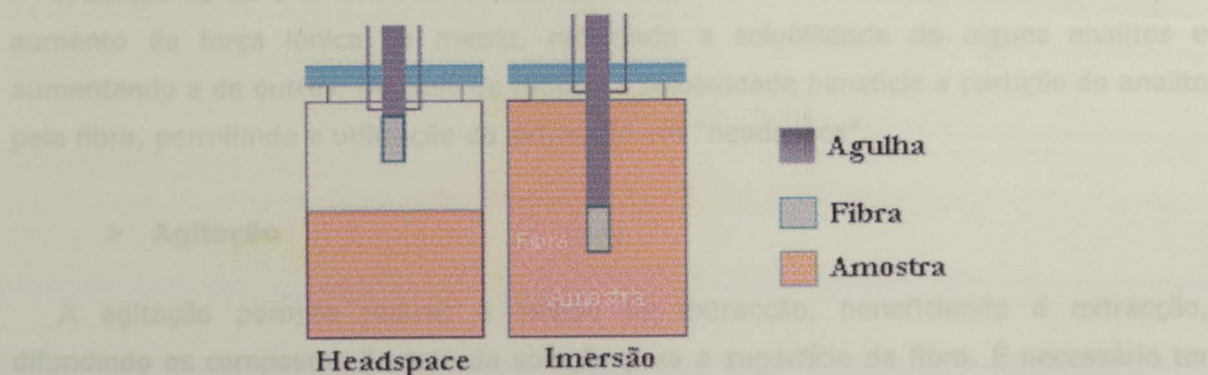


Figura 12 – Métodos de amostragem em "headspace" e imersão.

➤ Temperatura de Adsorção

Quando se aumenta a temperatura de adsorção, a pressão de vapor do composto que se pretende analisar também aumenta, permitindo uma volatilização dos compostos para a região de "headspace". Mas a temperatura não pode ser demasiado elevada porque pode provocar a dessorção do composto na fibra, ou mesmo, alterar a sua estrutura. Através desta simbiose, pode-se definir uma temperatura que permita obter uma eficiência máxima de extracção por SPME.

➤ Tempo de Adsorção

O tempo de adsorção será um parâmetro de optimização, pois afecta a quantidade de analito na fibra. Inicialmente a adsorção deve ser rápida, tendo de seguida uma fase mais lenta quando a fibra começa a ficar saturada na sua superfície e o equilíbrio é atingido.

➤ Temperatura/Tempo de Dessorção

A dessorção deve ser realizada com uma temperatura que seja suficientemente elevada e durante um tempo bastante alargado, para que o analito seja completamente removido da fibra para o injectador do cromatógrafo. Para testar o tempo de dessorção, a fibra deverá permanecer no injectador do cromatógrafo durante períodos crescentes, avaliando as áreas obtidas.

➤ **Adição de Sal/Alteração do pH**

A adição de sal à amostra e/ou alteração de pH antes da extracção, pode provocar o aumento da força iónica da matriz, reduzindo a solubilidade de alguns analitos e aumentando a de outros. No caso de reduzir a solubilidade beneficia a partição do analito pela fibra, permitindo a utilização da extracção em "headspace".

➤ **Agitação**

A agitação permite reduzir o tempo de extracção, beneficiando a extracção, difundindo os compostos do seio da solução para a superfície da fibra. É necessário ter uma agitação constante e consistente para os resultados não apresentarem uma precisão baixa.

1.4.2. Método Cromatográfico

A cromatografia constitui um método físico que permite separar, identificar e quantificar os componentes de uma mistura. A cromatografia é o melhor método aplicado na separação de componentes, em que os mesmos são distribuídos entre duas fases: uma estacionária (sólida ou líquida, aderente a um meio suporte sólido poroso) com grande área superficial, e outra móvel (amostra a analisar) que contacta a primeira, em que poderá existir relações de afinidade.

Existe uma classificação, mas de um modo mais simplista, em que apenas atende à natureza física da parte móvel: líquida (cromatografia líquida – LC), gasosa (cromatografia gasosa – GC) – caso em estudo – ou de fluido super crítico (na qual a fase móvel consiste num fluido que se encontra comprimido e a uma pressão superior à crítica, onde também pode ser designada por cromatografia de fluido, gasosa de alta pressão ou gasosa densa) [40].

1.4.2.1. Mecanismo da Separação Cromatográfica (Cromatografia Gasosa)

No momento da introdução da amostra, se esta não for já gasosa vai ser vaporizada e depois arrastada pelo gás arrastador através da coluna. Quando atinge a fase estacionária uma parte do vapor é absorvida estabelecendo um equilíbrio entre esta parte e uma outra que permaneceu na fase gasosa. A quantidade que não foi absorvida move-se com o gás de arraste, onde se vai estabelecer um equilíbrio com a fase estacionária. Em simultâneo o gás de arraste puro atinge o ponto da fase estacionária, onde o vapor que inicialmente foi absorvido e estava em equilíbrio faz com que uma

parte deste entre novamente na fase gasosa de forma a obter um novo equilíbrio. Assim, o vapor em contínuo deixa a fase estacionária para entrar na fase gasosa, na retaguarda da zona de vapor, sendo removido da fase gasosa na frente da zona. O movimento descrito anteriormente, para dentro e para fora do gás de arraste, é o mecanismo fundamental da cromatografia gasosa que resulta num movimento compacto da amostra através da fase estacionária [23]. Na figura 13 encontra-se representado uma distribuição ideal da amostra entre a fase estacionária e o gás de arraste.

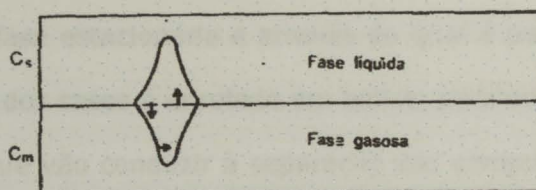


Figura 13 – Distribuição do soluto pelas duas fases [23].

A distribuição de vapor entre as duas fases é descrita pela lei de Henry, representada pela seguinte equação (8):

$$k = C_s / C_m \quad (8)$$

em que C_m é a concentração do componente na fase móvel (gasosa), k é a razão de partição, e C_s é a concentração do componente na fase estacionária (líquida).

A razão de partição é uma medida para a distribuição de vapor existente entre as duas fases e é o inverso do coeficiente de partição; o valor desta é determinado pela velocidade com que a zona de vapor passa através da fase estacionária. Sendo assim, os compostos que possuem preferência para serem absorvidos pela fase estacionária e por inferência se movem de uma forma mais lenta através da coluna, possuem uma razão de partição de valor superior do que os compostos que não são imediatamente absorvidos.

1.4.2.2. Instrumentação Básica de um Cromatógrafo (em Fase Gasosa)

Na Figura 14 encontra-se esquematizado um cromatógrafo de fase gasosa.

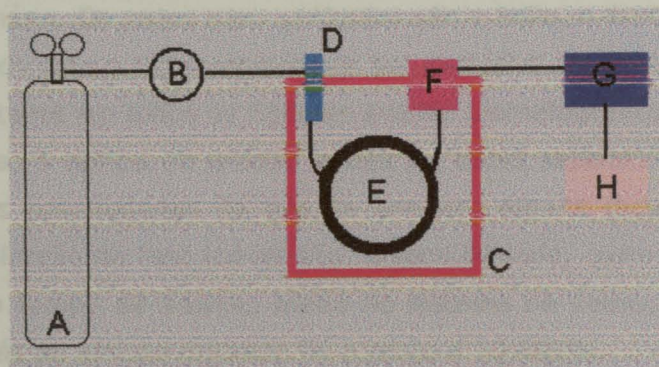


Figura 14 – Diagrama esquemático das unidades de um cromatógrafo de fase gasosa [28].

A – Cilindro do gás de arraste; B – Mano redutor; C – Fornalha termostatzada ou compartimento aquecido electricamente; D – Injector da amostra; E – Coluna; F – Detector; G – Medidor de fluxo; H – Registador.

O gás transportador é geralmente fornecido por um cilindro (A), sendo a sua pressão regulada por um mano redutor (B). Mas, o ponto fulcral de um cromatógrafo é um tubo no qual se encontra a fase estacionária e através do qual é percorrido o gás de arraste. Este tubo que na parte dos casos é enrolado em hélice, para economia de espaço, é onde ocorre os fenómenos que vão conduzir à separação dos componentes da mistura, sendo designado de coluna. A amostra a analisar é introduzida no fluxo do gás de arraste, através de uma micro-seringa, por um septo que conduz ao injector (D), sendo os componentes daquela separados na coluna (E). A velocidade e eficiência da separação, bem como a sua reprodutibilidade, são dependentes da temperatura, por este motivo as colunas encontram-se montadas num forno de precisão, de temperatura controlada ao décimo de grau, por forma a garantir assim uma boa reprodutibilidade das condições de trabalho (C). À saída das colunas, o gás efluente da amostra é analisado por um detector (F), respondendo aos compostos envolventes ao produzir um sinal de saída que é indicado por um registador (H). A resposta ou respostas do detector, são apresentadas pelo registador, em que constituem o cromatograma. A medição do caudal da fase móvel gasosa pode ser feita à saída da coluna por um fluxímetro (G).

➤ Gás de Arraste e Controlador de Pressão

O gás de arraste deve ser inerte, de modo que, não reaja nem com a amostra nem com a fase estacionária. Os gases mais utilizados são o hélio, o azoto, anidrido carbónico e o hidrogénio, tendo este o inconveniente de ser explosivo. A escolha do gás de arraste apropriado é importante em todos os tipos de análise cromatográfica. Em alguns casos, a eficiência da coluna, o tempo de análise a alta ou baixa sensibilidade do detector são determinados pelas propriedades do gás de arraste. Alguns factores que devem ser considerados na selecção da fase móvel são: disponibilidade, custo, efeito da separação desejada, efeito no tempo de análise, efeito no sistema de detecção e a segurança da operação [29]. O gás de arraste utilizado foi o azoto a 99,999%.

Os caudais geralmente usados devem ser regulados com válvulas redutoras de alta pressão, ligadas directamente à garrafa.

➤ Sistema Injector da Amostra

A amostra – gasosa, líquida ou em solução – é introduzida por uma seringa hipodérmica, através de um septo de borracha, directamente no topo da coluna ou numa câmara de injeção atravessada pelo gás de arraste e aquecida a uma temperatura superior à do ponto de ebulição do componente menos volátil. Deste modo a vaporização é instantânea, em que segue para a coluna o gás resultante (a analisar) e o gás de arraste. O rigor da sua concepção é importante para poder obter cromatogramas de alta qualidade, sendo fundamental que a amostra seja de uma forma rápida e completa evaporada.

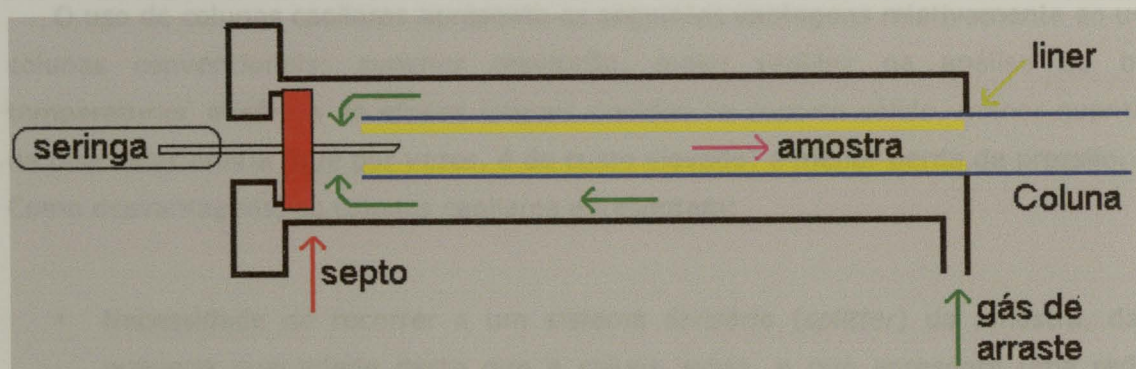


Figura 15 – Esquema ilustrativo do sistema injetor da amostra no cromatógrafo [28].

O modo e as condições sob as quais a amostra é introduzida na coluna têm uma pesada influência na qualidade dos resultados. A quantidade de substância injectada deve ser tão pequena quanto o possível (em atenção aos limites de detecção), e deve ser rapidamente introduzida para que a sua evaporação seja instantânea e completa. A temperatura no ponto de injeção deve ser controlável e constante. Uma possível avaria neste sistema pode provocar o aparecimento de picos assimétricos. Este fenómeno pode também ser causado por sujidade ou por uma injeção de grandes quantidades de amostra.

➤ **Colunas**

As colunas que são normalmente utilizadas em cromatografia gasosa são tubos, em geral, metálicos (aço, cobre, alumínio) ou de vidro, agrupando-se em dois tipos fundamentais: com enchimento e tubulares abertas (capilares), a utilizada neste estudo.

▪ **Colunas Capilares^[40]**

As colunas capilares possuem um diâmetro interno da ordem de 0,25-1 mm, e o seu comprimento varia entre os 5m até valores superiores de 300 m, possui uma forma helicoidal, em vidro, aço inoxidável, nylon ou cobre, não apresentando um suporte sólido como as colunas anteriores; a fase estacionária é constituída por um fino filme (ordem de μm) que reveste a parede interior da coluna.

O uso de colunas capilares apresenta as seguintes vantagens relativamente ao uso de colunas convencionais: superior resolução, maior rapidez na análise de baixas temperaturas, ausência de efeitos laterais devidos ao suporte sólido, menor quantidade de fase estacionária (que por vezes, é de custo elevado) e menor perda de pressão.

Como desvantagens, as colunas capilares apresentam:

- Necessidade de recorrer a um sistema divisório (*splitter*) da amostra, dada a pequena quantidade desta que a coluna exige, e que apresenta uma reduzida quantidade de fase estacionária. A amostra é injectada, por meio de uma microseringa, na corrente de gás de arraste, em seguida é dividida para que apenas uma fracção seja admitida na coluna. Este sistema divisório é habitualmente aquecido a uma temperatura de 50-100 °C superior à máxima da coluna, podendo levar à decomposição da amostra.
- Exactidão inferior na análise quantitativa devido a dificuldades que ocorrem no sistema divisório da amostra.
- A fase estacionária tem uma maior dificuldade de preparação.
- Custo superior.
- Menor tempo de duração e facilidade de obstrução.
- Inferior temperatura máxima utilizável.

A figura seguinte ilustra um esquema adaptado de injeção por modo *split*.

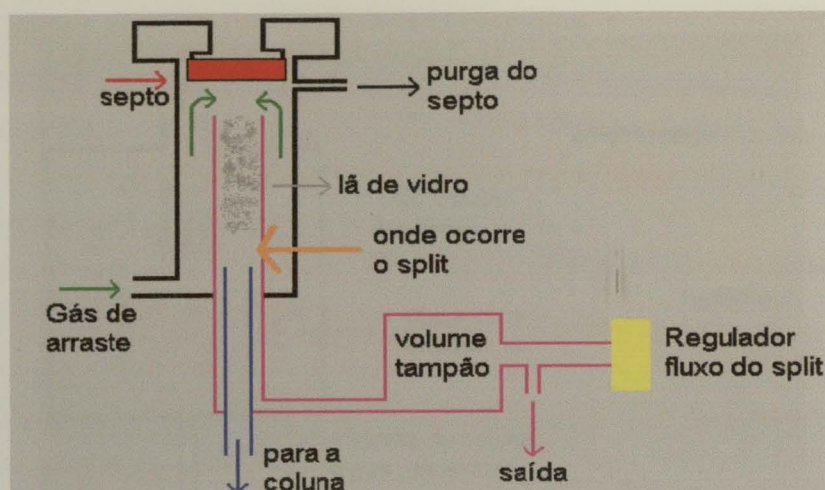


Figura 16 – Esquema adaptado de injeção através de um sistema *split* [28].

➤ **Forno**

É necessário um controlo rigoroso da temperatura da coluna, quer se trate de mantê-la invariável, quer de obter temperaturas programadas. A temperatura da estufa da coluna deve ser controlada por um sistema sensível a variações de $0,01^\circ$ e que mantenha um valor constante até $0,1^\circ \text{C}$.

➤ **Detectores**

De um modo geral, a detecção em cromatografia gasosa é mais simples e também mais sensível do que, por exemplo, em cromatografia líquida. Existe uma maior facilidade de ionização de moléculas na fase gasosa e maior sensibilidade da medida de propriedades de iões do que moléculas neutras [40].

Embora seja conhecida uma ampla variedade de detectores de cromatografia gasosa, o detector utilizado foi o de captura electrónica, sendo o alvo de descrição.

▪ **Detector de Captura Electrónica (ECD)**

Este detector, do tipo não destrutivo e dependente da massa, é formado por um emissor β radioactivo (^3H ou ^{63}Ni) o qual ioniza o gás de arraste produzindo electrões que geram uma corrente eléctrica (entre 10^{-8} e 10^{-9} A) por acção da diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos. Quando um componente (soluto) da amostra inicial, com uma afinidade electrónica elevada, penetra na câmara, as suas moléculas capturam electrões no qual resulta uma redução de intensidade de corrente. Dando um sinal para o amplificador, pode-se relacionar a intensidade com a concentração do soluto no eluato, através do cromatograma que se obtém.

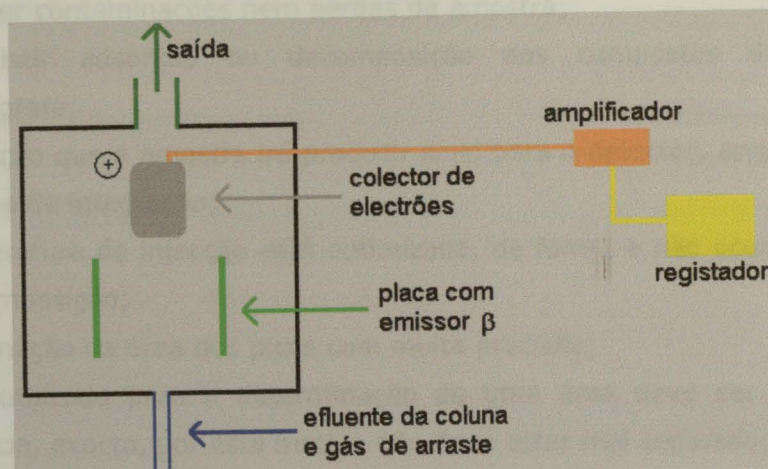


Figura 17 – Esquema do Detector de Captura Electrónica [28].

O ECD é utilizado para detectar e analisar compostos (ou seus derivados) que possuem uma elevada afinidade electrónica, nomeadamente, os compostos halogenados (pesticidas, insecticidas e halocarbonetos). Este detector apresenta uma elevada selectividade e alta sensibilidade, sendo o seu limite da ordem de 10^{-5} $\mu\text{g/l}$, na detecção de vestígios de pesticidas e drogas [38, 40].

Como principal desvantagem do ECD pode ser nomeado a forte dependência da resposta obtida relativamente às condições experimentais (fluxo gasoso, temperatura e parâmetros electrónicos).

1.4.3. Análise Qualitativa

A identificação da amostra pode ser efectuada ao comparar o tempo ou volume de retenção de um padrão com o da amostra. Se um composto já conhecido possuir o mesmo tempo de retenção que um dado composto da amostra pode-se tratar da mesma substância.

Para efectuar uma análise qualitativa é necessário saber a natureza da amostra e efectuar testes preliminares (como densidade, solubilidade em água, etc.) [29].

1.4.4. Análise Quantitativa

Ao analisar um determinado cromatograma pode-se determinar a composição quantitativa de todas ou de alguns dos elementos existentes na amostra. Para efectuar a determinação é necessário, segundo a referência bibliográfica [29]:

- Não haver contaminações nem perdas da amostra;
- Não existir adsorção ou decomposição dos compostos de interesse no cromatógrafo;
- Certificação que a amostra irá produzir sinal para o detector, amplificador ou para o sistema de integração;
- A temperatura de injeção está optimizada, de forma a não ocorrer isomerização ou decomposição;
- Determinação da área dos picos com muita precisão;
- O pico utilizado para a determinação de uma área deve ser apenas de uma substância, exacto, por este motivo não deve estar mal separado;
- A amostra deve estar sempre homogénea;
- Introdução correcta da amostra, durante a injeção;
- A operação deve ser bastante precisa, sem alterar dados de resolução e retenção;
- Pesquisa sobre possíveis erros.

Quando se obtém o cromatograma, faz-se a integração dos sinais obtidos, o sinal emitido pelo detector vai estar em medida proporcional à quantidade de amostra injectada. A determinação com exactidão e precisão da área dos picos de interesse pode ser feita pelo método de integração da área dos picos, pela altura do pico ou por outros tipos de integração. Estas medidas obtidas podem ser relacionadas com a concentração de uma substância da amostra pelos métodos de [29]:

- *Normalização* – onde as substâncias devem estar eluídas e a resposta do detector deve ser igual para todas; compara-se a área obtida no cromatograma com a percentagem de composição da mistura.
- *Factor de Resposta* – pode ser determinado ao injectar uma mistura de substâncias de que se pretende determinar os factores, de concentração conhecida, de seguida relaciona-se a percentagem desconhecida e a observada para cada composto.
- *Padrão Interno* – adiciona-se uma amostra de uma substância padrão à análise, e relaciona-se as duas áreas obtidas; a substância utilizada como padrão interno deve ser idealmente parecido com a substância a ser quantificada, ter tempos de concentração parecidos, ser inerte, não fazer parte da amostra e ficar separada das demais substâncias da amostra; é o melhor método para este tipo de análise, mas ao ser o mais trabalhoso e também o menos sensível a erros de injeção.
- *Calibração Externa* – compara-se a área da substância a ser quantificada com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrões de concentrações conhecidas; obtém-se um cromatograma para cada uma das concentrações, que vão permitir calcular a concentração da substância na amostra.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentado uma relação do material necessário para a realização deste trabalho, a descrição da instalação experimental e das diferentes metodologias utilizadas no procedimento experimental para a degradação de 2,4-DCP e PCP, e a delineação de alguns ensaios *batch* realizados com casca de amêndoa.

2.1. Materiais

2.1.1. Reagentes

Clorofenóis obtidos da Supelco: 2,4-Diclorofenol (2,4-DCP); 2,4,6-Triclorofenol (2,4,6-TCP) e Pentaclorofenol (PCP).

As soluções mãe de 2,4-DCP com concentrações de 516 mg/l e 5,16 mg/l, 2,4,6-TCP com concentrações de 1008 g/l e 5,04 mg/l e PCP a 500 mg/l e 5,00 mg/l foram preparadas com 2-propanol (Merck).

Reagentes para SPME: água destilada e ácido sulfúrico p.a. (Fluka).

Adsorventes: cinzas de carvão provenientes da Central Termoeléctrica da Tapada do Outeiro em Medas, e casca de amêndoa mole do norte do país (Mirandela).

2.2. Instalação Experimental

2.2.1. Ensaios em *Batch*

Nos ensaios *batch* pretendeu-se determinar dois parâmetros fundamentais: tempo de agitação (ou tempo de equilíbrio) e isotérmicas de adsorção.

Estes ensaios foram apenas efectuados para a casca de amêndoa, uma vez que esta metodologia já tinha sido realizada para as cinzas de carvão, pela Eng.^a Ana Polidoro. No entanto iremos utilizar os seus resultados apenas como termo de comparação com a casca de amêndoa.

Foram especificados dois tipos indispensáveis de ensaios: tempo de equilíbrio e isotérmicas de adsorção.

Na Figura 18 apresentam-se o adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção.



Figura 18 – Fotografia da casca de amêndoa utilizada nos ensaios de adsorção *batch*.

2.2.1.1. Tempo de Equilíbrio

Para estimar o tempo de equilíbrio da adsorção do PCP realizaram-se ensaios *batch*. Em oito matrizes de Erlenmeyer de boca larga de 250 ml colocou-se, em cada, 100 ml de solução aquosa de PCP a 500 $\mu\text{g/l}$ (preparada a partir da diluição da solução mãe M_1 de PCP) e uma quantidade de 200 mg de adsorvente pesado numa balança Mettler AE200. Os matrizes foram colocados num agitador orbital SMS AOS-1 Série B, conforme se pode verificar na figura seguinte, cuja velocidade de rotação era a máxima do equipamento (220 r.p.m.), sob temperatura ambiente (variável não controlada).



Figura 19 – Fotografia do agitador orbital SMS AOS-1.

Os ensaios foram delineados para uma duração de 24 horas, retirando-se as respectivas amostras sequencialmente a tempos conhecidos (15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h e 24 h) a partir do tempo zero, sendo este correspondente ao tempo no qual todas as amostras foram colocadas no agitador orbital, até terminar a corrida. As amostras foram sequencialmente recolhidas através de filtração – conforme se pode

visualizar na Figura 20 - em frascos de capacidade de 60 ml (devidamente rotulados e sempre em duplicado) para análise posterior por SPME-GC. O procedimento seguido foi exactamente igual ao seguido para o estudo das cinzas de carvão.

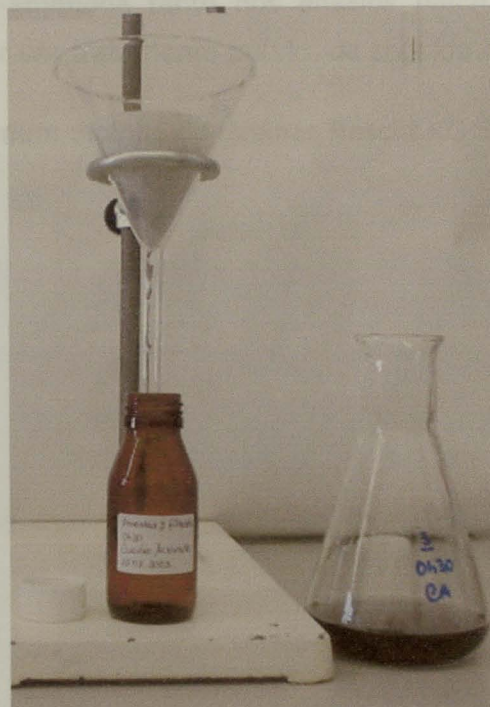


Figura 20 – Fotografia da uma amostra a ser recolhida por filtração, após adsorção *batch*.

2.2.1.2. Isotérmicas de Equilíbrio

O método de estudo para a isotérmica de adsorção do PCP pela casca de amêndoa consistiu, de igual modo ao tempo de equilíbrio, em ensaios *batch*. A metodologia consistiu em manter a mesma capacidade dos matrizes de Erlenmeyer, a velocidade do agitador orbital, a temperatura ambiente (embora esta seja variável) e a quantidade de solução de PCP de 100 ml, sendo os ensaios programados para o tempo de equilíbrio previamente determinado, considerando diferentes concentrações para cada nível, e em cada nível diferentes quantidades de adsorvente.

As amostras seriam recolhidas ao fim do tempo de equilíbrio considerado e com procedimento final ao do tempo de equilíbrio (filtração e análise).

2.2.1.3. Tratamento prévio da casca de amêndoa

A casca utilizada foi adquirida numa empresa de comercialização de frutos secos em Mirandela.

Para utilizar a casca de amêndoa tanto nos ensaios *batch* como nos ensaio em coluna, foi necessário efectuar um tratamento prévio, de seguida descrito:

- Moagem da casca inteira num moinho de lâminas Rescht KG SK1 – Figura 21



Figura 21 – Fotografia do moinho de lâminas Rescht KG SK1.

- Peneiração e separação por tamanhos de partículas, com peneiros Endecotts, de forma a obter a granulometria desejada (125 a 300 μm).
- Secagem da granulometria pretendida num forno WTB Binder F53, durante um período de 24 horas com uma temperatura de, aproximadamente 105° C, antes da sua utilização em qualquer ensaio.

2.2.2. Ensaio em Coluna de Adsorção

Os ensaios em coluna foram efectuados para os dois tipos de adsorvente em causa: as cinzas de carvão e a casca de amêndoa. O procedimento seguido para ambas foi igual. O esquema de montagem consistiu numa coluna de vidro com 2 cm de diâmetro interno, e 23 cm de altura, na qual foram introduzidas 10 gr de adsorvente, com base nos ensaios estudados por *Kao et al.* [artigo do kao], cuja granulometria está entre 125 e 300 μm . No fundo e no topo do material adsorvente inserido na coluna, colocou-se algodão, com a principal função de impedir o arraste do material adsorvente.

Na figura seguinte encontra-se representada a montagem experimental efectuada.

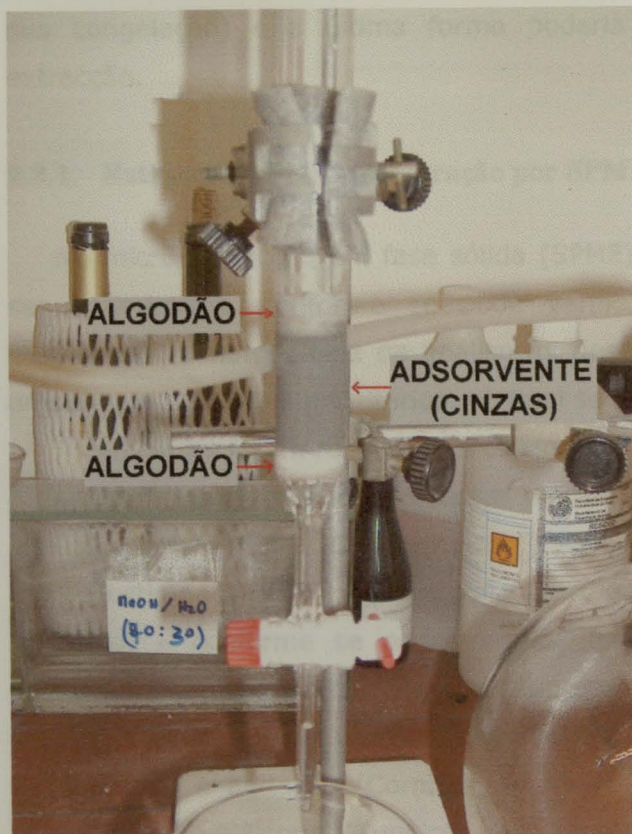


Figura 22 – Fotografia da coluna de adsorção.

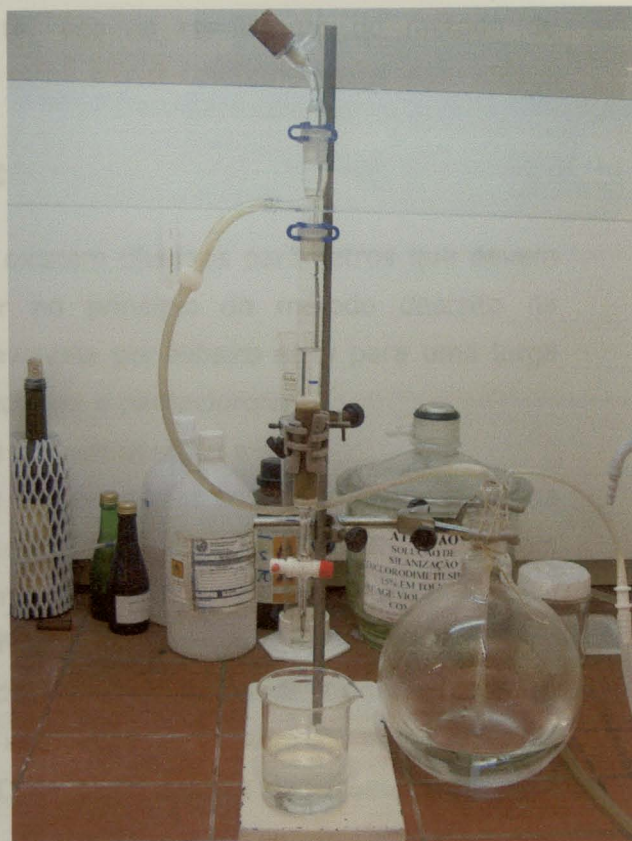


Figura 23 – Fotografia geral da montagem experimental.

O caudal de entrada na coluna era proveniente do sistema de ar comprimido instalado no laboratório LEPAE. O caudal teórico de passagem do clorofenol a tratar pela coluna é análogo variou conforme os ensaios que se pretenderam estudar.

2.3. Quantificação dos Clorofenóis

Para efectuar a análise e quantificação do composto são necessárias técnicas bastante apuradas. Estes poluentes são vestigiários devido à ordem de concentração estar na gama dos $\mu\text{g/l}$ e o seu limite, conforme já mencionado, nas águas superficiais ser desta mesma gama. Este facto associado às possíveis interferências englobadas no próprio composto exige a utilização de métodos validados, que permitam devidamente identificar e quantificar a existência do mesmo com graus de incerteza satisfatórios.

A amostra que se pretende analisar precisa de ter uma correcta preservação para obter uma maior exactidão dos resultados. Existem três formas de preservar as amostras que são: congelar à temperatura de -20°C , refrigerar a 4°C e ajustar a solução a pH igual a 2. Entre as formas referidas seleccionou-se a refrigeração a 4°C , uma vez que seriam analisadas pouco tempo depois da recolha (não sendo assim necessário efectuar a

sua congelação) e a última forma poderia ter eco no rendimento do método de extracção.

2.3.1. Extracção e Pré-Concentração por SPME

Na micro-extracção em fase sólida (SPME) existem diversos parâmetros que devem ser optimizados, conforme se pode verificar no princípio do método descrito na introdução. A metodologia da análise foi desenvolvida por *Ribeiro et al* para uma larga amostra de poluentes prioritários, no qual se encontra o pentaclorofenol.

As amostras foram recolhidas e conservadas em refrigeração a 4º C.

Os padrões e as amostras foram extraídos e pré-concentrados por SPME, antes da análise cromatográfica. O sistema de SPME consiste numa fibra de SPME (Supelco), com um revestimento de 85 µm em poliacrilato e montada num suporte para fibras manual (Supelco) – conforme se pode verificar na Figura 10 (Introdução). A extracção foi efectuada em vials foscos roscados (Supelco) de 4 ml de capacidade e agitação de 750 rpm promovida por uma barra magnética (10 × 3 mm PTFE – Supelco) numa placa de aquecimento e agitação (Corning - modelo PC-240). Os septos dos frascos utilizados eram de PTFE/Silicone (Supelco). Na Figura 24 pode-se observar os vials e septos utilizados.



Figura 24 – Fotografia dos vials e septos utilizados.

As condições óptimas desenvolvidas por *Ribeiro et al* nas quais se deve influir de modo a obter uma extracção máxima do PCP e 2,4-DCP (clorofenóis em estudo), encontram-se descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições óptimas para maximizar a extracção do PCP e 2,4-DCP por SPME [43].

Modo de extracção	Temperatura de extracção	Tempo de extracção	pH
Imersão	40 °C	60min	2

De referir que o pH igual a 2 foi ajustado com ácido sulfúrico a 1 M. Importante também expor que se optou por um tempo de extracção de 15 minutos, para que o método de análise fosse mais rápido.

A dessorção foi feita no injector do cromatógrafo a 280 °C durante 3 minutos.

2.3.2. Análise Cromatográfica com Detector de Captura de Electrões (GC-ECD)

O método utilizado para quantificar o PCP ou o 2,4-DCP adsorvido na fibra após extracção por SPME, foi fundamentado na cromatografia gasosa (GC) com detector de captura electrónica (ECD). As condições operacionais e o equipamento utilizado por ambos foram:

- Cromatógrafo gasoso Finnigan 9001, com sistema de injeção split-splitless e detector de captura electrónica, ^{63}Ni
- Sistema computadorizado de aquisição de dados de software *BORWIN*
- Gás de arraste e auxiliar compostos por azoto (99,999%)
- Caudais utilizados:

Gás de arraste, 3 ml/min; make-up, 18 ml/min; Gás de purga do detector, 40 ml/min

- Temperatura do injector split-splitless de 280 °C
- Temperatura do detector de 300 °C
- Coluna capilar DB-VRX
- (30 m de comprimento $\times$ 0.45 mm de diâmetro interno $\times$ 2.55 μm de filme) ou Coluna capilar DB-5MS

(30 m de comprimento $\times$ 0.32 mm de diâmetro interno $\times$ 1 μm de filme)

- Programa de temperaturas para a análise das amostras:
 - Temperatura inicial do forno 150°C durante 1 minuto,
 - Rampa de 10° C/min até 280° C,
 - Patamar a 280° C durante 1,5 minuto.

A quantificação do PCP e do 2,4-DCP foi efectuada pelo método do padrão externo. A resposta do detector foi ajustada diariamente através de um padrão de controlo diário com 15 $\mu\text{g/l}$ de PCP e/ou 40 $\mu\text{g/l}$ de 2,4-DCP (conforme as amostras que se pretendiam analisar nesse dia). Efectuaram-se as diluições consideradas necessárias de modo a que a concentração de PCP e 2,4-DCP se situasse dentro da gama da respectiva curva de calibração.

A Figura 25 ilustra o sistema de SPME para efectuar a extracção do poluente e a Figura 26 ilustra o cromatógrafo gasoso com detector de captura electrónica (GC-ECD) utilizado para quantificação dos mesmos.

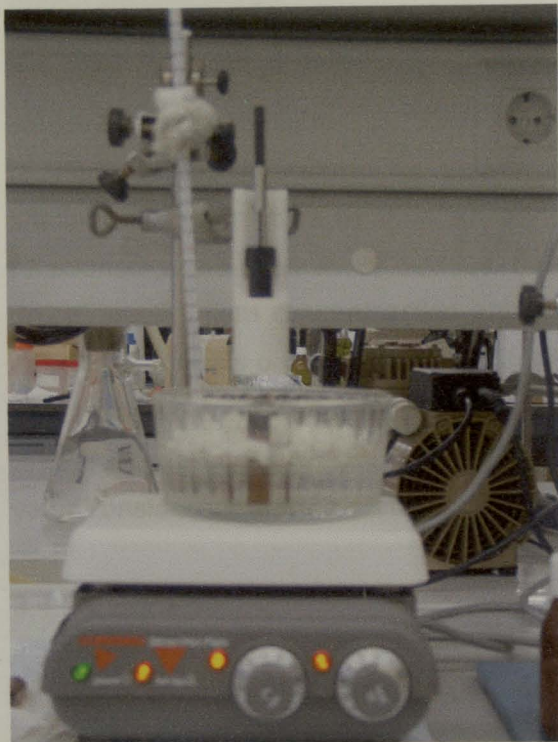


Figura 25 – Fotografia do sistema de extracção SPME.

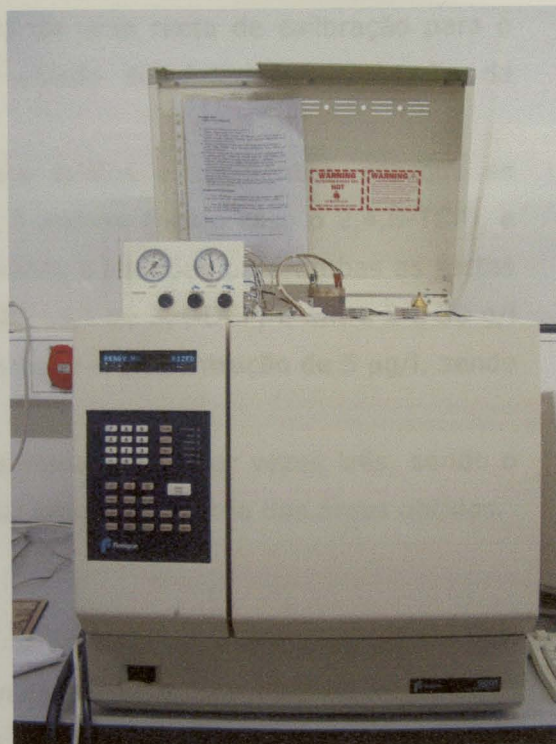


Figura 26 – Fotografia do sistema de extracção SPME.

2.4. Ensaio de Validação do Método

Nesta secção faz-se referência à metodologia seguida para avaliar alguns dos parâmetros que constituem a validação de um método analítico. Deste modo, foi realizado um conjunto de ensaios, descritos pelo EURACHEM/CITAC Guide [20]:

- linearidade, através de calibrações e obtenção dos respectivos intervalos de confiança e limites de detecção;
- precisão, com ensaios de precisão intermédia (ensaio com a mesma concentração em dias diferentes);
- exactidão, com a obtenção da recuperação pelo método da adição de padrão.

2.4.1. Linearidade

A análise da linearidade de resposta do detector ECD do cromatógrafo gasoso é bastante relevante, pois permite avaliar acerca da sensibilidade e linearidade da resposta do ECD a concentrações volúveis do poluente prioritário a analisar, e também concluir qual o nível máximo de concentração que o detector deixa de responder de forma linear.

A linearidade foi estudada através da obtenção de uma recta de calibração para o 2,4-DCP e para o PCP, que relaciona o sinal obtido do detector em função da concentração conhecida.

Foi utilizado o método do padrão interno para ambos os poluentes, em que se adicionou uma amostra de uma substância padrão à análise (neste caso o 2,4,6-TCP), e relacionou-se as duas áreas obtidas. Foram preparados 6 padrões para ambas as rectas de calibração, com concentrações entre 5,16 e 92,88 $\mu\text{g/l}$ de 2,4-DCP, e entre 2 e 30 g/l de PCP, nas quais o padrão interno (2,4,6-TCP) manteve a concentração de 5 $\mu\text{g/l}$, sendo injectados no cromatógrafo no mesmo dia.

Para cada concentração foram efectuadas duas injecções, e por vezes três, sendo o valor considerado para a recta da calibração a média pesada da razão das áreas obtidas.

2.4.2. Precisão

Nesta experiência, a precisão do método foi avaliada através da precisão intermédia. Para tal foram efectuadas extracções consecutivas de uma amostra real de concentração 40 e 15 $\mu\text{g/l}$ de 2,4-DCP e PCP, respectivamente, em oito dias diferentes.

2.4.3. Exactidão

O procedimento para o cálculo da exactidão, pelo método da adição de padrão, consistiu na extracção de:

- uma amostra do solvente utilizado na preparação dos padrões – ensaio em branco (B);
- padrão de concentração 40 $\mu\text{g/l}$ de 2,4-DCP e 15 $\mu\text{g/l}$ de PCP (sem adição do padrão interno pois agora só nos interessa relacionar as áreas) – padrão (P);
- uma amostra que continha 50% do ensaio em branco e 50% do padrão que se pretendia estudar, ou seja para um volume de 4 ml, colocaram-se 2 ml de branco (B) e 2 ml de padrão de concentração 40 $\mu\text{g/l}$ ou 15 $\mu\text{g/l}$, conforme se pretendia estudar o 2,4-DCP ou o PCP, respectivamente.

Ao conhecer a resposta do GC para a amostra B e para o padrão, pode-se prever a resposta que o mesmo GC deveria dar para as amostras que contêm percentagens conhecidas de amostra B e de padrão. A recuperação é calculada com base nesse valor teórico previsto e no valor que foi realmente obtido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais e a sua discussão vão ser expostos neste capítulo. Conforme no capítulo anterior, os resultados obtidos vão estar desfasados com os ensaios em coluna com as cinzas de carvão e a casca de amêndoa e os poluentes 2,4-DCP e PCP, e nos ensaios *batch* com a casca de amêndoa e o PCP. O primeiro apresentará uma maior relevância, sendo o mais focado.

3.1. Validação do Procedimento Analítico

3.1.1. Estudo da Linearidade do Detector de GC-ECD

As Figuras 27 e 28 apresentam as rectas de calibração obtidas para o 2,4-DCP e para o PCP, respectivamente, e também os respectivos limites, superior e inferior, de confiança associados. Os resultados apresentados apresentam um nível de confiança de 95 %. O fundamento teórico deste tratamento estatístico [36] bem como todos os cálculos intermédios que serviram de base para a obtenção da curva de calibração podem ser consultados no anexo A.

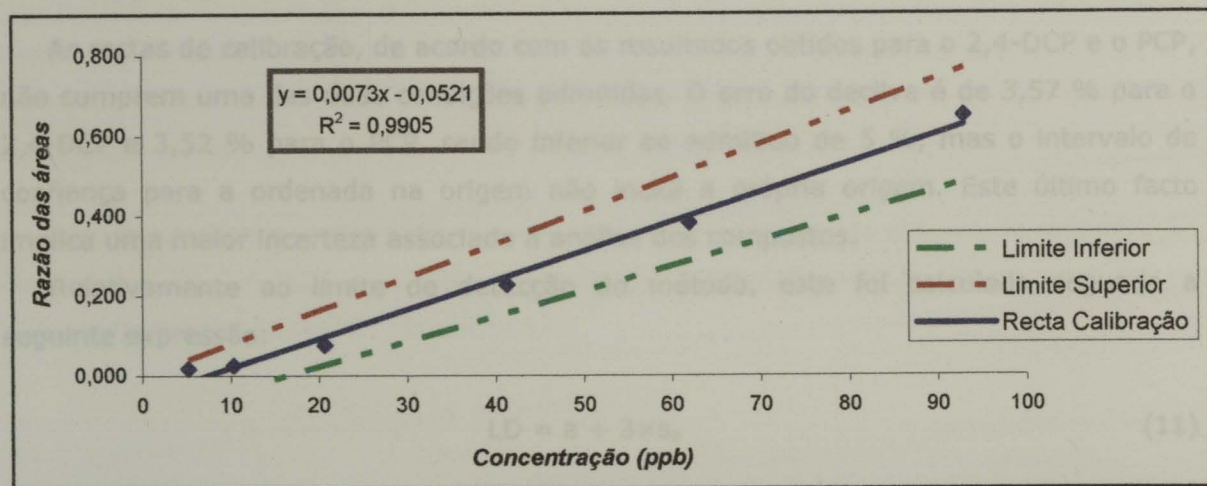


Figura 27 – Recta de calibração do 2,4-DCP e limites de confiança respectivos.

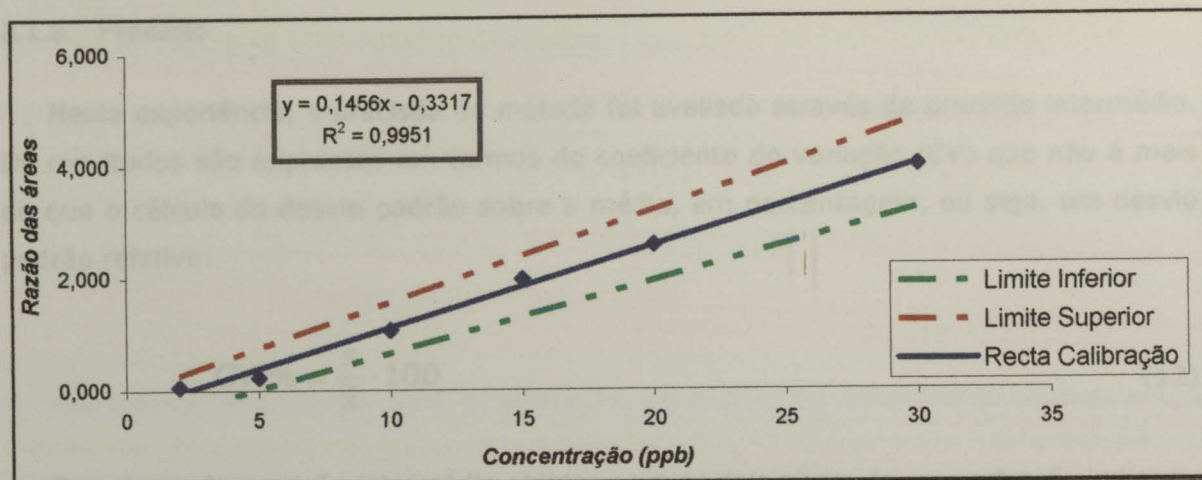


Figura 29 – Recta de calibração do PCP e limites de confiança respectivos.

Para efectuar a validação dos resultados numa recta de calibração deve-se verificar as seguintes condições:

$$S_b/b < 5 \% \quad (9)$$

$$a - S_a < 0 < a + S_a \quad (10)$$

As rectas de calibração, de acordo com os resultados obtidos para o 2,4-DCP e o PCP, não cumprem uma das duas condições admitidas. O erro do declive é de 3,57 % para o 2,4-DCP e 3,52 % para o PCP, sendo inferior ao admitido de 5 %, mas o intervalo de confiança para a ordenada na origem não inclui a própria origem. Este último facto implica uma maior incerteza associada à análise dos compostos.

Relativamente ao limite de detecção do método, este foi calculado segundo a seguinte expressão:

$$LD = a + 3 \times s_a \quad (11)$$

O exemplo de cálculo está em anexo, tendo em conta outros parâmetros necessários para o cálculo. O limite de detecção obtido, em termos de concentração, para o 2,4-DCP foi de 7,284 µg/l, e para o PCP, de 1,755 µg/l. As amostras foram diluídas de modo a que ambas as concentrações estivessem compreendidas na gama de linearidade validada.

3.1.2. Precisão

Nesta experiência, a precisão do método foi avaliada através da precisão intermédia. Os resultados são expressos em termos de coeficiente de variação (CV) que não é mais do que o cálculo do desvio padrão sobre a média, em percentagem, ou seja, um desvio padrão relativo:

$$CV \% = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (12)$$

Os valores de precisão intermédia obtidos para os dois níveis de concentração indicam-se na tabela seguinte. Os resultados dos ensaios que produziram estes valores apresentam-se no anexo B.

Tabela 8 – Resultados referentes à precisão do método analítico.

	[DCP]=40 µg/l	[PCP]=15 µg/l
Precisão intermédia		
(%)	12	1,40

Um valor até 10% é considerado aceitável, dado o tipo de metodologia empregue e nível de concentração usado (na ordem dos µg/l). Contudo, para a concentração de 2,4-DCP, esse valor foi excedido.

3.1.3. Exactidão

Nesta experiência, a exactidão foi avaliada por intermédio de ensaios de recuperação de padrões de 2,4-DCP e PCP de concentração conhecida, recorrendo-se para tal ao método da adição de padrão (equação 13).

$$\eta = \frac{\text{Concentração obtida (padrão + amostra)}}{\text{Concentração esperada}} \quad (13)$$

Os valores de recuperação obtidos para os dois poluentes indicam-se na tabela seguinte. Os resultados dos ensaios que produziram estes valores apresentam-se no anexo B.

Tabela 9 – Resultados referentes à exactidão do método analítico.

	[DCP]=40 µg/l	[PCP]=15 µg/l
Recuperação média (%)	119,9	85,2
Exactidão Intermédia (%)	5,09	8,89

Os ensaios efectuados para a avaliação da exactidão do GC-ECD conduziram a valores de recuperação compreendidos entre 80 e 120%, o que indica que o método de determinação de 2,4-DCP e PCP no GC-ECD é exacto.

3.1.4. Incerteza Global Associada aos Resultados

A incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos ao objecto medido, dentro de alguma sensatez [48].

É de importância crucial distinguir entre erro e incerteza. O erro é definido como a diferença existente entre um resultado obtido individualmente e o seu valor verdadeiro de uma dada medição, sendo obtido um valor isolado. Se todas as fontes do erro forem conhecidas, a parte sistemática de um erro pode ser corrigida, embora a parte aleatória seja definida como variável para determinação. Por outro lado, a incerteza adquire a forma de uma gama, e quando estimada por um dado procedimento analítico e tipo de amostra, pode ser aplicado a todas as determinações descritas. Em contrapartida, não se pode efectuar a correcção da incerteza.

As fontes de incerteza que contribuem para a incerteza global são:

- Incerteza relativa associada à concentração obtida pela recta de calibração, U_1
- Incerteza relativa associada à preparação dos padrões, U_2
- Incerteza relativa associada à exactidão do método, U_3
- Incerteza relativa associada à precisão do método, U_4

A incerteza combinada (U_c) pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$U_c = (U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + U_4^2)^{1/2} \quad (14)$$

O fundamento teórico bem como todos os cálculos intermédios que serviram de base para a obtenção das várias incertezas estão disponíveis no Anexo B.

Os resultados obtidos para as diferentes incertezas e incerteza global indicam-se na tabela 10.

Tabela 10 – Resultados relativos à incerteza global do método de análise para a determinação do 2,4-DCP.

[DCP] ($\mu\text{g/l}$)	Incertezas (%)				
	U_1	U_2	U_3	U_4	U
5,16	34,15	1,50			36,58
10,32	31,13	1,50			33,78
20,64	18,06	1,50			22,32
41,28	7,88	1,49	5,06	12,00	15,29
61,92	5,38	1,48			14,17
92,88	4,30	1,46			13,79

Tabela 11 – Resultados relativos à incerteza global do método de análise para a determinação do PCP.

[PCP] ($\mu\text{g/l}$)	Incertezas (%)				
	U_1	U_2	U_3	U_4	U
2,00	28,27	1,41			29,70
5,00	19,08	1,41			21,14
10,00	7,04	1,34			11,50
15,00	4,21	1,34	8,89	1,40	10,02
20,00	3,50	1,50			9,77
30,00	2,94	1,50			9,58

Para uma melhor visualização apresenta-se, nas figuras 29 e 30, a variação da incerteza global com a concentração dos padrões utilizados.

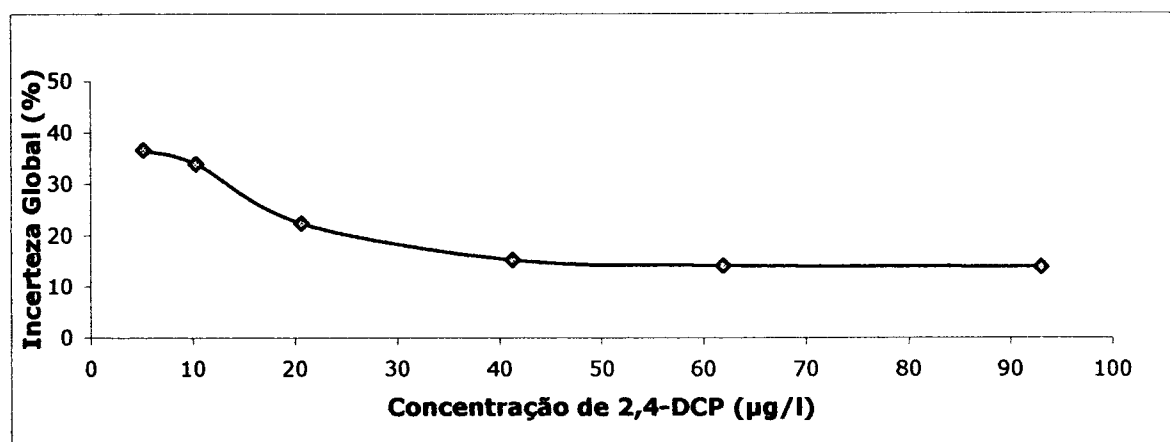


Figura 29 – Representação gráfica da incerteza global do método em função da concentração do padrão de calibração de 2,4-DCP.

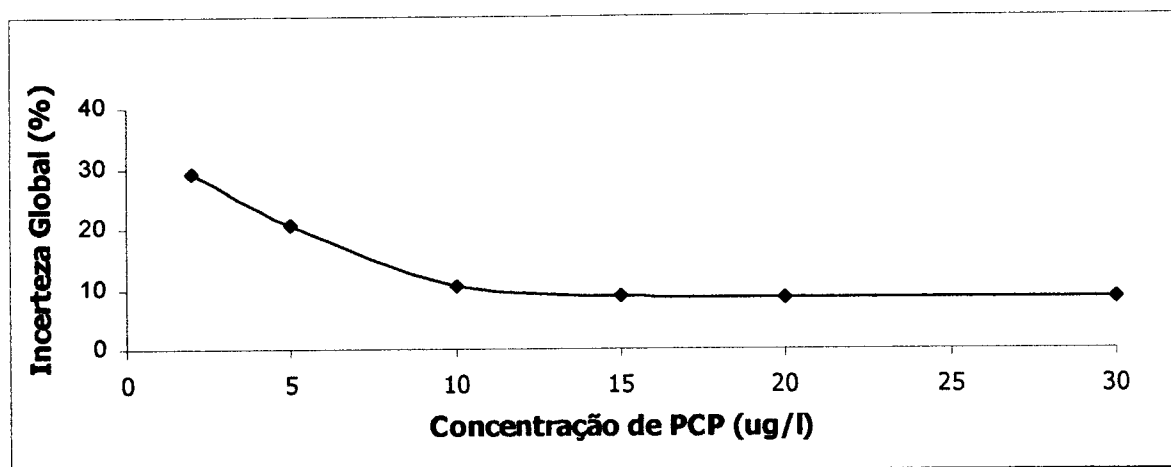


Figura 30 – Representação gráfica da incerteza global do método em função da concentração do padrão de calibração de PCP.

A incerteza global mantém-se praticamente constante para as gamas de concentração alta, subindo exponencialmente para as gamas mais baixas de concentração. Por tal facto, os ensaios foram programados de modo a que os seus resultados se situassem nas gamas de concentração mais elevadas.

3.2. Ensaio de Adsorção em Batch com Casca de Amêndoa

3.2.1. Tempo de Equilíbrio

Conforme mencionado no capítulo do procedimento experimental, oito matrizes de Erlenmeyer contendo 100 ml de solução aquosa do PCP a 500 $\mu\text{g/l}$ e 200 mg de adsorvente (casca de amêndoa), foram agitados e removidos de modo sequencial a tempos conhecidos (15 min, 30 min, 1h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h e 24 h), até ao fim da corrida, de 24 horas. Para análise posterior por SPME-GC os seus itens já foram descritos no capítulo anterior. Os resultados obtidos encontram-se em Anexo C.

3.2.1.1. Preparação da Solução de PCP

A partir da solução mãe M_1 de PCP de concentração 500 $\mu\text{g/l}$ (ver preparação no Anexo A), diluiu-se 100 μl da solução mãe em água destilada, até perfazer um volume de 100 ml. Este volume corresponde apenas a um matraz de Erlenmeyer, tendo de se repetir o mesmo procedimento para os restantes sete matrizes. Obtém-se, assim, uma solução aproximadamente de 500 ppb de PCP.

Cada amostra continha, respectivamente, uma mesma quantidade de casca de amêndoa, cerca de 200 mg, e 100 ml da solução de 500 ppb de PCP.

As amostras foram diluídas para a concentração necessária de modo a poder detectar-se o composto por análise no GC-ECD, e adicionou-se padrão interno (5 ppb de 2,4,6-TCP).

Os resultados obtidos estão representados na Figura 31.

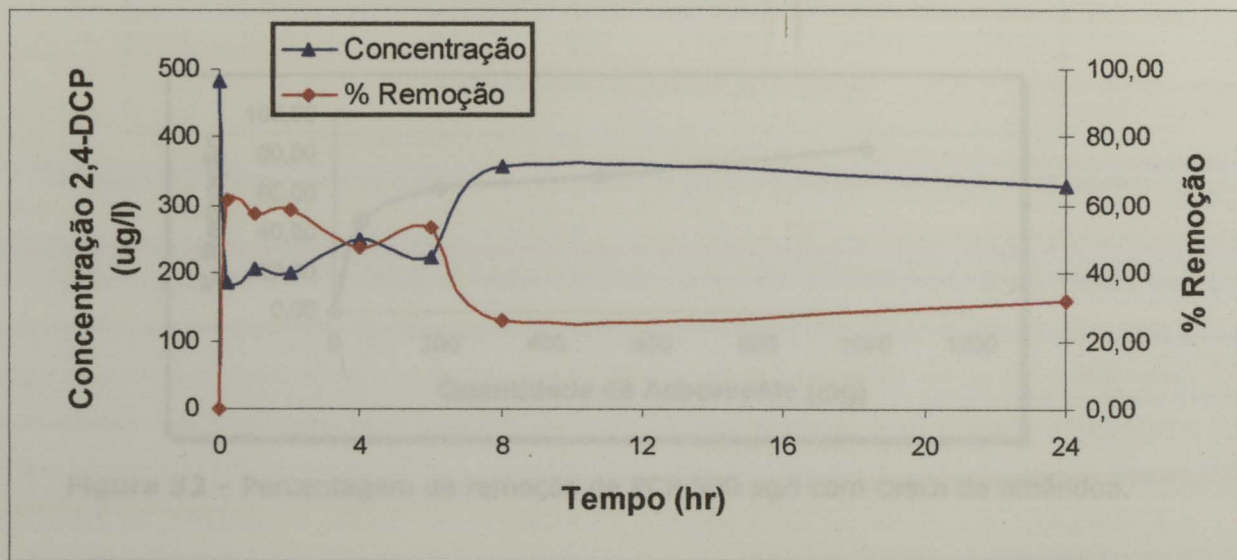


Figura 31 – Representação gráfica dos ensaios do tempo de equilíbrio com a casca de amêndoa como adsorvente.

A percentagem de remoção no tempo inicial é de 0%, constatando-se que a partir dos 15 min até às 6 h de adsorção, aproximadamente, vai estar na gama dos 50 a 60 % de remoção. O valor máximo é de 61,49 %, aos 15 min de adsorção. A remoção média obtida no total das 24 horas foi de 42,06 %, valor para o qual tende o equilíbrio.

3.2.2. Isotérmicas de Equilíbrio

Os ensaios realizados para determinar as isotérmicas de equilíbrio seguiram os mesmos princípios dos realizados para o tempo de equilíbrio mas foram efectuadas algumas alterações. O tipo de casca de amêndoa, a velocidade de agitação, a temperatura e a quantidade de solução permaneceram iguais e o tempo de corrida foi posicionado em 24 h (tempo de equilíbrio). No entanto, desta vez foram preparadas várias soluções compreendendo quatro concentrações diferentes (50, 200, 500 e 1000 µg/l). Para as concentrações 200 e 500 µg/l foram testadas quatro quantidades diferentes de casca de amêndoa, sendo 50, 200, 500 e 1000 mg de casca. Para as concentrações de 50 e 1000 µg/l testaram-se as seguintes quantidades de casca de amêndoa: 200, 500, 1000, 2000 mg.

Os ensaios foram removidos no final do tempo de corrida e analisados posteriormente por SPME-GC. Os resultados obtidos encontram-se em anexo C.

As amostras foram diluídas para a concentração necessária de modo a poder detectar-se o composto por análise no GC-ECD, e adicionou-se padrão interno (5 ppb de 2,4,6-TCP).

Nas figuras seguintes encontram-se representados graficamente as percentagens de remoção para cada uma das concentrações de PCP estudadas.

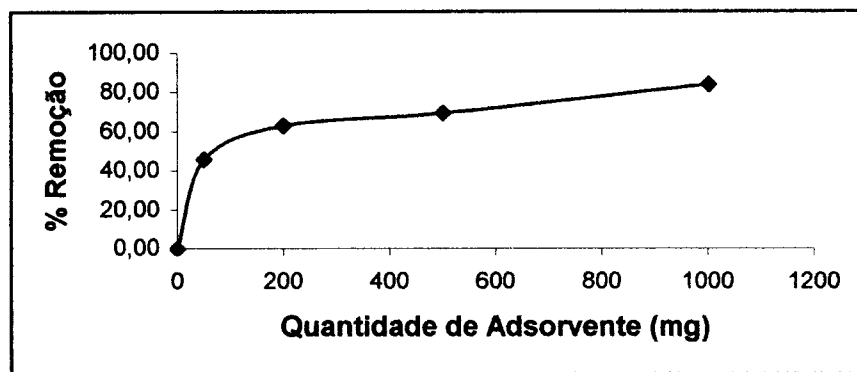


Figura 32 – Percentagem de remoção de PCP 500 µg/l com casca de amêndoa.

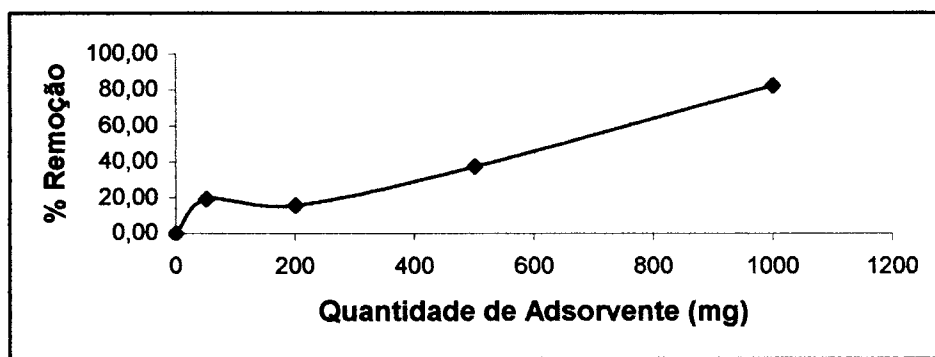


Figura 33 – Percentagem de remoção de PCP 200 µg/l com casca de amêndoa.

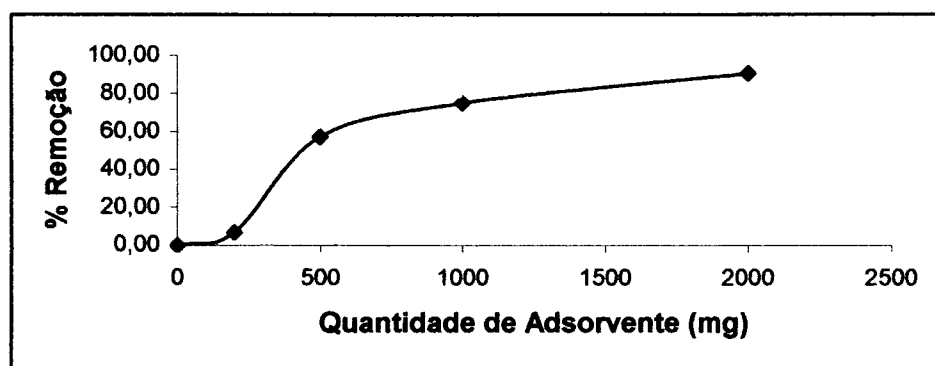


Figura 34 – Percentagem de remoção de PCP 50 µg/l com casca de amêndoa.

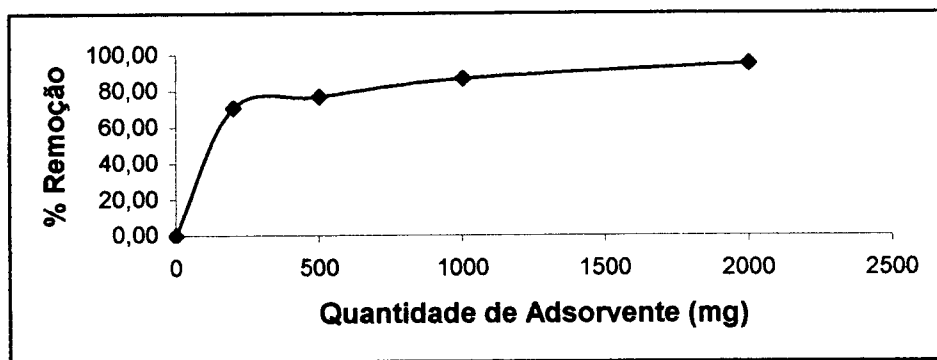


Figura 35 – Percentagem de remoção de PCP 1000 µg/l com casca de amêndoa.

Foram testados os modelos de Adsorção de Langmuir e Freundlich para ajuste dos resultados experimentais. Apesar de se assumir que o primeiro modelo talvez não seja o melhor para descrever esta adsorção, foi testado na mesma. Apesar de se ter obtido uma correlação aceitável para este modelo, ele não foi considerado pois estudos estatísticos mais aprofundados mostraram que aquando o ajuste dos pontos a uma tendência linear, os mesmos mostravam afastar-se bastante da referida linha de tendência, induzindo em conclusões erradas. A explicação pode basear-se no facto de o modelo de langmuir assumir uma adsorção em monocamada o que parece não ser uma atribuição muito plausível para este tipo de experiências. Os resultados intermédios necessários para o cálculo das isotérmicas encontram-se no anexo C. Reunindo todos os ensaios efectuados e sabendo que a isotérmica de Freundlich é da forma de uma potência (tal como foi já discutido na introdução teórica), ajustou-se uma linha de potência a todos os ensaios obtendo-se o seguinte gráfico:

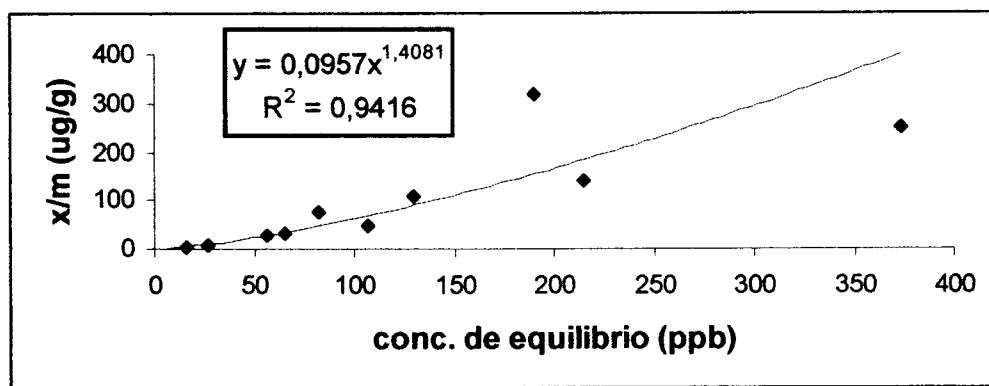


Figura 36 – Isotérmica de Adsorção relativa à casca de amêndoa.

Em princípio apenas estes resultado teriam bastado para concluir a aplicabilidade da isotérmica de Freundlich. Mas para não correr riscos e devido à existência de poucos

pontos na gama entre 200 e 400 µg/l, utilizo-se estes resultados na equação linearizada do modelo de Freundlich, tendo-se obtido o gráfico abaixo.

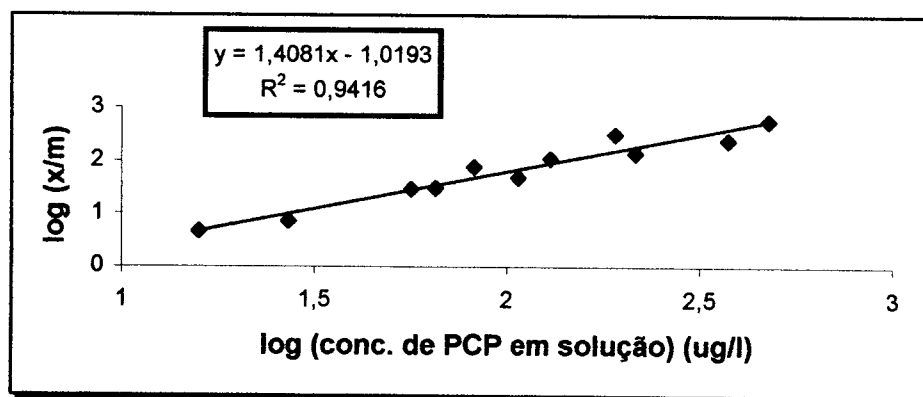


Figura 37 – Modelo de Freundlich para a isotérmica de adsorção do PCP com casca de amêndoa (x/m – massa de PCP adsorvido/massa de adsorvente, µg/g).

O logaritmo do coeficiente de distribuição octanol-água, K_{ow} , obtido pela isotérmica de Freundlich foi de 4,22, para o sistema casca de amêndoa/PCP.

3.3. Ensaaios de Adsorção em Coluna

Os ensaios de adsorção em coluna foram testados para os dois poluentes em estudo, o 2,4-DCP e o PCP e para os dois adsorventes também em estudo, a casca de amêndoa e as cinzas de carvão.

Uma vez que o ponto mais focado foi a adsorção do 2,4-DCP e PCP com cinzas de carvão, esses vão ser os primeiros resultados a serem apresentados.

3.3.1. Adsorção do 2,4-DCP com Cinzas de carvão

O procedimento efectuado para estas experiências foi já descrito no capítulo anterior. O primeiro ponto de estudo incidiu no estudo da relação entre o caudal de passagem do poluente pela coluna de adsorção e a percentagem de remoção e, posteriormente, na determinação da existência de um caudal óptimo.

Para o efeito testaram-se dois caudais diferentes sendo eles 4,3 e 6,6 ml/min. Preparou-se a montagem experimental anterior na qual se introduziram 10 gramas de cinzas de carvão. Optou-se por esta quantidade de cinzas com base em estudos desenvolvidos por *Kao et al.* De seguida preparou-se uma solução de 2,4-DCP com concentração 100 mg/l e fez-se passar pela coluna de adsorção até se atingir a esperada saturação do adsorvente, correspondendo o tempo zero ao início da experiência. As

amostras foram recolhidas a tempos pré determinados e de seguida armazenadas para posterior análise por SPME-GC. Os cálculos intermédios encontram-se no anexo C, tendo-se obtido o seguinte gráfico:

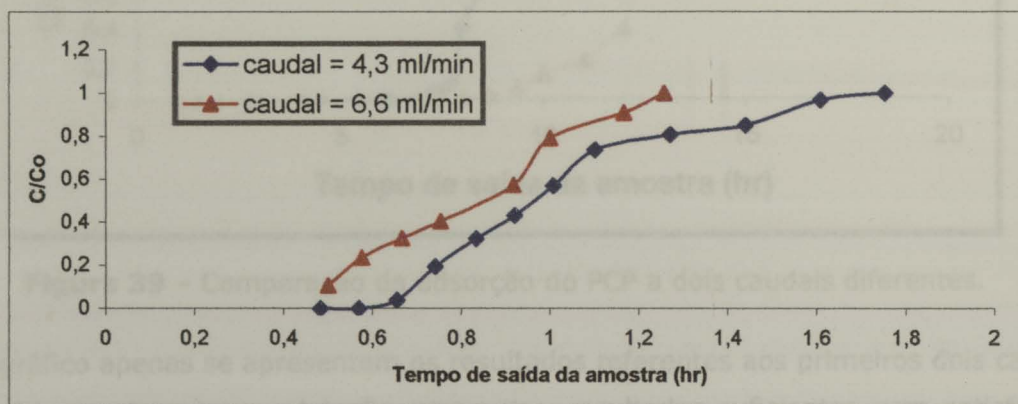


Figura 38 – Comparação da adsorção do 2,4-DCP a dois caudais diferentes.

É possível verificar que, para caudais mais elevados, o adsorvente saturou mais rápido, o que seria de esperar pois o poluente passa muito rápido pelo adsorvente não dando tempo a que todos os centros activos sejam preenchidos de uma forma uniforme, conferindo a aparente saturação do adsorvente. Deste modo, pode-se dizer caudais mais baixos são mais favoráveis à adsorção deste poluente pelas cinzas de carvão. No entanto as diferenças não são muito acentuadas.

3.3.2. Adsorção do PCP com cinzas de carvão

Sendo este um poluente bastante mais problemático que o 2,4-DCP, quer em termos de eliminação das águas, quer em termos de efeitos nocivos para a saúde humana, tentou-se aprofundar um pouco mais a capacidade de adsorção deste poluente pelas cinzas de carvão. Para tal, preparou-se uma solução de concentração 10 mg/l e, preparando-se uma nova montagem experimental com a mesma quantidade de adsorvente da anterior, fez-se passar essa solução pela coluna de adsorção. Fizeram-se testes para três caudais diferentes: 3,1 ml/min, 4,2 ml/min e 6,8 ml/min. Os resultados finais encontram-se no gráfico seguinte:

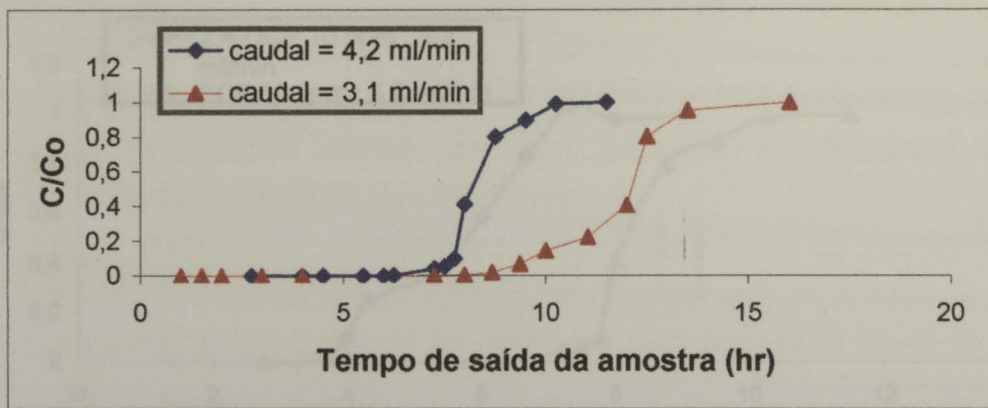


Figura 39 – Comparação da adsorção do PCP a dois caudais diferentes.

No gráfico apenas se apresentam os resultados referentes aos primeiros dois caudais, uma vez que o terceiro caudal não apresentou resultados suficientes nem satisfatórios para o estudo em causa, pois como o caudal era muito elevado, verificou-se o fenómeno de arrastamento, ou seja, o poluente passa muito rápido pelo adsorvente, não ficando lá nada retido.

Analisando a 39, verifica-se que enquanto a caudal 4,2 ml/min o adsorvente parece já estar saturado após 10 horas de experiência, a caudal 3,1 ml/min o adsorvente ainda está quase no máximo da sua capacidade de adsorção e só aí começa a “mostrar” o declive da curva de *breakthrough* para caminhar para o patamar da saturação. Deste modo, quanto mais lento for o caudal de passagem, mais eficaz será a adsorção do PCP pelas cinzas de carvão.

Por fim, tentou-se determinar para qual dos poluentes as cinzas de carvão teriam mais afinidade. Para tal, e sabendo que os caudais mais baixos são mais favoráveis à adsorção, realizou-se um novo ensaio de adsorção com 10 gramas de cinzas de carvão e solução 2,4-DCP mas desta vez com concentração 10 mg/l (para termo de comparação com o PCP). A esta experiência decorreu a um caudal de 4,2 ml/min e os resultados obtidos foram os seguintes:

Figura 41 – Quantidade do poluente adsorvido por massa de adsorvente versus tempo.

Como se pode observar pela figura, as cinzas adsorveram bastante mais quantidade de PCP do que 2,4-DCP, comprovando-se a afinidade das mesmas para o PCP.

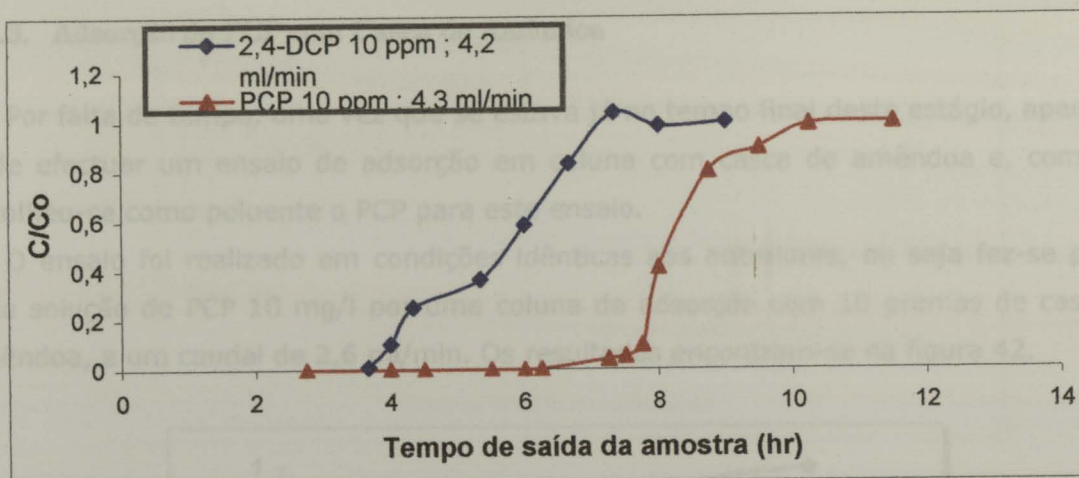


Figura 40 – Comparação da adsorção dos dois poluentes pelas cinzas de carvão.

Por observação da figura 40, verifica-se que, em condições idênticas de caudal e concentração, o PCP é detectado mais tarde do que o 2,4-DCP o que significa que as cinzas têm mais afinidade para o PCP que para o 2,4-DCP o que é muito bom, uma vez que o PCP é, dos dois, o poluente mais problemático.

Para uma melhor comparação da eficiência das cinzas na adsorção de cada um dos poluentes, determinou-se a massa de poluente (2,4-DCP e PCP) adsorvida por massa de adsorvente, neste caso as cinzas de carvão. Os cálculos intermédios encontram-se no anexo C, e obteve-se a seguinte figura:

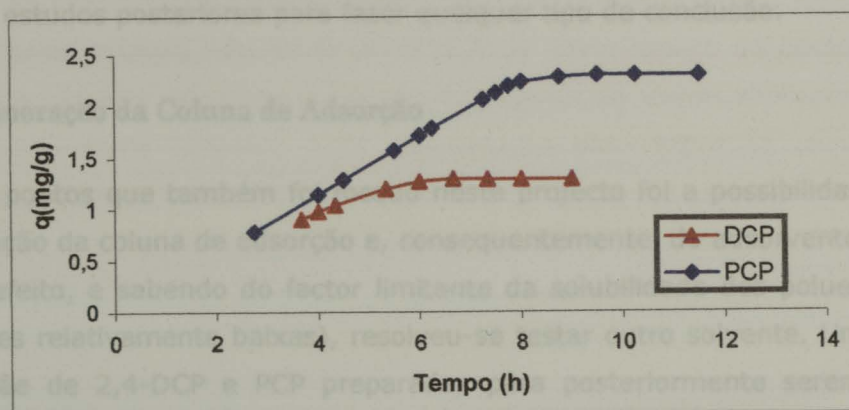


Figura 41 – Quantidade de poluente adsorvida por massa de adsorvente versus tempo.

Como se pode observar pela figura, as cinzas adsorveram bastante mais quantidade de PCP do que 2,4-DCP, comprovando-se a afinidade das mesmas para o PCP.

3.3.3. Adsorção do PCP com Casca de Amêndoa

Por falta de tempo, uma vez que se estava já no tempo final deste estágio, apenas se pode efectuar um ensaio de adsorção em coluna com casca de amêndoa e, como tal, escolheu-se como poluente o PCP para este ensaio.

O ensaio foi realizado em condições idênticas aos anteriores, ou seja fez-se passar uma solução de PCP 10 mg/l por uma coluna de adsorção com 10 gramas de casca de amêndoa, a um caudal de 2,6 ml/min. Os resultados encontram-se na figura 42.

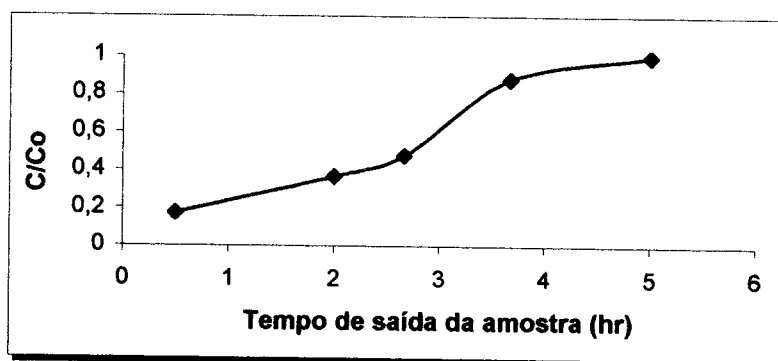


Figura 42 – Adsorção do PCP com casca de amêndoa.

No entanto, depois dos resultados favoráveis obtidos nos ensaios em *batch*, este ensaio em coluna não mostrou alcançar resultados muito promissores mas serão necessários estudos posteriores para fazer qualquer tipo de conclusão.

3.3.4. Regeneração da Coluna de Adsorção

Um dos pontos que também foi focado neste projecto foi a possibilidade/capacidade de regeneração da coluna de adsorção e, conseqüentemente, do adsorvente.

Para o efeito, e sabendo do factor limitante da solubilidade dos poluentes em água (solubilidades relativamente baixas), resolveu-se testar outro solvente. Uma vez que as soluções mãe de 2,4-DCP e PCP preparadas para posteriormente serem traçadas as respectivas curvas de calibração, foram preparadas com isopropanol (ou 2-propanol), resolveu-se testar este solvente como regenerador da coluna de adsorção.

Como primeiro ensaio, fez-se passar apenas 300 ml de solvente e os resultados obtidos foram os que se apresentam na figura 43.

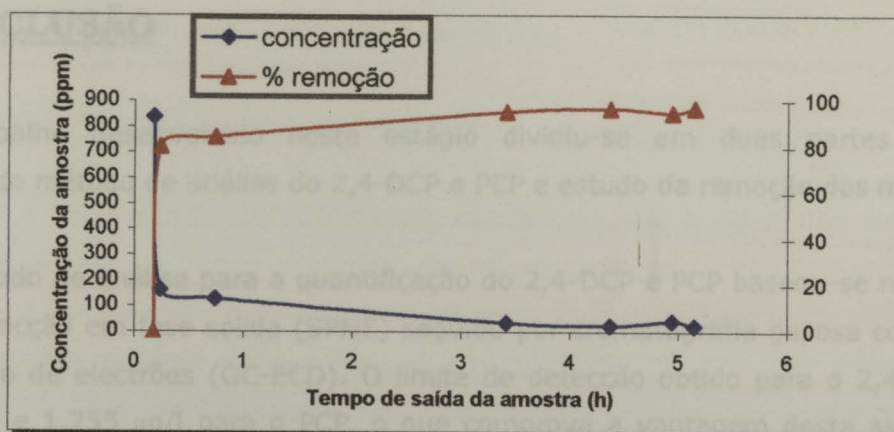


Figura 43 – Ensaio de dessorção do PCP das cinzas de carvão por passagem de isopropanol, a caudal 0,9 ml/min.

Esse teste foi efectuado após o ensaio de adsorção com PCP a caudal de 3,1 ml/min e, como tal, o adsorvente continha a acumulação de todo o PCP que passou durante as 16 horas de experiência. Desse modo, a concentração de PCP no adsorvente rondava os 840 mg/l. A última amostra recolhida e analisada mostrava que na coluna ainda existiam cerca de 25 mg/l para dessorver. Neste ensaio foi possível observar que apenas 300 ml de isopropanol bastaram para remover cerca de 800 mg/l, o que mostra ser um solvente bastante eficiente, o que indica a possibilidade da regeneração completa do adsorvente para posterior utilização ou então para a sua remoção para resíduos sem problemas ambientais. No entanto, por falta de tempo uma vez que este ensaio foi realizado já no tempo final deste estágio, não foi possível realizar novos ensaio de dessorção para ver até onde seria possível regenerar o adsorvente. Apesar da visível vantagem, a utilização deste composto como solvente para regeneração das cinzas de carvão apresenta algumas desvantagens sendo a mais importante o facto de não ser economicamente rentável.

4. CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido neste estágio dividiu-se em duas partes essenciais: validação do método de análise do 2,4-DCP e PCP e estudo da remoção dos mesmos.

O método de análise para a quantificação do 2,4-DCP e PCP baseou-se na técnica de micro-extracção em fase sólida (SPME) seguido por cromatografia gasosa com detecção por captura de electrões (GC-ECD). O limite de detecção obtido para o 2,4-DCP foi de 7,284 $\mu\text{g/l}$ e 1,755 $\mu\text{g/l}$ para o PCP, o que comprova a vantagem desta associação na análise de amostras com concentrações baixas de pesticidas. Quanto à incerteza global associada a estes métodos é de 14 % para os padrões de concentração mais elevada de 2,4-DCP e 10 % para os de PCP, aumentando consideravelmente para as concentrações mais baixas (máximo de 36 % para 5 $\mu\text{g/l}$ de 2,4-DCP e 30 % para 2 $\mu\text{g/l}$ de PCP). Deste modo, os ensaios foram programados de modo a que os seus resultados se situassem nas gamas de concentração mais elevadas, pelo que se poderá considerar aceitável o valor da incerteza global mínima como uma referencia válida para a metodologia analítica.

Depois dos ensaios de adsorção em *batch* com PCP e casca de amêndoa, concluiu-se que estas apresentam uma capacidade média de adsorção tendo chegado a remover até 61,49 % do PCP presente em solução (200 mg de casca para 500 ppb de PCP), sendo o valor médio de remoção do PCP pelas cascas de 42,06 %. No entanto, comparando com estudos anteriores, 50 mg de cinzas de carvão para 500 ppb de 2,4-DCP, chegaram a remover até 70% do 2,4-DCP presente em solução o que mostra a grande diferença de capacidade de adsorção por parte dos dois tipos de adsorventes. O tempo de equilíbrio necessário para o ensaio de casca de amêndoa é de 8 horas.

Quanto à isotérmica de adsorção da casca de amêndoa, pode-se afirmar que esta segue o modelo de Freundlich, modelo também seguido por outros tipos de adsorventes, entre eles, as cinzas de carvão.

Quanto à adsorção em coluna, concluiu-se que as cinzas de carvão tem uma afinidade bastante superior para o PCP quando comparado com o 2,4-DCP, o que é óptimo uma vez que o PCP é, dos dois, o poluente mais problemático quer em termos de remoção das água residuais, quer em termos de efeitos nocivos para a saúde humana. Concluiu-se ainda que quanto mais lento for o caudal de passagem, mais eficaz será a adsorção de ambos os clorofenóis pelas cinzas de carvão.

Quanto à casca de amêndoa, verificou-se que a sua capacidade de adsorção fica muito aquém quando comparada com as cinzas de carvão. No entanto serão necessários estudos posteriores para verificar a viabilidade do uso deste adsorvente.

Quanto à regeneração do adsorvente, concluiu-se que a água não será o melhor adsorvente devido ao factor limitante de solubilidade do 2,4-DCP e PCP. Um bom solvente que conseguirá regenerar praticamente todo o poluente do adsorvente é o isopropanol. No entanto este possui a desvantagem de não ser economicamente rentável.

Os resultados obtidos nestas experiências são promissores no sentido de utilizar o sistema das cinzas de carvão à escala industrial, na descontaminação de efluentes reais.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - Aksu, Zümriye; Yener, J. *A comparative adsorption/ biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. Waste Manegement* **2001**; 21: 695-702.
- [2] - Alpendurada, Maria de F., *Solid-Phase Microextraction: a Promising Technique for Sample Preparation in Environmental Analysis. Journal of Chromatography* **2000**; 889: 3-14.
- [3] - Atuanya, E. I.; Purohit, H. J.; Chakrabarti T.; *Anaerobic and aerobic biodegradation of chlorophenols using UASB and ASG bioreactors. World Journal of Microbiology & Biotechnology* **2000**; 16:95-98.
- [4] - Ayranci, E.; Conway, B.E.; *Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**; 513:100-110.
- [5] - Bennett, P.; *Environmental Organic Geochemistry – Course notes. Dept. Geological Sciences, University of Texas – USA, 1998*; Chapter VI – Sorption, pp 1-13.
- [6] - Brás, I. P.; Santos, L.; Alves, A. *Organochloride Pesticides Removal by Pinus Bark Sorption. Environmental Science and Technology* **1998**; 33(4): 631-634.
- [7] - Brás, I.; *Tratamentos Terciários de Águas – Fixação de Pesticidas Organoclorados através de Resíduos Vegetais. Dissertação de Mestrado do Curso de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Dezembro de 1996.*
- [8] - Calace, N.; Nardi, E.; Petronio, B. M.; Pietroletti, M.; *Adsorption of phenols by papermill sludges. Environmental Pollution* **2002**; 118:315-319
- [9] - Dearden, J. C.; Calow, P.; Watts C. *Chemistry in Britain. 1994.*
- [10] - Desmurs, J. R.; Ratton, S. *Chlorophenols. Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology* **2000.**
- [11] - Diário da República; Nº271 de 20/11/1999; Decreto-lei nº 506/99, I Série-A; pp. 8273-8275; **1999.**
- [12] - Diário da República, Decreto-lei nº236/98 de 1 de Agosto, I Série-A, nº176:3676-3722, **1998.**
- [13] - Diário da República, Decreto-lei nº56/99 de 26 de Fevereiro, I Série-A, nº48:1067-1074, **1999.**
- [14] - Directiva 86/280/CEE do Conselho de 12 de Junho de **1986.**

- [15] - Drevenkar, V.; Fingler, S.; Fröbe, Z.; Vasilic, Z.; *Persistent Organochlorine Compounds in Water and Soil Environments*. Environmental Management and Health **1996**; 7/4:5-8.
- [16] - Eckenfelder Jr., W. Wesley; *Industrial Water Pollution Control*. 3th edition, McGraw-Hill Inc., International Editions, **2000**; pp.417-450.
- [17] - EPA; *Ambient Water Quality Criteria for 2,4-Dichlorophenol*; **1980**.
- [18] - EPA - Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>; Última actualização em Julho de 2002; Último acesso em Setembro de **2003**.
- [19] - EPA - Environmental Protection Agency. Disponível em www.epa.gov/OGWDW/ccl/ccdfs.html; Último acesso em Setembro de **2003**.
- [20] - Eurachem/CITAC Guide; *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 2th edition, Ellison, Rosslein and Williams Editors **2000**.
- [21] - Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [22] - Gerhardt, P.; Murray, R.G.E.; Wood, W. A.; Krieg, N. R.; *Methods for General and Molecular Bacteriology*. American Society for Microbiology, **1994**.
- [23] - Gonçalves M. L., *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, 3^a Edição, Fundação Calouste de Gulbenkian, **1996**.
- [24] - Henke, Gustav A.; *Bioremediation*, **2001**, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry.
- [25] - Higarashi, M. M.; Moreira, J. C.; Oliveira, A. S.; Ferreira, L. F. V.; *A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente*. Química **2000**; 79:16-20.
- [26] - Hugül, M.; Apak, R.; Demirci, S.; *Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols*. Journal of Hazardous Materials **2000**; B77:193-208.
- [27] - Hulling, S. G.; Arnold, R. G.; Sierka, R. A.; Jones, P. K.; Fine, D. D.; *Contaminant Adsorption and Oxidation Via Fenton Reaction*. Journal of Environmental Engineering **2000**; July: 595-600.
- [28] - <http://chemed.chem.purdue.edu/analyticalreview/chromatography/gc.htm>; Último acesso em Setembro de **2003**.
- [29] - <http://www.analiseinstrumental.hpg.ig.com.br>; Último acesso em Setembro de **2003**.
- [30] - IDIT - Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica. Disponível em www.idit.up.pt; Último acesso em Setembro de **2003**.

- [31] - Jones, K. C., de Voogt, P.; *Persistent Organic Pollutants (POPs): State of the Science*. Environmental Pollution **1999**; 100:209-221.
- [32] - Jung, M-O.; Ahn, K-H.; Lee, Y.; Kim, K-P.; Rhee, J-S.; Park, J. T.; Paeng, K-J.; *Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)*. Microchemical Journal **2001**; 70:123-131.
- [33] - Kao, P. C.; Tzeng, J. H.; Huang, T. L., Removal of Chlorophenols from Aqueous Solution by Fly Ash. *Journal of Hazardous Materials* **2000**; 76: 237-249.
- [34] - Melin, E. S.; Puhakka, J. A.; Ferguson, J. F.; *Enrichment and operation strategies for polychlorophenol degrading microbial cultures in an aerobic fluidized-bed reactor*. Water Environment Research **1998**; 70(2):171-180.
- [35] - Method 625 – *Semivolatile compounds* – Spectrum Laboratories.
Disponível em www.speclab.com/compound/m625.html; Último acesso em Setembro de **2003**.
- [36] - Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Prentice Hall, 4th edition, **2000**; pp.44-48.
- [37] - Muller, F.; Caillard, L.; *Chlorophenols*, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, **2001**.
- [38] - Neves, H. J.; Freitas, A. M. Costa *Introdução à Cromatografia Gás-Líquido de Alta Resolução*. Dias de Sousa, Lda, 1^a Edição, **1996**.
- [39] - Pawliszyn, J. *Solid Phase Microextraction – Theory and Practice*, Wiley-VHC, **1997**.
- [40] - Pombeiro Armando J., *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2^a Edição, **1991**.
- [41] - Queiroz, Sónia C. N.; Collins, Carol H.; Jardim, Isabel C. S. F. Métodos de Extracção e/ou Comparação de Compostos Encontrados em Fluidos Biológicos para Posterior Determinação Cromatográfica. *Química Nova* **2001**; 24(1): 68-76.
- [42] - Ratola, N.; *Adsorção de Micropoluentes por Casca e Pinheiro – Estudo da Interferência de Metais Pesados no Processo de Adsorção de Pesticidas Organoclorados*. Dissertação de Mestrado do Curso de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, **2002**.
- [43] - Ribeiro, A.; *Poluentes Orgânicos Prioritários em Lixiviados de Aterros Sanitários*. Dissertação de Mestrado do Curso de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Junho de **2001**.

- [44] - Rosatto, S. S.; Freire, R. S.; Durán, Nelson; Kubota, L. T. Biossensores Amperométricos para Determinação de Compostos Fenólicos de Amostras de Interesse Ambiental. *Química Nova* **2001**; 24(1): 77-86.
- [45] - Sawyer, Clair N.; McCarthy, Perry L.; Parkin, Gene F. *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw-Hill Internatiol Editions, Civil Engineering Series, 4ª Edição, **1994**; pp.93-98, 268271.
- [46] - Shin, H. S.; Yoo, K. S.; Park, J. K.; *Removal of polychlorinated phenols in sequential anaerobic-aerobic biofilm reactors packed with tire chips*. Water Environment Research **1999**; 71(3):363-367.
- [47] - *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens-Vol.I*; 4ª Edição, **2002**.
- [48] - Sousa, Sérgio Ricardo. Implementação de uma Instalação Piloto para Tratamento de Águas Contaminadas com Pesticidas. Tese de mestrado, FEUP, **1998**.
- [49] - SRC - PhysProp Database. Disponível em <http://esc.syrres.com/interkow/webprop.exe?CAS=120-83-2>; Último acesso em Setembro de **2003**.
- [50] - Steinle, P.; Stucki, G.; Stettler, R.; Hanselmann, K. W. Aerobic Mineralization of 2,6-Dichlorophenol by *Ralstonia* sp. Strain RK1. *Applied and Environmental Microbiology* **1998**; 64(7): 2566-2571.
- [51] - Valenzuela, J.; Bumann, U.; Céspedes, R.; Padilla, L.; González, B.; Degradation of chlorophenols by *Alcaligenes uetrophus* JMP134 (pJP4) in Bleached Kraft Mill Effluent. *Applied and Environmental Microbiology* **1997**; 63(1): 227-232.

ANEXO A – FUNDAMENTO TEÓRICO e CÁLCULOS INTERMÉDIOS REFERENTES ao ESTUDO ESTATÍSTICO da LINEARIDADE

Neste anexo é apresentado o modo de preparação das soluções mãe e dos padrões utilizados para a obtenção da recta de calibração, bem como o fundamento teórico e todos os resultados experimentais que serviram de base para obtenção da referida recta.

A.1. Preparação das Soluções Mãe e dos Padrões Analíticos para Extracção por SPME

As soluções mãe iniciais de 2,4-DCP, 2,4,6-TCP e PCP foram preparadas do seguinte modo:

1. **Solução Mãe M_1 de 2,4-DCP de Concentração Aproximada 500 mg/l:** pesaram-se 12,9 mg de 2,4-DCP, as quais foram dissolvidas em isopropanol num balão volumétrico de 25 ml.

$$M_1 = \frac{12,9\text{mg}(2,4 \cdot \text{DCP})}{0,025\text{l}(\text{Isopropanol})} = 516 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

2. **Solução Mãe M_2 de 2,4-DCP de Concentração Aproximada 5 mg/l:** retirou-se um volume de 250 μl da solução mãe M_1 de 2,4-DCP, os quais foram diluídos em isopropanol, num balão volumétrico de 25 ml.

$$M_2 = \frac{0,250\text{ml}(M_1 - 2,4 \cdot \text{DCP}) \times 516 \frac{\text{mg}}{\text{l}} (M_1 - 2,4 \cdot \text{DCP})}{0,025\text{l}(\text{Isopropanol})} = 5,16 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

3. **Solução Mãe M'_1 de 2,4,6-TCP de Concentração Aproximada 1000 mg/l:** pesaram-se 25,2 mg de 2,4,6-TCP, as quais foram dissolvidas em isopropanol num balão volumétrico de 25 ml.

$$M'_1 = \frac{25,22\text{mg}(2,4,6 \cdot \text{TCP})}{0,025\text{l}(\text{Isopropanol})} = 1008 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

4. **Solução Mãe M'_2 de 2,4,6-TCP de Concentração Aproximada 5 mg/l:** retirou-se um volume de 100 μl da solução mãe M'_1 de 2,4,6-TCP, os quais foram diluídos em isopropanol, num balão volumétrico de 25 ml.

$$M'_2 = \frac{0,100 \mu l (M'_1) \times 1008 \frac{mg}{l} (M'_1)}{0,020 l (Isopropanol)} = 5,04 \frac{mg}{l}$$

5. **Solução Mãe M_1 de PCP de Concentração Aproximada 500 mg/l:** pesaram-se 12,5 mg de PCP, as quais foram dissolvidas em isopropanol num balão volumétrico de 50 ml.

$$M_1 = \frac{12,5 mg (PCP)}{0,025 l (Isopropanol)} = 500 \frac{mg}{l}$$

6. **Solução Mãe M_2 de PCP de Concentração Aproximada 5 mg/l:** retirou-se um volume de 250 μ l da solução mãe M_1 de PCP, os quais foram diluídos em isopropanol, num balão volumétrico de 25 ml.

$$M_2 = \frac{0,250 ml (M_1 - PCP) \times 500 \frac{mg}{l} (M_1 - PCP)}{0,025 l (Isopropanol)} = 5,00 \frac{mg}{l}$$

A partir das soluções mãe M_2 de 2,4-DCP, 2,4,6-TCP e PCP, prepararam-se, em água destilada, os padrões a extrair por SPME. Os volumes utilizados na preparação dos padrões encontram-se na tabela seguinte. Foi utilizado o método de padrão interno, sendo este o 2,4,6-TCP, no qual a sua concentração é sempre igual a 5 ppb e, por este motivo, o volume a retirar da solução mãe respectiva é sempre igual.

Refira-se que a água é o solvente utilizado nas extracções dos padrões, pois é também o solvente utilizado no sistema de eliminação dos poluentes, garantindo-se assim que as condições de extracção não serão afectadas por diferentes escolhas de solventes nos ensaios de calibração e ensaios de análise posteriores.

Tabela A1.1 – Volumes utilizados na preparação dos padrões de 2,4-DCP.

Concentração padrão (µg/l)	Concentração real (µg/l)	Volume a retirar da solução M ₂ de 2,4-DCP (µl)	Volume a retirar da solução M ₂ de 2,4,6-TCP (µl)	Capacidade do balão volumétrico (ml)
5	5,16	25	25	25
10	10,32	50	25	25
20	20,64	100	25	25
40	41,28	200	25	25
60	61,92	300	25	25
90	92,88	450	25	25

Como foi referido anteriormente, o pH é um factor que influencia a eficiência da extracção. Deste modo, transferiu-se o conteúdo dos balões volumétricos para frascos de vidro escuro de 30 ml e adicionou-se 1 ml de ácido sulfúrico 1M a cada frasco. De seguida, a solução foi agitada devidamente num vortex, de modo a não existir cristalização e também, originar uma boa homogeneização da mesma. Procedeu-se de igual maneira para todos os padrões, para ambas as rectas de calibração.

A.2. Resultados Obtidos Na Quantificação Dos Padrões de 2,4-DCP

Na tabela A2.1. apresentam-se os resultados obtidos na análise dos padrões preparados de 2,4-DCP, obtidos por cromatografia gasosa, para a obtenção da recta de calibração que serviu de base ao estudo dos parâmetros de validação.

Tabela A2.1 – Quantificação, por cromatografia gasosa, da extracção dos padrões de 2,4-DCP preparados para obtenção da recta de calibração

[2,4-DCP] (µg/l)	Área de DCP (µV.s)	Área de TCP (µV.s)	A _{DCP} /A _{TCP}	Média	Desvio padrão	CV (%)
5,16	5633311	30577553	0,018	0,019	9,52×10 ⁻⁴	4,95
	550109	28981553	0,019			
	496355	24478201	0,020			
10,32	914920	30612799	0,030	0,026	5,76×10 ⁻³	22,33
	496355	22835513	0,022			
20,64	1721045	23505979	0,073	0,077	5,44×10 ⁻³	7,06
	2509005	31008085	0,081			
41,28	5131993	22760426	0,225	0,228	3,66×10 ⁻³	1,61
	6319785	27398737	0,231			
61,92	12140913	30734297	0,395	0,381	1,96×10 ⁻²	5,13
	11135016	30309412	0,367			
92,88	17527188	26996167	0,649	0,649	3,20×10 ⁻⁴	0,05
	13875298	21386283	0,649			

Com base nos dados da tabela anterior pode-se conhecer a equação da recta de calibração, (equação (A1)) e calcular os parâmetros apresentados na tabela A2.2.

$$y = 7,29 \times 10^{-3} \cdot x - 5,22 \times 10^{-2} \quad (A1)$$

onde y é a razão das áreas de 2,4-DCP e 2,4,6-TCP e x é a concentração de 2,4-DCP.

Tabela A2.2 – Parâmetros necessários para o estudo da linearidade da resposta do GC-ECD.

Padrão (ppb)	x_i	y_i	y_{calc}	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(y_i - y_{calc})^2$	s_{x0}
5	5,16	0,019	-0,0145	26,63	1124,93	$4,45 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-3}$	3,34
10	10,32	0,026	0,0231	106,50	805,42	$4,16 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-6}$	3,33
20	20,64	0,077	0,0983	426,01	326,16	$2,34 \times 10^{-2}$	$4,55 \times 10^{-4}$	3,20
40	41,28	0,228	0,2488	1704,04	6,66	$4,00 \times 10^{-6}$	$4,33 \times 10^{-4}$	3,03
60	61,92	0,381	0,3993	3834,09	539,17	$2,28 \times 10^{-2}$	$3,34 \times 10^{-4}$	3,19
90	92,88	0,649	0,6250	8626,69	2935,47	$1,76 \times 10^{-1}$	$5,76 \times 10^{-4}$	4,14
média	38,70	0,23	-	-	-	-	-	-
soma	-	-	-	14723,96	5737,82	-	$2,93 \times 10^{-3}$	-

Os valores apresentados na tabela anterior foram calculados com base nas equações seguintes:

$$y_{calc} = 7,29 \times 10^{-3} \cdot x_i - 5,22 \times 10^{-2} \quad (A2)$$

$$s_{x0} = \frac{s_{y/x}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (A3)$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{calc})^2}{N - 2}} \quad (A4)$$

em que,

y_{calc} = valores da razão das áreas calculados, para cada valor de x_i , com base na recta de calibração

y_i = valores da razão das áreas obtidos experimentalmente

x_i = concentração do padrão

s_{x0} = desvio padrão associado ao valor de concentração

$s_{y/x}$ = desvio padrão residual

b = declive da recta de calibração

N = número de pontos experimentais (neste caso, $N=6$)

n = número de ensaios efectuados para cada padrão (neste caso, $n=3$ para o padrão 5ppb e $n=2$ para os restantes padrões)

$\bar{x}$ = média dos valores de concentração dos padrões

$\bar{y}$ = média dos valores de área obtidos experimentalmente.

Os parâmetros do estudo de linearidade foram determinados para um nível de confiança de 95% e com base nas equações seguintes:

$$s_a = s_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (A5)$$

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (A6)$$

onde s_a e s_b são, respectivamente, o desvio padrão associado à ordenada na origem e o desvio padrão associado ao declive. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela A2.3.

Tabela A2.3 – Parâmetros do estudo da linearidade, calculados para um nível de confiança de 95%.

N	t_{student}	$s_{y/x}$	s_b	s_a
6	2,776	0,0270	0,0004	0,0177

Com base nos valores apresentados anteriormente, e nas equações que se apresentam de seguida, estabeleceram-se os intervalos de confiança para o declive b , IC_b , e ordenada na origem a , IC_a , que se encontram na tabela A2.4.

$$IC_b = t_{\text{student}} \cdot s_b \quad (A7)$$

$$IC_a = t_{\text{student}} \cdot s_a \quad (A8)$$

Tabela A2.4. – Intervalos de confiança correspondentes ao declive e à ordenada na origem, para um nível de confiança de 95%.

	Intervalo de confiança	Valor determinado	Mínimo	Máximo
Declive (b)	0,0010	0,0073	0,0063	0,0083
Ordenada na origem (a)	0,0491	-0,0522	-0,1013	-0,0030

A partir destes valores obtiveram-se as bandas de confiança para cada valor de concentração da recta de calibração (equações (A9) e (A10)), permitindo o traçado das rectas limite máxima e mínima representadas na figura 28.

$$Y_{i \max} = b_{\max} \cdot X_i + a_{\max} \quad (\text{A9})$$

$$Y_{i \min} = b_{\min} \cdot X_i + a_{\min} \quad (\text{A10})$$

Com base na equação (A11) determinou-se o limite de detecção do método:

$$y_{LD} = a + 3 \cdot s_a = 9,60 \times 10^{-4} \Rightarrow x_{LD} = 7,284 \mu\text{g/l} \quad (\text{A11})$$

A.3. Resultados Obtidos Na Quantificação Dos Padrões de PCP

A partir da solução mãe M_2 do PCP, prepararam-se em água destilada e balões volumétricos de 25 ml, os padrões a extrair por SPME. Os volumes utilizados na preparação dos padrões encontram-se a seguir tabelados.

Tabela A3.1 – Volumes utilizados na preparação dos padrões de PCP.

Concentração padrão ($\mu\text{g/l}$)	Concentração real ($\mu\text{g/l}$)	Volume a retirar da solução M_2 de PCP (μl)	Volume a retirar da solução M_2 de 2,4,6-TCP (μl)	Capacidade do balão volumétrico (ml)
2	2	10	25	25
5	5	25	25	25
10	10	50	25	25
15	15	75	25	25
20	20	100	25	25
30	30	150	25	25

Na tabela A3.2. apresentam-se os resultados obtidos na análise dos padrões preparados de PCP, obtidos por cromatografia gasosa, para a obtenção da recta de calibração que serviu de base ao estudo dos parâmetros de validação.

Tabela A3.2 – Quantificação, por cromatografia gasosa, da extracção dos padrões de PCP preparados para obtenção da recta de calibração.

[2,4-DCP] (µg/l)	Área de PCP (µV.s)	Área de TCP (µV.s)	A _{PCP} /A _{TCP}	Média	Desvio padrão	CV (%)
2,00	2089950	30577553	0,068	0,064	$6,14 \times 10^{-3}$	9,60
	1460403	24478201	0,060			
5,00	7214156	27791809	0,260	0,239	$2,92 \times 10^{-2}$	12,21
	4985572	22835513	0,218			
10,00	20294849	23505979	0,863	1,074	$2,98 \times 10^{-1}$	27,77
	39856519	31008085	1,285			
15,00	55300673	27635794	2,001	1,982	$2,69 \times 10^{-2}$	1,36
	44678951	22760426	1,963			
20,00	77253744	30734297	5,514	2,584	$9,98 \times 10^{-2}$	3,86
	80463501	30309412	2,655			
30,00	83352306	21386283	3,897	4,003	$1,50 \times 10^{-1}$	3,74
	122181127	29732248	4,109			

Com base nos dados da tabela anterior pode-se conhecer a equação da recta de calibração, (equação (A12)) e calcular os parâmetros apresentados na tabela A3.3.

$$y = 0,1456 \cdot x - 0,3317 \quad (\text{A12})$$

onde y é a razão das áreas de PCP e 2,4,6-TCP e x é a concentração de PCP.

Tabela A3.3 – Parâmetros necessários para o estudo da linearidade da resposta do GC-ECD.

Padrão (ppb)	x_i	y_i	y_{calc}	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(y_i - y_{calc})^2$	s_{x0}
2	2,00	0,064	-0,0406	4	136,11	2,5400	$1,09 \times 10^{-2}$	0,77
5	5,00	0,239	0,3961	25	75,11	2,0128	$2,47 \times 10^{-2}$	0,75
10	10,00	1,074	1,1240	100	13,44	0,3408	$2,50 \times 10^{-3}$	0,68
15	15,00	1,982	1,8518	225	1,78	0,1051	$1,69 \times 10^{-2}$	0,67
20	20,00	2,584	2,5797	400	40,11	0,8589	$2,31 \times 10^{-5}$	0,70
30	30,00	4,003	4,0354	900	266,78	5,5002	$1,05 \times 10^{-3}$	0,87
média	13,67	1,6577	-	-	-	-	-	-
soma	-	-	-	1654	533,33	-	$5,61 \times 10^{-2}$	-

Os valores apresentados na tabela anterior foram calculados com base nas equações seguintes:

$$y_{calc} = 0,1456 \cdot x_i - 0,3317 \quad (A13)$$

e nas equações A3 e A4.

Os parâmetros do estudo de linearidade foram determinados para um nível de confiança de 95% e com base nas equações A5 e A6. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela A3.4.

Tabela A3.4 – Parâmetros do estudo da linearidade, calculados para um nível de confiança de 95%.

N	t _{student}	s _{y/x}	s _b	s _a
6	2,776	0,1184	0,0051	0,0851

Com base nos valores apresentados anteriormente, e nas equações A7 e A8, estabeleceram-se os intervalos de confiança para o declive *b*, *IC_b*, e ordenada na origem *a*, *IC_a*, que se encontram na tabela A3.5.

Tabela A3.5 – Intervalos de confiança correspondentes ao declive e à ordenada na origem, para um nível de confiança de 95%.

	Intervalo de confiança	Valor determinado	Mínimo	Máximo
Declive (b)	0,0142	0,1456	0,1313	0,1598
Ordenada na origem (a)	0,2363	-0,6156	-0,5682	-0,0952

A partir destes valores obtiveram-se as bandas de confiança para cada valor de concentração da recta de calibração (equações (A9) e (A10)), permitindo o traçado das rectas limite máxima e mínima representadas na figura 29.

Com base na equação (A11), determinou-se o limite de detecção do método:

$$x_{LD} = 1,755 \mu\text{g/l}$$

ANEXO B – FUNDAMENTO TEÓRICO E CÁLCULOS INTERMÉDIOS Na DETERMINAÇÃO Da INCERTEZA GLOBAL Do MÉTODO

Expõe-se, neste anexo, as expressões e os resultados obtidos para cálculo das incertezas relativas, obtidas pela recta de calibração do PCP e do 2,4-DCP, preparação dos padrões e exactidão do método.

B.1 – Incerteza relativa associada à concentração obtida pela recta de calibração (U_1)

Para determinar esta incerteza, utiliza-se a seguinte equação (eq.B1):

$$U_1 = \left(\frac{s_{x0}}{x_0} \right) \quad (\text{B.1})$$

onde U_1 é a incerteza associada à concentração obtida através da recta de calibração, s_{x0} é o desvio padrão da concentração e é calculado pela equação (A3), e x_0 a concentração calculada através da recta de calibração.

Nas Tabelas B.1 e B.2 apresentam-se os valores obtidos para a incerteza relativa associada à concentração dos padrões utilizados, respectivamente para o 2,4-DCP e PCP, e ao desvio padrão calculado da concentração, ambos a partir da recta de calibração.

Tabela B.1 – Incertezas associadas à determinação da recta de calibração para o 2,4-DCP.

Padrão ($\mu\text{g/l}$)	s_{x0}	U_1 (%)
5,16	3,34	34,15
10,32	3,33	31,13
20,64	3,20	18,06
41,28	3,03	7,88
61,92	3,19	5,38
92,88	4,14	4,30

Tabela B.2 – Incertezas associadas à determinação da recta de calibração para o PCP.

Padrão (µg/l)	S_{x0}	U₁ (%)
2,00	0,77	28,27
5,00	0,75	19,08
10,00	0,68	7,04
15,00	0,67	4,21
20,00	0,70	3,50
30,00	0,87	2,94

B.2 – Incerteza Associada à Preparação Dos Padrões, U₂

O modo de preparação dos padrões analíticos utilizados neste trabalho foi já indicado no Apêndice A, sendo novamente aqui descrito para os padrões de interesse para este estudo da incerteza.

Esta incerteza foi calculada por recurso à expressão:

$$U_2 = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2} \quad (\text{B.2})$$

onde Δm_i é o erro associado à medição de um determinado parâmetro, como por exemplo, a pesagem de um reagente e a preparação das soluções e m_i é o valor medido do respectivo parâmetro.

As incertezas associadas à preparação da solução mãe de 2,4-DCP indicam-se de seguida.

- **Solução mãe M₁**

Para preparar a solução M₁ de 2,4-DCP pesaram-se cerca de 12,9 mg de 2,4-DCP, as quais foram diluídas num balão volumétrico de 25 ml com água destilada.

Massa (2,4-DCP) = 12,9 ± 0,1 mg

Volume (solução M₁) = 25 ± 0,04 ml

A concentração desta solução é de 516 mg/l. A incerteza relativa associada a esta concentração é calculada por:

$$\text{incerteza relativa} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{12,9} \right)^2 + \left(\frac{0,04}{25} \right)^2} = 7,92 \times 10^{-3} \quad (\text{B.3})$$

▪ Solução mãe M₂

A solução M₂ foi preparada por diluição de 250 µl da solução M₁ num balão volumétrico de 25 ml com água destilada.

Incerteza relativa da solução M₁ = $7,92 \times 10^{-3}$

Incerteza relativa da micropipeta para um volume de 250 µl = $6,67 \times 10^{-3}$ (informação retirada do catálogo da Socorex para uma micropipeta com capacidade de volume de 100-1000 µl)

Volume (solução M₂) = $25 \pm 0,04$ ml

A concentração desta solução é de 5,16 mg/l. A incerteza relativa associada a esta concentração é calculada por:

$$\text{incerteza relativa} = \sqrt{(7,92 \times 10^{-3})^2 + (6,67 \times 10^{-3})^2 + \left(\frac{0,04}{25}\right)^2} = 1,05 \times 10^{-2} \quad (\text{B.4})$$

Os padrões utilizados na obtenção da recta de calibração foram preparados a partir da solução M₂. Nas tabelas seguintes são apresentados os volumes dessa solução medidos para cada nível de concentração, a incerteza associada à medição destes volumes e a incerteza associada ao volume do balão volumétrico. Considerou-se desprezável a contribuição do 2,4,6-TCP na preparação dos padrões uma vez que é introduzido um volume muito reduzido.

Tabela B.3 – Incertezas associadas à preparação dos padrões para a obtenção da recta de calibração do 2,4-DCP.

Padrão (µg/l)	Solução mãe M ₂		Volume retirado de M ₂		Balão volumétrico		Incerteza relativa (%)
	Conc. (mg/l)	Incerteza relativa	Volume (µl)	Incerteza relativa	Volume (ml)	Incerteza (ml)	
5,16	5,16	$1,05 \times 10^{-2}$	25	$7,16 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,50
10,32			50	$7,11 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,50
20,64			100	$7,00 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,50
41,28			200	$6,78 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,49
61,92			300	$6,56 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,48
92,88			450	$6,22 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,46

▪ Solução mãe M₁

Para preparar a solução M₁ de PCP pesaram-se cerca de 12,5 mg de PCP, as quais foram diluídas num balão volumétrico de 25 ml com água destilada.

Massa (2,4-DCP) = $12,5 \pm 0,1$ mg

Volume (solução M₁) = $25 \pm 0,04$ ml

A concentração desta solução é de 500 mg/l. A incerteza relativa associada a esta concentração é calculada por:

$$\text{incerteza relativa} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{12,5}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{25}\right)^2} = 8,16 \times 10^{-3} \quad (\text{B.5})$$

Solução mãe M₂

A solução M₂ foi preparada por diluição de 250 µl da solução M₁ num balão volumétrico de 25 ml com água destilada.

Incerteza relativa da solução M₁ = $8,16 \times 10^{-3}$

Incerteza relativa da micropipeta para um volume de 250 µl = $6,67 \times 10^{-3}$ (informação retirada do catálogo da Socorex para uma micropipeta com capacidade de volume de 100-1000 µl)

Volume (solução M₂) = $25 \pm 0,04$ ml

A concentração desta solução é de 5,00 mg/l. A incerteza relativa associada a esta concentração é calculada por:

$$\text{incerteza relativa} = \sqrt{\left(8,16 \times 10^{-3}\right)^2 + \left(6,67 \times 10^{-3}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{25}\right)^2} = 1,07 \times 10^{-2} \quad (\text{B.6})$$

Tabela B.4 – Incertezas associadas à preparação dos padrões para a obtenção da recta de calibração do PCP.

Padrão (µg/l)	Solução mãe M ₂		Volume retirado de M ₂		Balão volumétrico		Incerteza relativa (%)
	Conc. (mg/l)	Incerteza relativa	Volume (µl)	Incerteza relativa	Volume (ml)	Incerteza (ml)	
2,00	5,00	$1,07 \times 10^{-2}$	10	$5,00 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,41
5,00			25	$5,00 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,41
10,00			50	$2,40 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,34
15,00			75	$1,95 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,34
20,00			100	$7,00 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,50
30,00			150	$7,00 \times 10^{-3}$	25	0,04	1,50

B.3 – Incerteza relativa associada à exactidão do método (U₃)

A exactidão é um parâmetro bastante importante para analisar os resultados obtidos, sendo definida como a capacidade de recuperar um dado composto existente em solução, obtendo-se um resultado em termos de aproximação entre a média dos valores obtidos e o valor exacto. A exactidão foi estimada através de ensaios de recuperação de padrões de 2,4-DCP e PCP, com concentração conhecida e para obtenção dos valores

experimentais, através do método de adição de padrão. Deste modo, a incerteza associada à exactidão (U_3), segundo a *Eurochem*, é calculada através da seguinte equação:

$$U_3 = u_3 = \frac{[Max(\eta) - Min(\eta)]}{\sqrt{N} \times Média(\eta)} \quad (B.7)$$

sendo η a eficiência do valor experimental obtido relativamente ao seu valor real.

Contudo, por vezes, o valor dado pela equação anterior é demasiado elevado não correspondendo à situação real.

No caso desta experiência optou-se por determinar a incerteza relativa associada à exactidão por recurso apenas à equação (B.9), uma vez que a determinada pela equação (B.7) apresentava valores muito elevados. Foram analisadas no mesmo dia as seguintes amostras: uma amostra padrão de concentração de 40 $\mu\text{g/l}$ e uma amostra spiked a 1:1, do branco (água destilada) com o padrão. A Recuperação foi calculada pela equação B.8.

$$\eta = \frac{\text{concentração}(\text{padrão} + \text{amostra})_{\text{obtida}}}{\text{concentração}(\text{esperada})} \quad (B.8)$$

Nas Tabelas B.5 e B.6 encontram-se representados, respectivamente para o 2,4-DCP e PCP, os valores obtidos para a Recuperação.

Tabela B.5 – Valores obtidos para estimar a recuperação do 2,4-DCP, e respectivos valores calculados com base na recta de calibração.

Ensaio	Amostra	Área dos picos (uV.s)	Recuperação (%)
Dia 1	Branco	0,00	99,80
	Padrão	1430137,25	
	Spiked 1:1	713794,00	
Dia 2	Branco	0,00	134,40
	Padrão	1502913,75	
	Spiked 1:1	1010091,75	
Dia3	Branco	0,00	116,70
	Padrão	1645216,00	
	Spiked 1:1	959935,00	
Dia 4	Branco	0,00	114,10
	Padrão	1179194,50	
	Spiked 1:1	673010,25	
Dia 5	Branco	0,00	129,40
	Padrão	1369485,25	
	Spiked 1:1	885805,50	
Dia 6	Branco	0,00	135,20
	Padrão	1400204,50	
	Spiked 1:1	946630,50	
Dia 7	Branco	0,00	109,70
	Padrão	1366932,00	
	Spiked 1:1	74899,75	
		Média da Recuperação (%)	119,90
		Desvio Padrão (%)	13,40
		C.V. (%)	11,20
		Incerteza Relativa (U ₃)	5,06 %

Tabela B.6 – Valores obtidos para estimar a recuperação, e respectivos valores calculados com base na recta de calibração.

Ensaio	Amostra	Área dos picos (uV.s)	Recuperação (%)
Dia 1	Branco	0,00	92,0
	Padrão	1430137,25	
	Spiked 1:1	713794,00	
Dia 2	Branco	0,00	108,1
	Padrão	1502913,75	
	Spiked 1:1	1010091,75	
Dia3	Branco	0,00	90,0
	Padrão	1645216,00	
	Spiked 1:1	959935,00	
Dia 4	Branco	0,00	86,0
	Padrão	1179194,50	
	Spiked 1:1	673010,25	
Dia 5	Branco	0,00	52,2
	Padrão	1369485,25	
	Spiked 1:1	885805,50	
Dia 6	Branco	0,00	56,6
	Padrão	1400204,50	
	Spiked 1:1	946630,50	
Dia 7	Branco	0,00	84,9
	Padrão	1366932,00	
	Spiked 1:1	74899,75	
Dia 8	Branco	0,00	111,9
	Padrão	16502289,50	
	Spiked 1:1	9233161,00	
		Média da Recuperação (%)	85,2
		Desvio Padrão (%)	21,4
		C.V. (%)	25,2
		Incerteza Relativa (U_3)	8,89 %

Analisando a tabela B.5, obteve-se para a média aritmética das duas amostras, do efluente (branco) e do padrão, o valor de 119,90% (utilizando a equação B.4.). A incerteza associada à exactidão é 4,24 %.

Quanto ao PCP, a média aritmética para as duas amostras, é de 85,2 %, sendo a incerteza associada à exactidão de 8,89 %.

B.4 – Incerteza associada à precisão do método, U_4

A partir dos dados de validação para a precisão intermédia calculou-se a incerteza relativa através de:

$$U_4 = \frac{s}{\sqrt{n} \times C} \quad (\text{B.9})$$

em que s é o desvio padrão das n medições da mesma amostra e C a concentração média do composto a analisar. A incerteza absoluta é dada por:

$$\text{incerteza absoluta} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{B.10})$$

Os resultados indicam-se na tabela B.7.

Tabela B.7 – Valores da concentração de 2,4-DCP obtidas nos ensaios de precisão, para a concentração 40 µg/l, e incertezas associadas.

	Concentração amostra 40 µg/l
Dia 1 (2Fev2004)	62,32
Dia 2 (5Fev2004)	64,46
Dia 3 (6Fev2004)	41,04
Dia 4 (17Fev2004)	52,76
Dia 5 (18Fev2004)	32,88
n	5
Média	50,69
Desvio padrão	13,60
Precisão (CV %)	26,82
Incerteza relativa (U_3)	12,00 %
Incerteza absoluta	6,08

Tabela B.8 – Valores da concentração de PCP obtidas nos ensaios de precisão, para a concentração 15 µg/l, e incertezas associadas.

	Concentração amostra 15 µg/l
Dia 1 (24Nov2003)	15,21
Dia 2 (25Nov2003)	16,29
Dia 3 (27Nov2003)	16,88
Dia 4 (2Dez2003)	16,37
Dia 5 (15Dez2003)	17,26
Dia 6 (26Dez2003)	16,72
Dia 7 (27Dez2003)	17,08
Dia 8 (27Dez2003)	17,01
n	8
Média	16,60
Desvio padrão	0,65
Precisão (CV %)	3,95 %
Incerteza relativa (U₃)	1,40 %
Incerteza absoluta	0,23

Por análise das tabelas B.7 e B.8, verifica-se que a incerteza relativa associada à precisão do método é de 12 % para o 2,4-DCP e 1,40 % do PCP.

B.5 - Incerteza global, U

A incerteza global é dada pela equação (14) (ver corpo do relatório). Exemplificando para o nível de concentração 5,16 µg/l de 2,4-DCP:

$$U = \sqrt{34,15^2 + 1,50^2 + 5,06^2 + 12^2} \Rightarrow \mathbf{U = 36,58\%}$$

O procedimento para determinar a incerteza global para os restantes níveis de concentração do 2,4-DCP e para os níveis de concentração do PCP foi idêntico.

ANEXO C – ENSAIOS De ADSORÇÃO

Neste anexo vão ser apresentados os valores que permitiram representar graficamente o tempo de equilíbrio e as isotérmicas de adsorção para a casca de amêndoa, e ainda todos os valores que permitiram chegar aos resultados finais que demonstram a dessorção do 2,4-DCP e PCP em colunas de adsorção com cinzas de carvão e casca de amêndoa.

C.1. Ensaio de Adsorção em Batch

Tabela C.1 – Resultados obtidos dos ensaios do tempo de equilíbrio com casca de amêndoa como adsorvente.

Tempo (h)	Concentração ($\mu\text{g/l}$)	Remoção (%)
0	481,91	0,00
0,25	185,56	61,49
0,5	343,22	28,78
1	205,87	57,28
2	199,82	58,54
4	250,96	47,92
6	225,14	53,28
8	356,58	26,01
24	327,73	31,99

Para o cálculo do tempo de equilíbrio foi desprezado o ensaio correspondente ao tempo 0,5 h, uma vez que o resultado obtido não é satisfatório, podendo dever-se a algum erro de análise ou então a algum erro alheio ao operador, ocorrido durante a experiência.

Entre os 16 ensaios que foram levados a cabo para a determinação da isotérmica de adsorção com casca de amêndoa, apenas 11 deram resultados satisfatórios e como tal, apenas esses resultados são aqui apresentados para a determinação do modelo da isotérmica.

Tabela C.2 – Resultados obtidos dos ensaios para determinação a isotérmica de adsorção com casca de amêndoa como adsorvente.

Concentração inicial (ppb)	Concentração de equilíbrio (ppb)	Quantidade adsorvida X (µg)	Massa de casca de amêndoa (mg)	X/m (µg/g)
63,51	27,15	3,64	500	7,27
63,51	15,87	4,76	1000	4,76
80,64	65,08	1,56	50	31,12
349,94	189,93	16,00	50	320,02
349,94	129,60	22,03	200	110,17
349,94	106,98	24,30	500	48,59
349,94	56,35	29,36	1000	29,36
1623,22	475,51	114,71	200	573,85
1623,22	373,27	124,99	500	249,99
1623,22	215,08	140,81	1000	140,81
1623,22	81,91	154,13	2000	77,06

Por recurso à equação (7) que se encontra no corpo de relatório, é possível traçar o gráfico para a isotérmica de adsorção de Freundlich.

A partir da forma linear desta equação, é possível determinar o logaritmo do coeficiente de partição ou distribuição octanol-água, K_{OW} , como uma aproximação ao valor de K_F da equação linearizada.

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

que assume a seguinte forma:

$$\log \frac{x}{m} = 1,4081 \times \log C_e - 1,0193$$

Segundo Sawyer [45], para um valor de $n \cong 1$, pode-se aproximar K_F como sendo o valor de K_p . Verificando:

$$\frac{1}{n} = 1,4081 \Rightarrow n = 0,7102$$

Deste modo:

$$K_p = K_F = 10^b = 10^{1,0193} = 10,45$$

Para que as unidades sejam concordantes será necessário multiplicar o valor de K_p pelo factor 1000, obtendo-se:

$$K_p = 10450$$

Sabendo que para soluções hidrofóbicas $K_{oc} = 0,63 \times K_{ow}$ [45], onde K_{oc} é o coeficiente de carbono orgânico da casca de amêndoa, e admitindo que a casca de amêndoa é composta por 100% de carbono orgânico, então $K_p = K_{oc}$ sendo assim possível determinar o coeficiente de partição da casca de amêndoa:

$$K_{ow} = \frac{10450}{0,63} = 16587,30$$

Assim, obtém-se o valor de $\log(K_{ow})$ de 4,22 para ($R^2=0,9416$), para a casca de amêndoa.

C.2. Ensaio de Adsorção em Coluna

Antes de serem apresentados os resultados obtidos nas experiências efectuadas é necessário referir que as amostras recolhidas foram bastantes, mas aqui são apenas apresentadas aquelas que mostraram resultados satisfatórios e admissíveis para o tipo de ensaio em causa. É também importante referir que o primeiro tempo de saída da amostra que aparece nas tabelas, não corresponde efectivamente à primeira amostra recolhida mas sim à primeira amostra onde foi possível detectar algum indício de existência do poluente em causa. Este facto deve-se ao limite de detecção do GC.

Tabela C.3 – Resultados obtidos dos ensaios de adsorção em coluna do 2,4-DCP 100 ppm, com cinzas de carvão (caudal = 4,3 ml/min).

Tempo de saída da amostra (h)	Concentração da amostra (ppm)	C/Co	% Remoção
0,48	$4,04 \times 10^{-3}$	$4,46 \times 10^{-5}$	99,99
0,57	$2,02 \times 10^{-2}$	$2,23 \times 10^{-4}$	99,98
0,66	3,47	$3,83 \times 10^{-2}$	99,17
0,74	17,61	$19,45 \times 10^{-1}$	80,55
0,83	29,39	$32,46 \times 10^{-1}$	67,54
0,92	39,25	$43,36 \times 10^{-1}$	56,64
1,01	51,48	$56,86 \times 10^{-1}$	43,13
1,210	66,49	$73,44 \times 10^{-1}$	26,55
1,27	73,08	$80,72 \times 10^{-1}$	19,27
1,44	77,09	$85,15 \times 10^{-1}$	14,85
1,61	87,72	$96,89 \times 10^{-1}$	3,10
1,75	90,53	1,00	0,00

Tabela C.4 – Resultados obtidos dos ensaios de adsorção em coluna do 2,4-DCP 100 ppm, com cinzas de carvão (caudal = 6,6 ml/min).

Tempo de saída da amostra (h)	Concentração da amostra (ppm)	C/Co	% Remoção
0,5	11,63	$1,08 \times 10^{-1}$	89,16
0,58	25,47	$23,73 \times 10^{-1}$	76,26
0,67	35,14	$32,75 \times 10^{-1}$	67,25
0,75	43,59	$40,62 \times 10^{-12}$	59,38
0,92	61,62	$57,43 \times 10^{-1}$	42,57
1,00	84,87	$79,09 \times 10^{-1}$	20,90
1,17	97,65	$91,01 \times 10^{-1}$	8,99
1,26	10,73	1,00	0,00

Tabela C.5 – Resultados obtidos dos ensaios de adsorção em coluna do PCP 10 ppm, com cinzas de carvão (caudal = 4,2 ml/min).

Tempo de saída da amostra (h)	Concentração da amostra (ppm)	C/Co	% Remoção	Massa de PCP adsorvida por massa de cinzas (mg/g)
2,75	$3,88 \times 10^{-3}$	$3,42 \times 10^{-4}$	99,97	0,7848
4,00	$5,03 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-4}$	99,96	1,1426
4,50	$7,25 \times 10^{-3}$	$6,39 \times 10^{-4}$	99,94	1,2854
5,50	$8,95 \times 10^{-3}$	$7,63 \times 10^{-4}$	99,92	1,5710
6,00	$1,05 \times 10^{-2}$	$9,26 \times 10^{-4}$	99,91	1,7137
6,25	$3,59 \times 10^{-2}$	$3,17 \times 10^{-3}$	99,68	1,7850
7,25	0,48	$4,23 \times 10^{-2}$	95,77	2,0586
7,50	0,63	$5,55 \times 10^{-2}$	94,44	2,1261
7,75	1,13	$1,00 \times 10^{-1}$	90,00	2,1904
8,00	4,69	$4,14 \times 10^{-1}$	58,64	2,2324
8,75	9,10	$8,02 \times 10^{-1}$	19,75	2,2748
9,50	10,16	$8,96 \times 10^{-1}$	10,40	2,2971
10,25	11,24	$9,91 \times 10^{-1}$	0,88	2,2990
11,50	11,34	1,00	0,00	2,2990

Tabela C.6 – Resultados obtidos dos ensaios de adsorção em coluna do PCP 10 ppm, com cinzas de carvão (caudal = 3,1 ml/min).

Tempo de saída da amostra (h)	Concentração da amostra (ppm)	C/Co	% Remoção
1,00	$2,60 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-4}$	99,98
1,51	$3,28 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-4}$	99,98
2,00	$3,82 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-4}$	99,97
3,00	$8,06 \times 10^{-3}$	$5,68 \times 10^{-4}$	99,94
4,00	$1,56 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-3}$	99,89
7,23	$2,40 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^{-3}$	99,83
8,00	$8,96 \times 10^{-2}$	$6,31 \times 10^{-3}$	99,37
8,67	0,30	$2,11 \times 10^{-2}$	97,88
9,37	0,97	$6,87 \times 10^{-2}$	93,13
10,00	2,08	$1,47 \times 10^{-1}$	85,34
11,04	3,19	$2,25 \times 10^{-1}$	77,52
12,00	5,82	$4,10 \times 10^{-1}$	58,98
12,50	11,44	$8,06 \times 10^{-1}$	19,38
13,50	13,54	$9,54 \times 10^{-1}$	4,58
16,01	14,19	1,00	0,00

Tabela C.7 – Resultados obtidos dos ensaios de adsorção em coluna do 2,4-DCP 10 ppm, com cinzas de carvão (caudal = 4,3 ml/min).

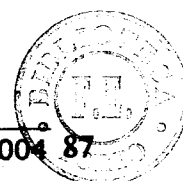
Tempo de saída da amostra (h)	Concentração da amostra (ppm)	C/Co	% Remoção	Massa de 2,4-DCP adsorvida por massa de cinzas (mg/g)
3,67	0,096	$9,71 \times 10^{-3}$	99,03	0,9050
4,00	1,04	$1,05 \times 10^{-1}$	89,48	0,9794
4,33	2,49	$2,52 \times 10^{-1}$	74,82	1,0415
5,33	3,61	$3,65 \times 10^{-1}$	63,50	1,1997
6,00	5,78	$5,84 \times 10^{-1}$	41,56	1,2688
6,67	8,24	$8,33 \times 10^{-1}$	16,68	1,2965
7,33	10,26	$0,10 \times 10^{-1}$	-3,74	1,2903
8,00	9,73	$9,84 \times 10^{-1}$	1,62	1,2930
9,00	9,89	1,00	0,00	1,2930

Tabela C.8 – Resultados obtidos dos ensaios de dessorção em coluna, com PCP 10 ppm (caudal = 0,9 ml/min).

Tempo de saída da amostra (h)	Concentração da amostra (ppm)	% Remoção
0,18	838,37	0
0,24	165,32	80,28
0,74	130,31	84,46
3,42	37,53	95,52
4,36	27,28	96,75
4,94	43,05	94,86
5,14	25,04	96,97

Tabela C.9 – Resultados obtidos dos ensaios de adsorção em coluna, com PCP 10 ppm e casca de amêndoa (caudal = 2,6 ml/min).

Tempo de saída da amostra (h)	Concentração da amostra (ppm)	C/Co	% Remoção
0,50	1,90	0,1730	82,70
2,00	4,03	0,3670	63,30
2,67	5,25	0,4781	52,18
3,67	9,66	0,8798	12,02
5,00	10,98	1,0000	0,00





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000088355