



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Processos Alternativos de Remoção de  
poluentes Orgânicos Prioritários***

**Tese de Mestrado**

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

**Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico**

**Dionízia Jurema Menezes Cornélio**

**Departamento de Engenharia Química**

Orientador: **Professora Doutora Lúcia Santos**  
Co-orientador: **Professora Doutora Arminda Alves**

**Fevereiro de 2008**



*Tudo quanto te vier à mão para fazer,  
faze-o conforme as tuas forças, porque no além  
para onde tu vais, não há obra, nem projectos,  
nem conhecimentos, nem sabedoria alguma.*

*Eclesiastes 9:10*

---

## Agradecimentos

Em primeiro lugar queria agradecer à Deus, pelas muitas bênçãos derramadas aos longo de toda a minha vida.

À professora Doutora Lúcia Santos pelo interesse, disponibilidade e acompanhamento ao longo do projecto, indispensáveis para a realização deste trabalho.

À professora Doutora Arminda Alves pelos conselhos úteis dados em várias fases do trabalho.

À Engenheira Sofia Silva, que esteve directamente ligada ao trabalho, obrigada pela compreensão, paciência e toda a ajuda disponibilizada no decorrer deste projecto.

Às meninas do Laboratório E-201, Zélia, Salomé, Berta, Elisabete, Joana e Sílvia, pela simpatia, pela ajuda e por proporcionarem um bom ambiente de trabalho.

Aos meus pais, irmãos e amigos pela compreensão, auxílio e por terem proporcionado as condições necessárias à realização deste trabalho.

A todos que directa ou indirectamente contribuíram nas mais diversas formas, o meu sincero obrigado.

---

## Resumo

A poluição ambiental das águas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) tem efeitos nefastos, tanto para a natureza como para os humanos, devido as suas propriedades adversas: altamente tóxicos e cancerígenas, por este motivo o objectivo do trabalho foi estudar técnicas de remoção/degradação de PAHs.

Neste trabalho estudou-se a viabilidade da adsorção de dois PAHs [o benzo(a)pireno (BaP e o benzo(ghi)perileno (BghiP)] em cascas de amêndoa. Com o objectivo de relacionar os grupos superficiais presentes na casca com a extensão da adsorção, efectuou-se a caracterização físico química das mesmas, obteve-se uma casca com uma distribuição homogénea do tamanho dos poros, com uma área específica de  $12.3675 \text{ m}^2/\text{g}$ .

O equilíbrio de adsorção do Benzo(ghi)perileno na casca de amêndoa foi representado pelo modelo de Langmuir para altas concentrações e pelo modelo Linear para baixas concentrações. Os mecanismos que estão envolvidos na retenção da molécula de BghiP na superfície da casca de amêndoa prendem-se com a formação de interacções hidrofóbicas com os grupos funcionais superficiais da casca de amêndoa, identificadas por FTIR.

Atingiu-se um tempo de equilíbrio de 24 horas. A cinética de adsorção do BghiP foi bem representada pelo modelo de pseudo 2ª ordem, para todos os parâmetros estudados.

Comparou-se a adsorção dos dois PAHs (BaP e BghiP), verificou-se que existe uma maior percentagem de remoção para o BaP, atingindo quase 100% comparando com a do BghiP (93%). O mesmo foi verificado com a degradação química com o reagente de Fenton.

Concluiu-se que a casca de amêndoa parece ser um adsorvente eficaz e barato para a remoção dos compostos estudados.

**Palavras – chave:** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, BaP, BghiP, adsorção, cascas de amêndoas.

---

## Abstract

The environmental pollution of waters by the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons has disastrous effects not only for the nature but also for the people. This is because of their distinct properties, which are highly toxic and carcinogenic.

This work studied the feasibility of adsorption of PAHs on to almond shell. In order to relate the groups present on surface with the extent of adsorption, a physical chemistry and characterization of the shell had to be done. Thus, it was possible to obtain a homogeneous distribution of the pore size with a specific area of  $12.3675 \text{ m}^2/\text{g}$ .

The equilibrium of adsorption of BghiP in the almond shell was represented by isotherm of Langmuir to high concentrations, and for low was represented by the linear model. The mechanisms that are involved in the retention of PAHs molecules on the surface of the almond shell relate to the formation of hydrophobic links with the functional groups surface of the almonds shells, identified by FTIR.

After 24 hour the equilibrium was achieved, the kinetics of adsorption of BghiP was well represented by the 2<sup>nd</sup> order model for all the parameters studied.

Furthermore the adsorption of both two PAHs were compared and it was found that almost 100% of benzo(a) pyrene, compared with BghiP (93%). The same results were verified with chemical degradation with Fenton reagent

It was concluded that the shell of almonds appear to be a cheap and effective adsorbent for the removal of the studied compounds.

**Keywords:** Polycyclic aromatic hydrocarbons, BaP, BghiP, adsorption, almond shells

---

# Índice

<b>Índice</b> .....	<b>i</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>iv</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Notação e Glossário</b> .....	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs).....	1
1.2 Legislação.....	2
1.3 Propriedades físico-químicas .....	3
1.4 Métodos de Remoção/Degradação.....	5
1.4.1 Adsorção.....	5
1.4.1.1 Equilíbrio de Adsorção.....	5
1.4.1.2 Isotérmica de Langmuir .....	7
1.4.1.3 Isotérmica BET (Brauner, Emmett and Teller).....	8
1.4.1.4 Isotérmica de Freundlich.....	9
1.4.1.5 Cinética da adsorção.....	9
1.4.2 Oxidação Química com o reagente de Fenton .....	10
1.5 Contributo do trabalho .....	11
1.6 Organização da tese.....	12
<b>2 Estado da Arte</b> .....	<b>13</b>
<b>3 Parte Experimental</b> .....	<b>16</b>
3.1 Materiais e Regentes .....	16
3.1.1 Casca de amêndoa .....	16
3.1.1.1 Caracterização da casca de amêndoa .....	16
3.1.2 Reagentes .....	18
3.1.3 Equipamento (HPLC/FL).....	18
3.2 Estudo da linearidade da resposta do detector .....	19
3.3 Ensaio de Adsorção em “Batch” .....	20

---

3.3.1	Determinação do tempo de equilíbrio .....	20
3.3.2	Realização da isotérmica de adsorção/dessorção .....	21
3.3.3	Branco .....	22
3.4	Oxidação Química com o Reagente de Fenton .....	22
3.5	Regras de Segurança .....	23
<b>4</b>	<b>Resultados / Discussão .....</b>	<b>24</b>
4.1	Caracterização das cascas de amêndoa .....	24
4.1.1	Granulometria.....	24
4.1.2	Porosidade .....	24
4.1.3	Composição química .....	25
4.2	Identificação dos PAHs.....	26
4.3	Validação do método analítico.....	27
4.4	Ensaio de Adsorção <i>batch</i> .....	29
4.4.1	Determinação do tempo de equilíbrio e cinética da adsorção.....	29
4.4.2	Isotérmica de adsorção/dessorção (BghiP) .....	32
4.4.3	Isotérmica de adsorção/dessorção (BaP).....	36
4.5	Branco.....	37
4.6	Oxidação química com o Reagente de Fenton.....	38
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado .....</b>	<b>41</b>
6.1	Objectivos Realizados .....	41
6.2	Outros trabalhos Realizados.....	41
6.3	Limitações e trabalho futuro .....	41
6.4	Apreciação final .....	41
	<b>Referências.....</b>	<b>42</b>
	<b>Anexo A – Preparação das soluções mãe. Cálculo de concentrações. ....</b>	<b>46</b>

---

<b>Anexo B – Recta de calibração .....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo C – Ensaio de Adsorção (Cinética).....</b>	<b>50</b>
<b>Anexo D – Ensaio de Adsorção (Equilíbrio).....</b>	<b>52</b>
<b>Anexo E – Oxidação Química .....</b>	<b>56</b>
<b>Anexo F – Isotérmicas de adsorção/dessorção.....</b>	<b>59</b>
<b>Anexo G – Testes aos Brancos.....</b>	<b>66</b>
<b>Anexo H – Cromatogramas.....</b>	<b>70</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura 1:1</b> – Classificação de Brunauer das Isotérmicas [7].....	7
<b>Figura 3:1</b> – Moinho de Retsch ZM-100 .....	16
<b>Figura 3:2</b> – Piconómetro de Hélio .....	17
<b>Figura 3:3</b> – Porosímetro de Mercúrio.....	17
<b>Figura 3:4</b> - Coulter – LS Partilce Analyzer .....	17
<b>Figura 3:5</b> –Espectrómetro de Infravermelho .....	17
<b>Figura 3:6</b> - HPLC Utilizado na quantificação dos PAHs.....	18
<b>Figura 3:7</b> – Orbital incubadora.....	20
<b>Figura 3:8</b> – Filtração das amostras.....	21
<b>Figura 3:9</b> – Equipamento utilizado na oxidação com o reagente de Fenton .....	23
<b>Figura 4:1</b> – Distribuição do tamanho das partículas nas cascas de amêndoa.....	24
<b>Figura 4:2</b> - Espectro de FTIR obtido para a casca de amêndoa.....	25
<b>Figura 4:3</b> – Cromatograma do padrão 4 constituído por: [B(ghi)P] = 10.45µg/L, com tr = 5.4min e [BaP] = 1.05 µg/L com tr = 3.9 min.....	27
<b>Figura 4:4</b> – Representação gráfica da área em função da concentração e respectivo ajuste linear para o BaP.....	28
<b>Figura 4:5</b> – Representação gráfica da área em função da concentração e respectivo ajuste linear para o BghiP.....	28
<b>Figura 4:6</b> – Representação da remoção do BghiP em função do tempo, $m_{\text{Casca}}=100$ mg, $C_{\text{BghiP}}=150$ µg/L.....	30
<b>Figura 4:7</b> – Representação da remoção do BghiP em função do tempo, para massa e diâmetro diferente de adsorvente .....	30
<b>Figura 4:8</b> – Quantidade de BghiP adsorvida em função do tempo, experimental ( $m_{\text{Casca}}=100$ mg e $D_{\text{Casca}}=121.3$ µm) e calculadas através dos modelos cinéticos.....	32
<b>Figura 4:9</b> – Remoção e quantidade de BghiP adsorvida em função da concentração de casca, para uma concentração inicial de 150 µg/L.....	32
<b>Figura 4:10</b> – Remoção e quantidade de BghiP adsorvida em função da concentração de casca, para uma concentração inicial de 1000 µg/L .....	33
<b>Figura 4:11</b> – Remoção e quantidade de BghiP em função da adsorvida concentração da casca, para uma concentração inicial de 1000 µg/L.....	35

<b>Figura 4:12</b> – Comparação da quantidade adsorvida, dessorvida e adsorção efectiva.....	35
<b>Figura 4:13</b> – Remoção e quantidade de BaP adsorvida, em função Concentração de casca para uma concentração inicial de 500 µg/L. ....	36
<b>Figura 4:14</b> – Remoção e quantidade de BaP adsorvida em função da concentração de casca, para uma concentração inicial de 150 µg/L. ....	36
<b>Figura 4:15</b> – Comparação da degradação em função do tempo para as experiências 1 e 2.....	38
<b>Figura 4:16</b> – Comparação da degradação em função do tempo, para as experiências 2 e 3.....	38
<b>Figura 4:17</b> – Comparação da degradação em função do tempo, para as experiências e 1 e 4. ..	39
<b>Figura F:1</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo linear, para o BghiP.....	59
<b>Figura F:2</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para o BghiP. ....	59
<b>Figura F:3</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Freundlich, para o BghiP.....	60
<b>Figura F:4</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo Linear, para [BaP] =500 ppb. ....	60
<b>Figura F:5</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para .....	61
<b>Figura F:6</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para .....	61
<b>Figura F:7</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo linear, para [BaP]=150 ppb. ....	62
<b>Figura F:8</b> – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para [BaP]=150 ppb.....	62
<b>Figura F:9</b> – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de linear, para [BghiP]=1ppm.....	63
<b>Figura F:10</b> – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, [BghiP]=1ppm. ....	63
<b>Figura F:11</b> – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de Freundlich, para o [BghiP]=1ppm.....	64
<b>Figura F:12</b> – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de linear, para [BaP]=500 ppb. ....	64

**Figura F:13** – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para [BaP]=500 ppb.....65

**Figura F:14** – Comparação da quantidade adsorvida, dessorvida, e adsorção efectiva, para [BaP] =500 ppb. ....65

**Figura H:1** – Cromatograma obtido para análise do BaP 150 ppb com  $t_r = 3.95$  min. ....70

**Figura H:2** – Cromatograma obtido para análise do BghiP 1 ppm com  $t_r = 5.20$  min.....70

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:1</b> – Propriedades físico – químicas dos PAHs em estudo. ....	4
<b>Tabela 2:1</b> – Estado actual da arte sobre metodologias de remoção/degradação de poluentes orgânicos prioritários.....	14
<b>Tabela 3:1</b> – Reagentes utilizados no trabalho.....	18
<b>Tabela 3:2</b> – Características relativas ao HPLC/FL.....	19
<b>Tabela 3:3</b> – Concentrações das soluções mães obtidas. ....	19
<b>Tabela 3:4</b> – Preparação dos padrões a usar na recta de calibração.....	20
<b>Tabela 3:5</b> – Condições operatórias para os ensaios em batch. ....	21
<b>Tabela 3:6</b> – Condições de adsorção para todos os ensaios.....	21
<b>Tabela 4:1</b> – Propriedades físicas da casca de amêndoa utilizada. ....	25
<b>Tabela 4:2</b> – Valores de comprimento de onda de emissão e excitação utilizados na análise por HPLC/FL.....	27
<b>Tabela 4:3</b> – Resultados do ajuste linear para o BaP, B(ghi)P.....	29
<b>Tabela 4:4</b> – Dados cinéticos e respectivos coeficientes de correlação.....	31
<b>Tabela 4:5</b> – Parâmetros obtidos para as isotérmicas.....	34
<b>Tabela B:1</b> – Resultados das Áreas dos picos obtidas para os vários padrões.....	48
<b>Tabela C:1</b> – Resultados para os ensaios de cinética de adsorção, [BghiP] = 150 µg/L, $m_{casca}=100$ mg, $D_{casca}=121.3\mu\text{m}$ . ....	50
<b>Tabela C:2</b> – Resultados para os ensaios de cinética de adsorção, BghiP 150 µg/L, $m_{casca}=100$ mg, $D_{casca} = 297 \mu\text{m}$ .....	51
<b>Tabela D:1</b> – Resultados relativos a adsorção de BghiP com 150 µg/L.....	52
<b>Tabela D:2</b> – Resultados relativos a adsorção de BghiP com 1000 µg/L.....	53
<b>Tabela D:3</b> – Resultados relativos a dessorção de BghiP com 1000 µg/L. ....	54
<b>Tabela E:1</b> – Condições experimentais para a oxidação química.....	56
<b>Tabela G:1</b> – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 150 µg/l. ....	67
<b>Tabela G:2</b> – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 150 µg/l, valores médios. ....	67
<b>Tabela G:3</b> – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 1000 µg/L. ....	68

<b>Tabela G:4</b> – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 150 µg/L, valores médios. ....	68
<b>Tabela G:5</b> – Resultados dos ensaios com os brancos para o BaP com concentração de 150 µg/L, valores médios. ....	69
<b>Tabela G:6</b> – Resultados dos ensaios com os brancos para o BaP com concentração de 150 µg/L, valores médios. ....	69

## Notação e Glossário

**a** – Parâmetro associado ao declive da recta

**A<sub>média</sub>** – Área média

**b** – Parâmetro associado a ordenada na origem

**b** – constante de equilíbrio

**BaP** – Benzo(a)pireno

**BghiP** – Benzo(ghi)perileno

**C<sub>e</sub>** – Concentração de soluto na solução em equilíbrio, ( $\mu\text{g/L}$ )

**cont.** – Continuação

**D<sub>médio</sub>** – Diâmetro médio, ( $\mu\text{m}$ )

**D<sub>casca</sub>** – Diâmetro das cascas, ( $\mu\text{m}$ )

**eq** – equação

**Fig.** - Figura

**IC(a)** – Intervalo d confiança de a

**IC(b)** – Intervalo de confiança de b

**kd** – coeficiente de distribuição

**K<sub>f</sub>** – capacidade de sorção, associada a isotérmica de Freundlich

**k<sub>ps</sub>** – constante de velocidade de 2ª ordem, ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

**k<sub>pf</sub>** – constante de velocidade de 1ª ordem, ( $\text{min}^{-1}$ )

**Log K<sub>(o/w)</sub>** – coeficiente de partição octanol/água

**M<sub>r</sub>** – Massa molecular, ( $\text{g/mol}$ )

**m<sub>Casca</sub>** – massa da casca, ( $\text{mg}$ )

**min** - minutos

**P<sub>F</sub>** – Ponto de fusão, ( $^{\circ}\text{C}$ )

**P<sub>E</sub>** – Ponto de ebulição, ( $^{\circ}\text{C}$ )

**ppb** – parte por bilhão

**ppm** – parte por milhão

**q<sub>e</sub>** – Concentração do soluto na casca em equilíbrio, ( $\mu\text{g/g}$ )

**q<sub>s</sub>** – limite de saturação

**R<sup>2</sup>** – coeficiente de correlação

**rpm** – Rotação por minuto

**sol.** – Solubilidade

**t** – tempo

**X<sub>Recta</sub>** – valor da concentração calculado através da recta de calibração

**X<sub>PC</sub>** – valor da concentração do padrão de controlo

**Y<sub>Recta</sub>** – valor da área calculado através da recta de calibração

**Y<sub>PC</sub>** – valor da área obtida do cromatograma

## **Siglas**

**FTIR** – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

**LD** – Limite de detecção

**HPLC/FL** – *High pressure liquid chromatography*, com detector de fluorescência

**PAHs** – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

## **Letras gregas**

**$\lambda_{Em}$**  – comprimento de onda de emissão, (nm)

**$\lambda_{Exc}$**  – comprimento de onda de excitação, (nm)

# 1 Introdução

Devido ao desenvolvimento tecnológico industrial e à intensa acção humana, encontram-se largamente distribuídos pela natureza diversos contaminantes, tóxicos e cancerígenos. Dentre os mais problemáticos destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). Perante este problema, torna-se necessário estudar métodos eficazes de degradação/remoção destes compostos.

A adsorção em produtos excedentários de compostos orgânicos tem sido alvo de estudo: Brás *et. al.* (2005) efectuaram o estudo da adsorção do Pentaclorofenol, utilizou a casca do pinheiro, Estevinho *et. al.* (2005) utilizou a casca de amêndoa como adsorvente para clorofenóis, entre outros estudos realizados. Os resultados obtidos foram muito promissores, mostrando que estes compostos são bons adsorventes alternativos, tendo a vantagem de serem baratos quando comparados por exemplo com o carvão activado.

Existem estudos publicados sobre oxidação química como reagente de Fenton, que mostram que esta é uma técnica eficiente para a degradação de alguns PAHs. Florton *et. al.* (2004) verificaram a degradação de 60% do BaP em solução aquosa.

O objectivo deste trabalho consistiu em estudar a remoção/degradação de poluentes orgânicos prioritários, nomeadamente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), utilizando cascas de amêndoa como adsorvente e estudar ainda, a degradação dos mesmos Reagente de Fenton na degradação oxidativa.

## 1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs).

Os PAHs são compostos orgânicos constituídos por pelo menos dois anéis aromáticos e encontram-se largamente distribuídos pela natureza. Dentre as muitas classes de compostos químicos considerados cancerígenas e genotóxicos, estes são os mais relevantes, face à elevada quantidade produzida durante a combustão de materiais orgânicos, sintéticos e naturais[1].

Existem actualmente, documentados pela US European Protection Agency (EPA), 16 PAHs prioritários, no entanto neste projecto foi realizado o estudo do benzo(a)pireno (BaP) por ser o

elemento representativo da mistura de PAHs (considerado o indicador da existência de PAHs e o principal responsável pelas propriedades cancerígenas destes compostos e do benzo(ghi)perileno (B(ghi)P), também considerado problemático para o ambiente, entre outros[2].

As suas fontes incluem a combustão de material orgânico (particularmente a dos motores dos veículos a diesel ou a gasolina), processos industriais, aquecimento doméstico (cura de enchidos), queima de lixos de carvão, as fotocopiadoras, a exaustão de plantas, fumo do tabaco. Ocorrem ainda em processos naturais tais como: incêndios florestais e erupções vulcânicas [3].

Devido às suas propriedades adversas, os PAHs constituem uma ameaça séria para a saúde humana. Por este motivo, têm sido alvo de estudo, estão a ser desenvolvidas técnicas de remoção/degradação destes compostos tais como adsorção em produtos excedentários (casca de amêndoa, de noz, etc.), degradação por oxidação de Fenton, entre outras.

Neste projecto estudou-se a adsorção destes compostos em casca de amêndoa. Foi também estudada a oxidação química com reagente de Fenton.

## 1.2 Legislação

A poluição química das águas de superfície pelos PAHs representa uma ameaça para o ambiente aquático com efeitos como a toxicidade aguda e crónica para os organismos aquáticos e para os humanos, deste modo a legislação impõe limites para estes compostos.

O padrão de potabilidade de água do Ministério da Saúde, segundo portaria nº 36 de 19 de Janeiro de 1990, estabelece entre os valores máximos permitidos para estes contaminantes concentrações de 0.01 µg/L para o benzo(a)pireno [4].

Existe uma proposta recente da directiva do parlamento europeu que impõe que a concentração máxima admissível para o benzo(a)pireno é de 0.05 µg/L. Propõe ainda que o somatório das concentrações de dois PAHs (B(ghi)P e o Indeno(1,2,3-cd)pireno) seja no máximo de 0.002 µg/L [5].

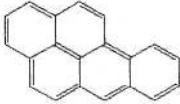

### 1.3 Propriedades físico-químicas

Na Tabela 1:1 estão representadas algumas propriedades físico-químicas importantes para a compreensão do comportamento dos compostos em estudo. Verifica-se que de um modo geral, estes compostos são pouco solúveis em água e que a sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis aromáticos da molécula. A volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e conseqüentemente, os PAHs de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados [3].

Em termos ambientais é importante analisar outras características como o coeficiente de partição octanol/água ( $K_{o/w}$ ), que permite calcular o potencial que uma substância química tem de passar da água para os tecidos gordos, e o coeficiente de partição carbono orgânico/água ( $K_{oc}$ ), que indica o potencial químico de um composto para ligar-se ao carbono orgânico de solos e sedimentos [37].

Os PAH's apresentam valores de  $K_{o/w}$  elevados, superiores a 1000, mostrando uma grande afinidade lipofílica que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Estes valores de coeficiente de partição indicam uma grande afinidade para os tecidos biológicos, podendo ser absorvidos pela pele e rapidamente distribuídos pelo organismo

**Tabela 1:1** – Propriedades físico – químicas dos PAHs em estudo.

Nome	Fórmula Molecular	Estrutura Molecular	M <sub>r</sub> (g/mol)	P <sub>E</sub> (°C)	P <sub>F</sub> (°C)	Atividade mutagénica	λ <sub>Exc</sub> (nm)	λ <sub>Em</sub> (nm)
Benzo(a)pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		252.31	495	176	1.0	290-296	406-410
Benzo (ghi) perileno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		276.33	545	278	0.19	296-300	406-465

**Tabela 1:1 (cont.)** – Propriedades físico – químicas dos PAHs em estudo.

Nome	Pressão de vapor (Pa, 25 °C)	Log K <sub>(o/w)</sub>	Constante de Henry kPa (20 °C)	Tempo de meia vida no solo	Sol. Água (mg/L)
Benzo(a)pireno	2.13×10 <sup>-5</sup>	6.44	3.4×10 <sup>-5</sup>	210 dias – 5.2 anos	0.00380
Benzo(ghi)perileno	2.25×10 <sup>-5</sup>	7.10	2.7×10 <sup>-5</sup>	269 dias - 8.2 anos	0.00026

## 1.4 Métodos de Remoção/Degradação

Encontram-se descritos na literatura vários métodos de remoção/degradação de PAHs, tais como: adsorção em sólidos (carvão activado, zeólitos), produtos excedentários (arroz, cascas de amêndoa); métodos de fotodegradação oxidação/biorremediação, processo de oxidação avançados, reacção de Fenton [6,17-19,21-26,29,30,32-34].

Dentre os métodos citados, serão abordados com mais pormenor a adsorção e a oxidação de Fenton.

### 1.4.1 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenómeno no qual as moléculas que estão presentes num fluido, líquido ou gasoso aderem sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção ocorre como resultado de forças de atracção perpendiculares ao plano de superfície da fase sólida.

Existem três tipos de adsorção relatados: química, física e de permuta. A adsorção química, ou quimiossorção, implica a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, é altamente específica e quase sempre irreversível.

A adsorção física, que constitui o princípio da maior parte dos processos de purificação e separação, é um fenómeno reversível, no qual se observa normalmente a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças que actuam na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de Van der Waals, que funcionam em estados líquido, sólido e gasoso. A energia libertada é relativamente baixa e atinge-se rapidamente o equilíbrio [7].

#### 1.4.1.1 Equilíbrio de Adsorção

A distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é descrito por princípios da termodinâmica. Os dados de equilíbrio são geralmente apresentados sob forma de isotérmicas, diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase fluida, a uma dada temperatura.

A determinação experimental das isotérmicas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente. As conclusões retiradas destas são importantes, na medida em que permitem estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e consequentemente, o dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em processos de adsorção.

Em geral, para a adsorção física numa superfície homogénea e a baixas concentrações, a isotérmica apresenta-se linear com uma inclinação constante, esta relação pode ser expressa pelo modelo linear, dada pela seguinte equação:

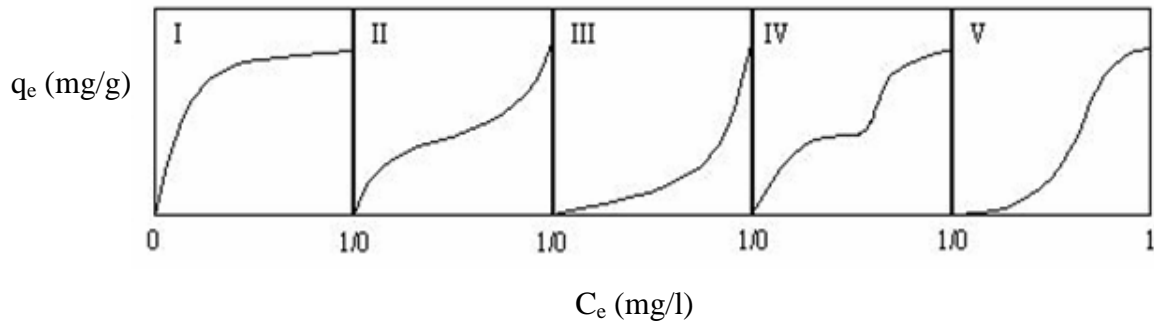
$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (\text{eq. 1})$$

Em que  $q_e$  representa a concentração da fase adsorvida,  $C_e$  a concentração da fase fluida e  $K_d$  representa o coeficiente de distribuição do soluto entre a fase líquida e fase sólida.

O modelo linear é útil para baixas concentrações de adsorvato, mas ao se incrementar gradualmente esta concentração, aumentam também as interações entre as moléculas adsorvidas e ocorre uma saturação na fase adsorvida. Logo, com o aumento das concentrações as isotérmicas podem tomar formas mais complexas.

rauner *et. al.* dividiram as isotérmicas em cinco classes diferentes (Figura 1). A adsorção em sólidos microporosos geralmente apresenta isotérmicas do tipo I, isto acontece porque o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato. Caso ocorram efeitos de atrações intermoleculares a isotérmica apresenta a forma do tipo V. Uma isotérmica do tipo IV sugere a formação de duas camadas numa superfície dos poros muito mais ampla do que o diâmetro molecular do adsorvato.

Isotérmicas do tipo II e III são geralmente observadas apenas nos adsorventes que possuem uma gama muito vasta de tamanho de poros.



**Figura 1:1** – Classificação de Brunauer das Isotérmicas [7].

#### 1.4.1.2 Isotérmica de Langmuir

As isotérmicas do tipo I, que são as mais comuns, são geralmente representadas pelo modelo de Langmuir:

$$\frac{q_e}{q_s} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{eq. 2})$$

Em que,  $q_s$  é o limite de saturação e  $b$  uma constante de equilíbrio que está directamente relacionada com a constante de Henry ( $K' = bq_s$ ).

Este modelo foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal, onde o calor de adsorção deve ser independente da cobertura da fase sólida. Entretanto, pela simplicidade e versatilidade, este modelo é amplamente aplicado para representar isotérmicas do tipo I, com bons resultados, mesmo quando tais condições não são satisfeitas.

O modelo de Langmuir assenta nos seguintes pressupostos:

- A adsorção ocorre apenas em centros activos;
- Cada centro activo só pode ter uma molécula adsorvida;
- Todos os centros são energeticamente equivalentes;
- Não há interacção entre as moléculas adsorvidas em cada centro activo e as vizinhas.

A obtenção dos parâmetros para um sistema pode ser feita a partir da linearização do modelo, existem duas formas (equação 3 e 4) que podem, ser utilizadas de acordo com a gama e dispersão dos dados para cada sistema em estudo [7].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{bq_s} \frac{1}{C_e} \quad (\text{eq. 3})$$

Ou

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_s} + \frac{C_e}{q_s} \quad (\text{eq. 4})$$

Quando a adsorção é muito baixa, isto é, quando o termo  $bC_e$  torna-se muito inferior a um, a adsorção específica no equilíbrio é proporcional à concentração do soluto em solução, obtendo-se assim uma relação linear. Por outro lado, quando a adsorção é alta  $q_e$  é equivalente a  $q_s$ .

#### 1.4.1.3 Isotérmica BET (Brauner, Emmett and Teller)

As isotérmicas do tipo II (BET) apresentam a seguinte expressão:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b.C_e}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (b-1) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (\text{eq. 5})$$

Onde  $C_s$  representa a concentração de saturação do soluto presente na solução,  $b$  e  $q_m$  são parâmetros relacionados respectivamente com a energia de adsorção e com o número de centros activos disponíveis [7].

Este modelo é uma extensão do modelo de Langmuir, considera-se que existe formação de multicamadas e baseia-se nos seguintes pressupostos:

- As moléculas adsorvidas estão dispostas em diversas camadas na superfície do adsorventes e encontram-se fixas;
- Uma camada não tem que estar completa para dar início a formação de outra;
- Na mesma camada a entalpia de adsorção é igual para todas as moléculas;
- Todas as moléculas adsorvidas nas diversas camadas com excepção das adsorvidas na primeira camada têm a mesma energia de adsorção.

Cada molécula adsorvida na primeira camada é considerada como um “centro activo” para a segunda e subsequentes camadas que estão em contacto com a solução.

#### 1.4.1.4 Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich (Tipo III) é representada pela seguinte equação:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde  $K_F$  representa a capacidade de adsorção e  $1/n$  é o parâmetro da intensidade de Freundlich. A isotérmica de Freundlich pode ser derivada a partir da isotérmica de Langmuir, considerando os seguintes pressupostos:

- Os centros activos possuem afinidades diferentes para os adsorvatos
- A adsorção em cada centro activo dá-se de acordo com o modelo de Langmuir.

Para  $n = 1$ , a isotérmica torna-se linear, todos os centros activos do adsorvente têm igual afinidade como o soluto.

Para  $n > 1$ , a afinidade dos centros activos diminui com o aumento da densidade de adsorção. Obtém-se os parâmetros de Freundlich com o ajuste dos à equação 7, a forma linearizada da equação 6.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{eq. 7})$$

#### 1.4.1.5 Cinética da adsorção

A velocidade de adsorção é influenciada por vários factores, tais como propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica, tamanho da partícula, etc.) propriedades dos compostos, concentração inicial, ligações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, etc. A velocidade de adsorção pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q_t)^n \quad (\text{eq. 8})$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  correspondem a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer instante respectivamente expressas em (mg/g),  $k$  corresponde a constante cinética, em que as unidades são dependentes do valor da ordem da reacção,  $n$ .

Em adsorção a cinética é normalmente expressa pelos modelos de 1ª ou 2ª ordem [10,12]. Por este motivo, estes vão ser os modelos abordados neste trabalho.

Após integração da equação 8, obtém-se a equação de Lagergren equação 9, baseada na capacidade do sólido, pela qual estimamos os valores de  $q_e$  e  $k$ .

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left( \frac{k_{pf} t}{2.303} \right) \quad (\text{eq. 9})$$

Nesta equação  $k_{pf}$  vem expresso em  $\text{min}^{-1}$ . Em muitos casos estudados, a equação de 1ª ordem não se ajusta em toda a gama do tempo da experiência, aplica-se normalmente nos primeiros 20-30 minutos do processo de adsorção.

Recentemente Ho e Mc Kay, mostraram que a maior parte dos sistemas de adsorção são adaptados ao modelo cinético de pseudo 2ª ordem, expresso mediante a seguinte equação (já integrada e linearizada) [31]:

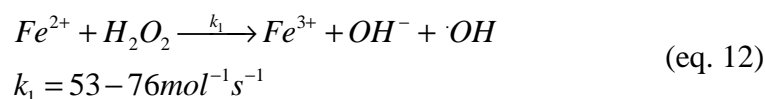
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ps} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{eq. 10})$$

Onde,  $k_{ps}$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). O valor de  $k_{ps}$  é determinado a partir do gráfico  $t/q_t$  vs  $t$ . A velocidade de adsorção inicial pode ser calculada através da equação 11.

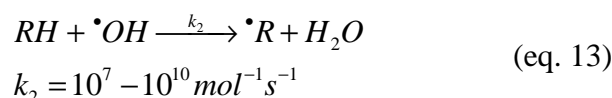
$$h = k_{ps} q_e^2 \quad (\text{eq. 11})$$

#### 1.4.2 Oxidação Química com o reagente de Fenton

A oxidação química com o reagente de Fenton tem início com a decomposição do peróxido de hidrogénio, na presença de um catalisador (o ião ferroso), dá-se mediante a seguinte equação:



É geralmente conduzida a um pH ácido (2-3), com o objectivo de prevenir a formação de sais por precipitação [22]. Os radicais hidroxilo formados degradam o composto orgânico, retirando um hidrogénio (equação 13) ou por adição do hidroxilo (equação 14).



Este método apresenta vantagens na medida em que o peróxido não sobrecarrega o sistema e é normalmente decomposto em substâncias inofensivas [22]. Para além do facto de que o equipamento associado a este ser de baixo custo, implementação e fácil de manusear. Por outro lado, este tipo de tratamento não possui uma acção prolongada, acabando ao mesmo tempo que o peróxido (em *batch*). Isto pode induzir à formação de intermediários que podem persistir no meio reaccional.

## 1.5 Contributo do trabalho

Este trabalho teve um contributo bastante positivo, na medida em que permitiu o contacto com algumas tecnologias úteis para a Engenharia Química.

Para o mundo científico não houve um grande acréscimo, dado que não houve tempo suficiente de trabalho para se efectuar grandes conclusões. A casca de amêndoa é um adsorvente promissor na remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dada sua alta eficiência e o seu baixo custo.

## 1.6 Organização da tese

Esta tese está organizada de acordo com as regras estabelecidas para as teses PDAAs, sendo:

- **Estado da arte**

Faz-se uma breve descrição dos estudos efectuados até agora, sobre o tema em estudo.

- **Parte Experimental**

Apresentação dos materiais, equipamentos e tecnologias utilizadas

- **Resultados/discussão**

Apresentação dos resultados relativos à:

- Caracterização do adsorvente.
- Ensaio de adsorção (cinética).
- Ensaio de adsorção (equilíbrio)
- Ensaio de Fenton.

- **Conclusões**

Apresentações das conclusões gerais do trabalho e propostas para prosseguimento do trabalho.

- **Avaliação do projecto**

Breve avaliação pessoal do projecto

## 2 Estado da Arte

Existem alguns estudos referidos na literatura, relacionados com o tema desta tese. Na Tabela 2:1 apresentam-se os trabalhos mais relevantes, publicados sobre os temas em estudo. Tanto quanto é do conhecimento dos responsáveis deste trabalho não foram publicados trabalhos sobre adsorção de PAHs, nomeadamente do BghiP e do BaP, em cascas de amêndoas, o que mereceu uma motivação acrescida para a elaboração deste projecto.

**Tabela 2:1** – Estado actual da arte sobre metodologias de remoção/degradação de poluentes orgânicos prioritários.

Compostos	Método utilizado/conclusões	Referências
BaP	<b>Adsorção em cascas de amêndoa.</b> Neste trabalho consegue-se remover 100 % do composto em solução aquosa, sendo a isotérmica linear a que melhor se ajusta aos resultados.	Pinto <i>et. al.</i> [19]
Pentaclorofenol (PCP)	<b>Adsorção em cascas de amêndoa.</b> A eficiência de remoção foi de aproximadamente 93%. Os dados das isotérmicas foram ajustados de acordo com o modelo de Freundlich. Quanto à dessorção, verificou-se que as cascas de amêndoas retêm o PCP, mostrando assim uma forte capacidade de adsorção.	Estevinho <i>et. al.</i> [9,10]
Níquel (II) Cádmio (II) Chumbo (II)	<b>Adsorção em cascas de amêndoa e avelãs.</b> Neste trabalho, obteve-se um tempo de equilíbrio de 120 min. A cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo 2ª ordem. Em relação ao equilíbrio este foi descrito pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A percentagem de remoção obtida foi próximas dos 80%.	Yasemin Bulut e Zeki Tez [12]
PAHs	<b>Adsorção de PAHs em carvão activado.</b> A adsorção de PAHs em carvão activado é mais forte do que nos solos, sedimentos e matéria orgânica suspensa e comparável ou superior a adsorção de outros compostos hidrofóbicos em carvão activado. Para o equilíbrio o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Langmuir.	Waiters <i>et. al.</i> [32]
PAHs	<b>Adsorção de PAHs em carvão activado.</b> A baixa solubilidade dos PAHs nos solventes polares aumenta a capacidade de adsorção, por causa da pouca afinidade dos PAHs aos compostos polares. Foram testadas modelos teóricos, sendo as isotérmicas de Langmuir e Freundlich, as que melhor se aplicaram, com bons coeficientes de correlação.	Dowaidar <i>et. al.</i> [29]

Direct red 80dye (DR80 dye)	<b>Adsorção em cascas de amêndoa de DR 80 dye.</b> Neste trabalho atingiu-se 97% de remoção em solução aquosa, após uma hora de contacto em <i>batch</i> . Foi estudado o efeito do tipo de cascas (mistura, interna e externa), Para a mistura, o modelo que melhor se ajustou foi de Langmuir, para os outros dois tipos ajustaram-se o de Langmuir e o modelo BET. O modelo cinético obtido foi o de 2ª ordem.	Aderjani <i>et. al.</i> [28]
PAHs	<b>Adsorção em peneiros moleculares mesoporosos.</b> Três diferentes tipos de peneiros moleculares do tipo MCM-41 (um de silício puro e dois alumínio dopado com Si/Al razão molar de 10 e 30) foram avaliados na adsorção de PAHs a partir de uma solução orgânica). O modelo Langmuir correlaciona bem os dados de equilíbrio, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção diminui da ordem seguinte: Al-MCM-41 (10)> Al-MCM-41 (30)> MCM-41. Para todas as amostras de PAHs a capacidade de adsorção aumenta com o número de anéis aromáticos. Os resultados indicaram que existem interações electrostáticas entre os electrões p dos anéis aromáticos, com os centros ácidos dos mesoporos.	Araújo <i>et. al.</i> [30]
PAHs	<b>Oxidação de Fenton de solos contaminados.</b> Observaram que de um modo geral os PAHs com peso molecular mais baixos são degradados mais rapidamente e com uma maior extensão. O antraceno, Bap e o pireno são mais susceptíveis a degradação do que outros com estruturas idênticas, isto poderá ser devido a tendência destes compostos a reagirem como o radical hidroxilo.	Jonsson <i>et al</i> [17]
Benzo a pireno Benzo[b] fluoranteno Fluoranteno	<b>Oxidação de Fenton.</b> Neste trabalho conseguiu-se remover em altas percentagens o BaP e o fluoranteno, enquanto que o BbF manteve-se sem degradar. Verificou – se também que o BaP degrada muito mais rápido do que os outros dois compostos, provavelmente devido a sua estrutura aromática. Verificou-se ainda que existe competição quando se degradam os compostos ao mesmo tempo.	Flortron <i>et. al.</i> [25]

## 3 Parte Experimental

### 3.1 Materiais e Regentes

#### 3.1.1 Casca de amêndoa

As cascas de amêndoa foram provenientes da empresa “Fornos de Sta Catarina” de fonte de Bispo – Tavira, região do Algarve.

Moeu-se a casca num moinho de bolas e seguidamente num moinho Retsch – ZM 100, apresentado na Figura 3:1, de modo a se obter partículas com o menor diâmetro possível.



**Figura 3:1** – Moinho de Retsch ZM-100

De seguida, as cascas foram separadas de acordo com a sua granulometria em peneiros Endecotts Test Sieves – SW.19 (London, England) Mesh No 50 (297  $\mu\text{m}$ ).

Antes de qualquer utilização, as cascas foram secas numa estufa a 50 °C, por mais de 24 horas.

##### 3.1.1.1 Caracterização da casca de amêndoa

Com o objectivo de melhor compreender o processo de adsorção nas cascas de amêndoa, efectuou-se a caracterização física e química da mesma. Determinou-se a massa volúmica real, através da piconometria de hélio (Figura 3:2); a massa volúmica aparente, a área superficial o volume e o diâmetro médio dos poros por porosimetria de mercúrio (Figura 3:3).



**Figura 3:2** – Piconómetro de Hélio



**Figura 3:3** – Porosímetro de Mercúrio



**Figura 3:4** - Coulter – LS Partilce Analyzer.



**Figura 3:5** –Espectrómetro de Infravermelho

A distribuição granulométrica das partículas foi determinada com Coulter – LS Particle Analyzer (Miami, Usa), apresentado na Figura 3:4.

A determinação dos principais grupos funcionais foi obtida a partir do espectrómetro de Infravermelho com FTIR da Bomem – MB Series, Arid-Zone™ (Québec, Canada), apresentado na Figura 3:5.

### 3.1.2 Reagentes

Neste trabalho utilizaram-se os reagentes apresentados na Tabela seguinte.

**Tabela 3:1** – Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Fornecedor	Concentração	Grau de pureza (%)
Benzo(a)pireno	Supelco	1006 mg/L	99
Benzo(ghi)perileno	Supelco	217.18	99.5
Etanol	Panreac	-	99.9
Acetonitrilo	VWR	0.786 kg/L	99.9
Água ultra pura	Easy pure RF	-	-
Peróxido de hidrogénio	Merck	338 g/L	30
Sulfato de sódio heptahidratado	Merck	-	99.5

### 3.1.3 Equipamento (HPLC/FL)

Para avaliar a eficiência do método de remoção dos PAHs, houve necessidade de desenvolver um método de análise.

O método escolhido foi a cromatografia líquida de alta pressão com detector de fluorescência (HPLC/FL) apresentado na Figura 3:6.



**Figura 3:6** - HPLC Utilizado na quantificação dos PAHs.

O HPLC-FL utilizado possui as características apresentadas na tabela seguinte.

**Tabela 3:2** – Características relativas ao HPLC/FL.

<b>Marca</b>	ELITE LaChrom
<b>Detector</b>	VWR Hitachi, FL detector L-2480
<b>Injector</b>	VWR Hitachi Autosampler L-2200
<b>Bomba</b>	VWR Hitachi pump 1-2/30
<b>Coluna</b>	Lichrolard 250-4, HPLC Cartridge, Puroshper Star RP-182 (5 $\mu\text{m}$ ). Fase reversa C18 – RP.

### 3.2 Estudo da linearidade da resposta do detector

Para construir da recta de calibração foi necessário preparar algumas soluções; a solução mãe, que foi preparada a partir de uma solução de referência com concentração conhecida. Para tal evaporou-se o solvente, de seguida retomou-se em etanol, a partir destas preparou-se os padrões em água.

**Tabela 3:3** – Concentrações das soluções mães obtidas.

<b>Composto</b>	<b><math>C_{SM1}(\text{mg/L})</math></b>	<b><math>C_{SM2}(\text{mg/L})</math></b>
<b>BaP</b>	$1.00 \pm 0.03$	$20.00 \pm 0.03$
<b>BghiP</b>	$4.356 \pm 0.007$	$104.5 \pm 0.2$

Na Tabela 3:4 encontram-se os valores de concentração obtidos e os volumes de solução mãe a pipetar para cada um dos padrões. Com o objectivo de se preparar padrões com gamas de concentrações mais baixas houve necessidade de preparar uma segunda solução mãe, para cada um dos compostos.

Os volumes das soluções mãe foram rigorosamente medidos com o auxílio de micro-pipetas.

**Tabela 3:4** – Preparação dos padrões a usar na recta de calibração.

Padrão	V <sub>Balão</sub> (mL)	V <sub>SM2BaP</sub> ( $\mu$ L)	V <sub>SM2BghiP</sub> ( $\mu$ L)	[BaP] ( $\mu$ g/L)	[BghiP] ( $\mu$ g/L)
1	10	50	100	0.1	1.05
2	10	100	200	0.2	2.09
3	10	250	500	0.5	5.23
4	50	2500	5000	1.0	10.45
5	10	750	1500	1.5	15.68
6	10	1250	2000	2.5	20.91
7	10	2500	2500	5.0	26.14

### 3.3 Ensaio de Adsorção em “Batch” .

#### 3.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio

Com o objectivo de determinar o tempo de equilíbrio, granulometria óptima, a quantidade óptima de adsorvente dos dois compostos em estudo e a cinética da adsorção, procederam-se ensaios em *batch*. O procedimento foi o seguinte:

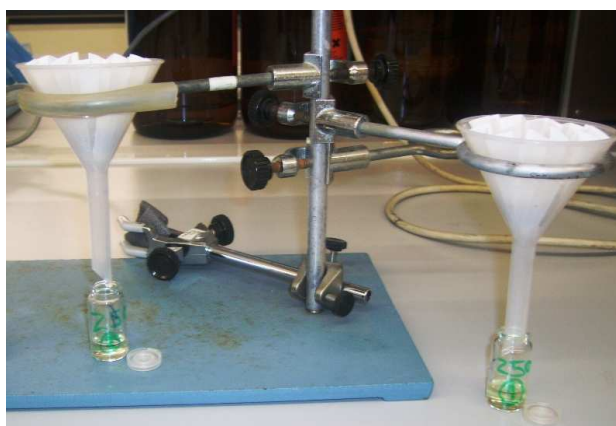
Colocou-se a 100 mg de casca em matrizes de 50 mL com 10 mL de solução de 150  $\mu$ g/L de BghiP. Posteriormente estes matrizes foram colocados numa incubadora orbital (Figura 3:7) à uma temperatura de 30 °C e com uma agitação constante de 200 rpm. Estes parâmetros, a concentração e volume da solução de BghiP inicial mantiveram-se constantes para todas as experiências. Na Tabela 3:5, estão apresentadas as condições de cada ensaio realizado.

**Figura 3:7** – Orbital incubadora.

**Tabela 3:5** – Condições operatórias para os ensaios em *batch*.

Ensaio	[BghiP] $\mu\text{g/L}$	$m_{\text{casca}}(\text{g})$	$D_{\text{casca}}(\mu\text{m})$
1	150	0.10	121.3
2	150	0.05	121.3
3	150	0.10	297.0

Retiraram-se as amostras em duplicado da incubadora nos tempos 15, 30, 45, 60 min e 2, 4, 8, 24, 48 e 72 horas. Posteriormente, as cascas foram filtradas por gravidade, com o auxílio de um papel de filtro Achefreie Rundfilter (diâmetro = 125 mm), retirando deste modo as cascas da solução (Figura 3:8). As soluções filtradas foram guardadas no frigorífico a uma temperatura de 5 °C, até serem analisadas.

**Figura 3:8** – Filtração das amostras.

### 3.3.2 Realização da isotérmica de adsorção/dessorção

Para se estudar o equilíbrio de adsorção, utilizou-se soluções de BghiP de 150, 500 e 1000  $\mu\text{g/L}$ , como o objectivo de testar diferentes concentrações iniciais. A quantidade de casca de amêndoa variou entre 10 e 1000 mg. As cascas utilizadas possuíam um diâmetro médio de 121.3  $\mu\text{m}$ . As condições que se mantiveram constantes para todos os ensaios realizados estão apresentadas na tabela seguinte.

**Tabela 3:6** – Condições de adsorção para todos os ensaios.

---

<b>t (hr)</b>	<b>Rotação (rpm)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>V<sub>sol.</sub> (mL)</b>
24	200	30	10

---

Colocaram-se diferentes massas de cascas em duplicado em matrizes que ficaram numa orbital incubadora durante o tempo determinado (24 hr).

Depois de retiradas as amostras da incubadora estas foram filtradas, deixou-se secar bem as cascas e de seguida, colocou-se as cascas em matrizes com 10 mL de água destilada, procedendo-se da mesmo modo que se fez para a adsorção, como o objectivo de fazer o estudo da dessorção.

### 3.3.3 Brancos

Durante a realização dos ensaios de adsorção foram realizados três brancos:

- Branco 1 – Continha a solução inicial do PAH em estudo, que se fez passar pelo filtro, com o objectivo de testar a capacidade de adsorção do filtro;
- Branco 2 – Continha água, que se fez passar pelo filtro no instante zero;
- Branco 3 – Continha 10 mL de água ultra pura e 100 mg de cascas, esteve na incubadora 24 horas.

## 3.4 Oxidação Química com o Reagente de Fenton

A realização da oxidação de Fenton seguiu a seguinte metodologia:

- Colocou-se a solução de PAH em estudo num gobelé e acertou-se o pH e colocou-se num reactor ligado a um banho, com agitação (Figura 3:9);
- Adicionou-se o sulfato de ferro e deixou-se dissolver, controlando sempre a temperatura;
- De seguida adicionou-se o peróxido de hidrogénio e a partir daqui, começou-se a amostragem, feita durante 90 minutos de 15 em 15 mim.

O sistema esteve coberto com papel de alumínio de modo a evitar a fotodegradação do composto.



**Figura 3:9** – Equipamento utilizado na oxidação com o reagente de Fenton

### 3.5 Regras de Segurança

O manuseamento de PAHs e suas soluções deve atender a uma série de procedimentos de segurança pessoal e ambiental dado que são compostos altamente perigosos. As soluções mais concentradas foram preparadas em *hotte*, com extracção forçada de ar e utilização de luvas de protecção individual.

O material que entrou em contacto com os PAHs foi lavado, com acetona e água destilada, seguidamente foi encaminhado para uma estufa, para secagem a 50 °C.

Os resíduos resultantes dos ensaios, PAHs, foram recolhidos em frascos devidamente rotulados, para encaminhamento adequado. Os resíduos de casca com PAHs foram recolhidos, devidamente selados, para posterior tratamento. Os resíduos de acetonitrilo foram recolhidos em frascos devidamente rotulados, para posterior destilação fraccionada.

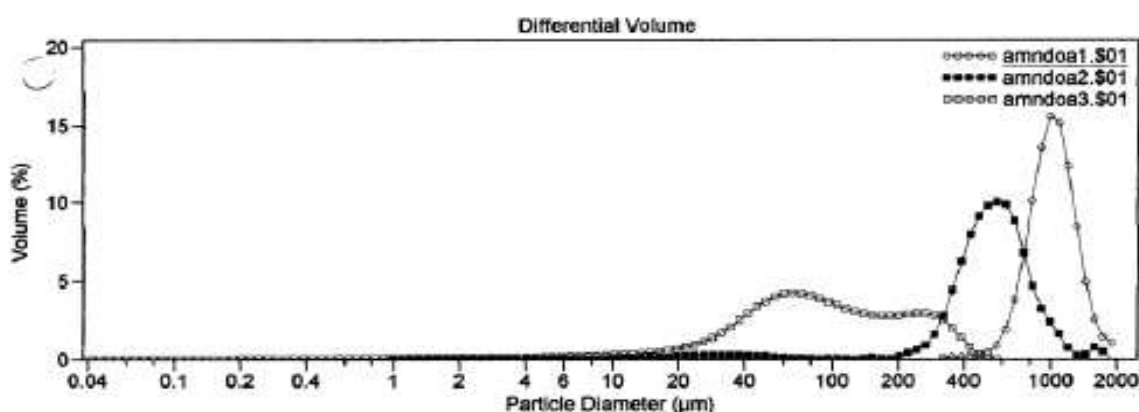
## 4 Resultados / Discussão

### 4.1 Caracterização das cascas de amêndoa

O principal objectivo deste trabalho foi estudar a capacidade da casca de amêndoa em adsorver os PAHs, nomeadamente o BaP e o BghiP. Com este intuito fez-se a caracterização físico-química da casca, de modo a perceber que tipo de interações podem ocorrer entre o PAH e a superfície da casca de amêndoa, entre outras propriedades

#### 4.1.1 Granulometria

A granulometria das partículas de casca foi determinada com o Coulter – LS Particle Size Analyzer. Foram feitos ensaios com três cascas (amêndoa 1, amêndoa 2 e amêndoa 3).



**Figura 4:1** – Distribuição do tamanho das partículas nas cascas de amêndoa.

Verificou-se que a casca amêndoa 1 tem um diâmetro de 121.3  $\mu\text{m}$ , possuindo uma distribuição homogênea dos tamanhos dos poros. Devido aos resultados obtidos, foi esta que foi escolhida para a realização dos ensaios de adsorção.

#### 4.1.2 Porosidade

Os resultados obtidos com base na piconometria de hélio e no picosímetro de mercúrio encontram-se sintetizadas na Tabela 4:1.

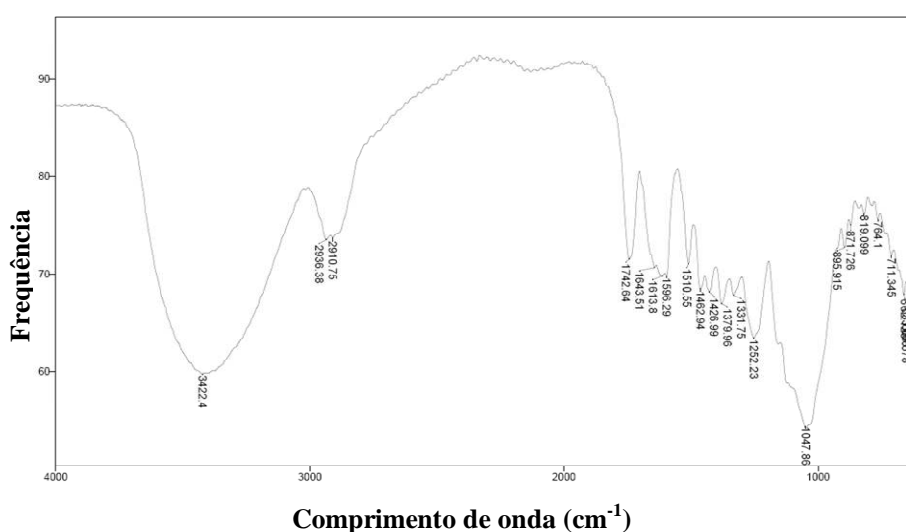
**Tabela 4:1** – Propriedades físicas da casca de amêndoa utilizada.

Propriedades	Valor
Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )	1.4400
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1.0876
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	12.3675
Porosidade total interparticular (%)	8.5358
Porosidade total intraparticular (%)	15.0325
Porosidade total (%)	23.5683
Gama de diâmetro de poros (µm)	10.4044 – 0.0036
Diâmetro do poro (µm)	$7.0420 \times 10^{-2}$

Com base na classificação de poros feita por Metcalf e Eddy, os valores obtidos para a gama de porosidade, permitem classificar os poros em macroporos (> 25 nm) e mesoporos entre 1 – 25 nm [35].

#### 4.1.3 Composição química

A caracterização química da superfície das cascas foi efectuada por FTIR. Analisou-se uma amostra de cascas que foi previamente misturada com KBr (98%), sendo a concentração de cascas de 2% na amostra. O espectro foi feito nas seguintes condições: 21 scans/min., resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e foi expresso em transmitâncias, numa gama compreendida 4000-4500 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 4:2** - Espectro de FTIR obtido para a casca de amêndoa.

Da análise da Figura 4:2 verificou-se a presença de bandas características de grupos funcionais como:

- O-H ( $3422.4\text{ cm}^{-1}$ ; vibração de distensão);
- C-H aromáticos e alifáticos ( $2936\text{ cm}^{-1}$ ; vibração de distensão);
- C=O ( $1742.64$  vibração de distensão);
- C=C aromáticos ( $1600$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ ; vibração de distensão);
- C-H ( $1466$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$ ; vibração de flexão);
- C-O ( $1047.66\text{ cm}^{-1}$ ; vibração de distensão).

A presença de hemi-celuloses e de celulose nas cascas é provavelmente responsável pelo aparecimento destas ligações. É referido na literatura que estes constituintes e a lenhina são os principais constituintes das cascas de amêndoa e que a composição das cascas de amêndoa (% massa) era: 28.9% de hemi-celulose, 50.7% de celulose e 20.4% de lenhina. A percentagem em massa para o carbono fixo em média era de 22.7%, para a matéria volátil de 74% e para a matéria extraível (álcool/Benzeno (1/1, v/v)) de 2.5% [18].

A presença de ligações C=C na superfície das cascas de amêndoa podem induzir as moléculas do adsorvente a estabelecer interações hidrofóbicas com o anel aromático dos PAHs.

## 4.2 Identificação dos PAHs

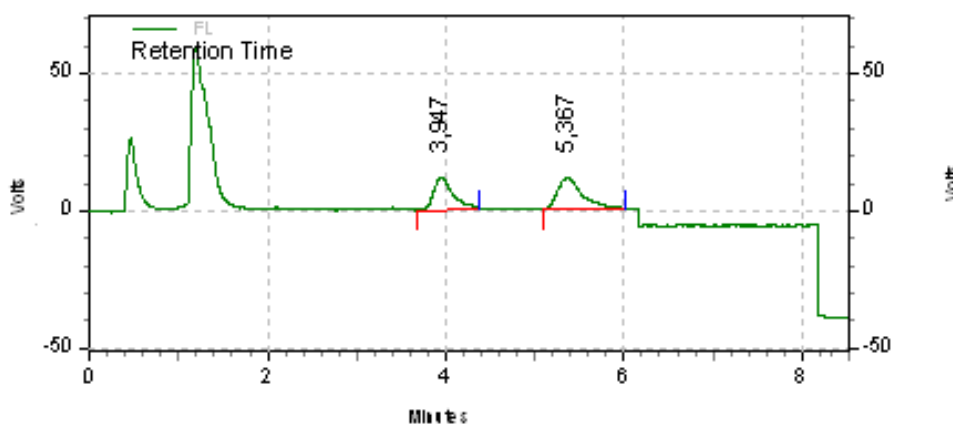
Em HPLC/FL cada um dos compostos em estudo possui um tempo de retenção característico, o que permite a sua fácil identificação.

Após várias tentativas de diferentes composições de eluente e comprimentos de onda de excitação e emissão, o método que apresentou um melhor compromisso separação/tempo da corrida está apresentado na tabela 4:2. Nos tempos 0 aos 8 minutos a corrida foi isocrática (100% de acetonitrilo), com um caudal de  $1.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Com este método consegue-se encurtar bastante a corrida, para além do facto de se poder recuperar o acetonitrilo através de destilação fraccionada.

**Tabela 4:2** – Valores de comprimento de onda de emissão e excitação utilizados na análise por HPLC/FL.

Tempo (min)	$\lambda_{Exc}(nm)$	$\lambda_{Em}(nm)$
0	297	405
6	297	405
6.1	298	408
8.0	298	408

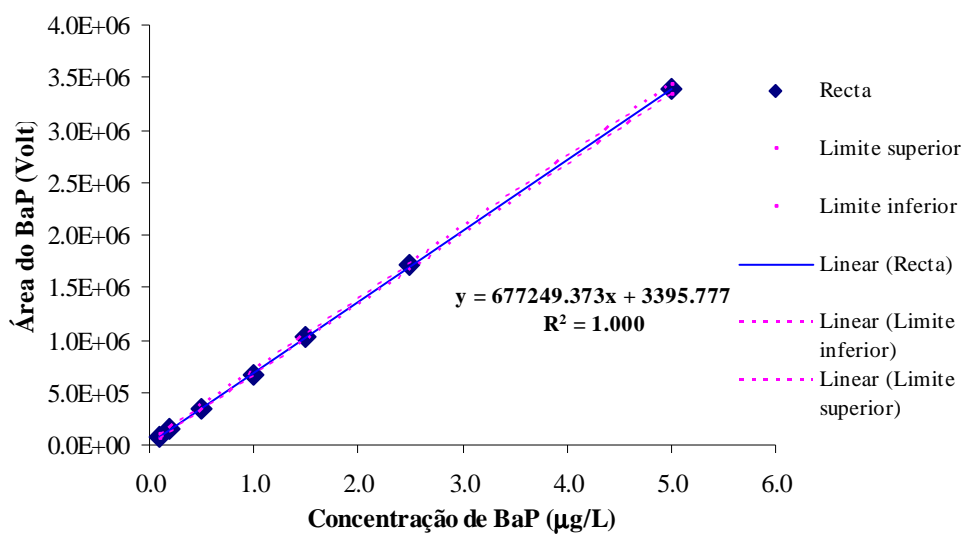
Com o método estabelecido obteve-se o cromatograma apresentado na figura seguinte.



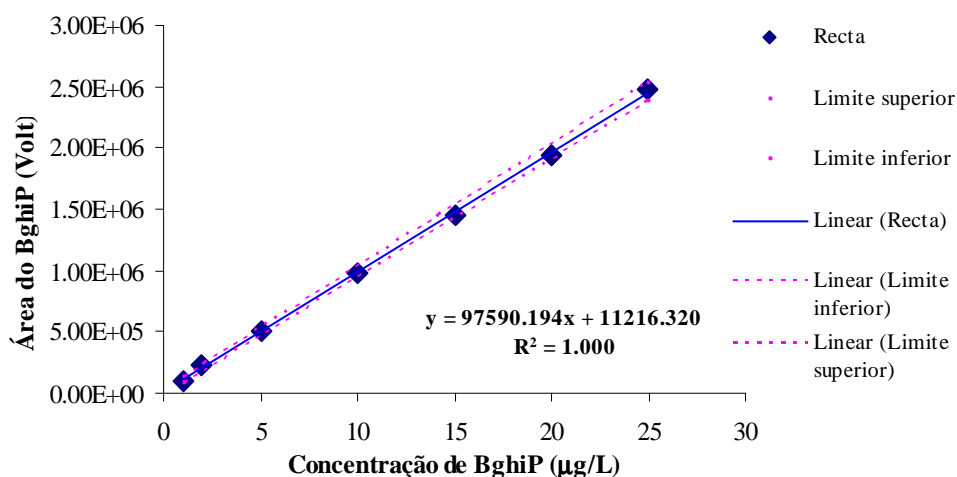
**Figura 4:3** – Cromatograma do padrão 4 constituído por: [B(ghi)P] = 10.45 $\mu$ g/L, com  $t_r$  = 5.4min e [BaP] = 1.05  $\mu$ g/L com  $t_r$  = 3.9 min.

### 4.3 Validação do método analítico

A partir de cada cromatograma obtido conseguiu-se obter a área de cada pico, este valor e o seu respectivo coeficiente de variação estão apresentados na tabela B:1. Para a obtenção da curva, representou-se graficamente a área média de cada pico em função da sua concentração. Estas encontram-se representadas nas figuras seguintes.



**Figura 4:4** – Representação gráfica da área em função da concentração e respectivo ajuste linear para o BaP.



**Figura 4:5** – Representação gráfica da área em função da concentração e respectivo ajuste linear para o BghiP.

Para a validação do método é necessário que se verifiquem as seguintes condições:

- ✓  $s_a/a < 5\%$
- ✓  $b-s_b < 0 < b+s_b$
- ✓  $R^2 > 0.995$

Os resultados do ajuste linear encontram-se na Tabela 4:3.

**Tabela 4:3** – Resultados do ajuste linear para o BaP, B(ghi)P.

<b>Parâmetros</b>	<b>BaP</b>	<b>BghiP</b>
<b>a</b> ± <b>s<sub>a</sub></b>	$6.77 \times 10^5 \pm 3.23 \times 10^3$	$9.33 \times 10^4 \pm 8.47 \times 10^2$
<b>b</b> ± <b>s<sub>b</sub></b>	$3.40 \times 10^3 \pm 7.21 \times 10^3$	$1.12 \times 10^4 \pm 1.24 \times 10^4$
<b>s<sub>x/y</sub></b>	13749.87	20019.88
<b>ICa</b>	8300.73	2277.27
<b>ICb</b>	18507.89	31974.55
<b>LD (µg/L)</b>	0.03	0.40
<b>s<sub>a</sub>/a (%)</b>	0.48	0.91

Através da análise da tabela 4:3, verificou-se que as condições necessárias para a validação do método analítico são satisfeitas. O coeficiente de variação é inferior a 5% para os dois compostos e o coeficiente de correlação foi maior do que 0.995 e ainda  $b \pm s_b$  contém a origem, garantindo que para a concentração nula a resposta é nula.

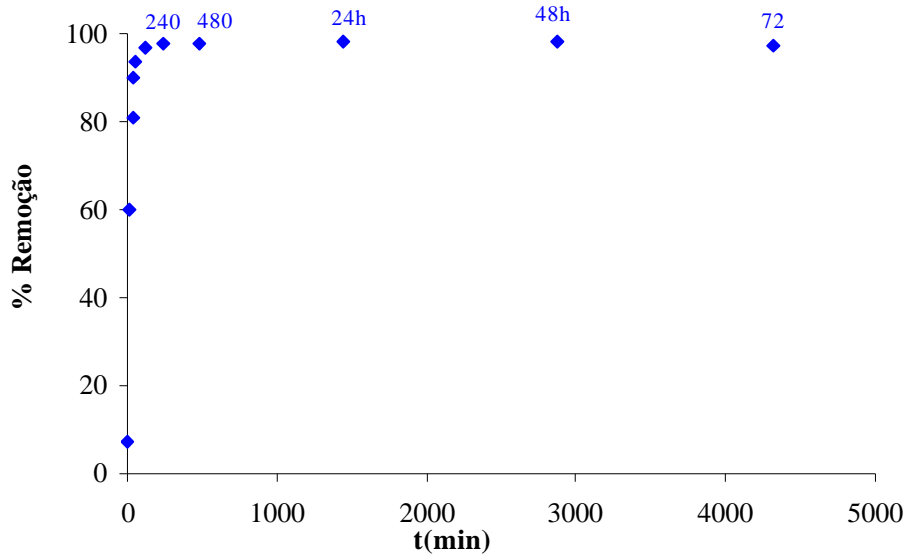
O limite de detecção (LD) obtido para o BaP e BghiP foi de 0.03 e 0.40 µg/L, respectivamente. Para o BaP o LD encontra-se abaixo do limite legal europeu (0.05 µg/L), o mesmo não aconteceu para o BghiP.

Deste modo, o método analítico mostra-se eficaz para a quantificação dos PAHs em estudo.

## 4.4 Ensaios de Adsorção *batch*

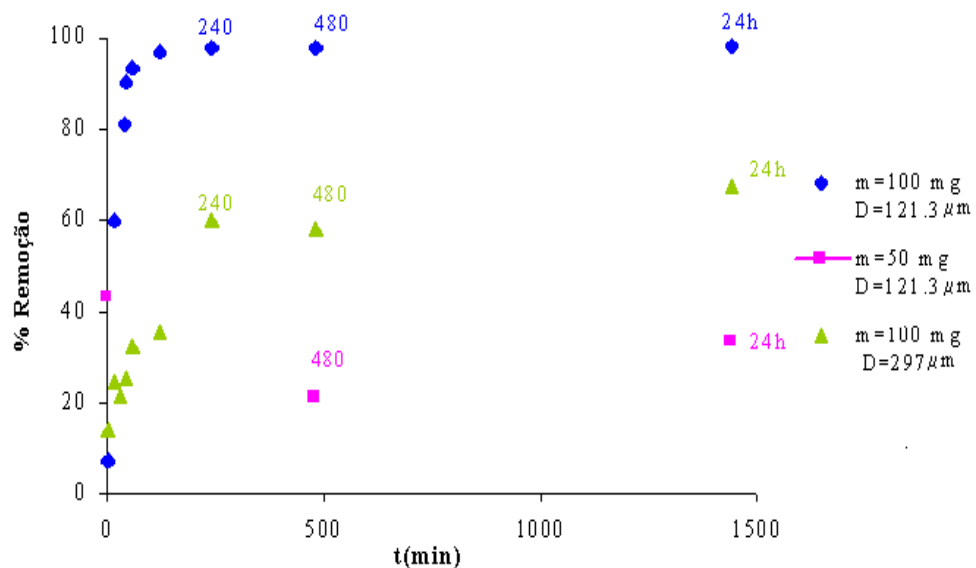
### 4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio e cinética da adsorção.

As amostras recolhidas foram submetidas a análise no HPLC-FL, utilizando o método validado na secção 4.3. Com os resultados obtidos foi possível elaborar as curvas das figuras seguintes. As concentrações do soluto em equilíbrio na fase fluida e do soluto na fase sólida foram calculadas de acordo com as equações A3 e A4.



**Figura 4:6** – Representação da remoção do BghiP em função do tempo,  $m_{\text{Casca}}=100$  mg,  $C_{\text{BghiP}}=150$   $\mu\text{g/L}$ .

Verifica-se em ambas as figuras que aos 480 minutos o equilíbrio já tinha sido atingido. Passou-se a fazer os restantes ensaios com uma duração máxima de 24 horas (tempo de equilíbrio).



**Figura 4:7** – Representação da remoção do BghiP em função do tempo, para massa e diâmetro diferente de adsorvente .

Através da análise das figuras anteriores verificou-se que a casca de amêndoa remove de um modo eficaz o BghiP presente em solução. No entanto, constatou-se que a melhor remoção ocorre na casca de menor diâmetro e com quantidade de 100 mg. Foi possível observar que a remoção de BghiP aumenta com a diminuição do diâmetro: as eficiências foram de 98.4% para as partículas de menor diâmetro e de 67.3%, para as de diâmetro maior. Sabe-se que, as

partículas mais pequenas estão associadas a áreas superficiais maiores, portanto verificou-se que a área superficial do adsorvente foi um factor determinante para a adsorção.

O processo de adsorção tem uma fase inicial muito rápida, verificou-se que a velocidade de adsorção inicial, também diminui com o aumento da granulometria o que pode ser explicado devido ao facto de: à menor área superficial está associado um menor número de centros activos e conseqüente uma maior competição entre as moléculas, o que se reflecte na diminuição da velocidade total do processo.

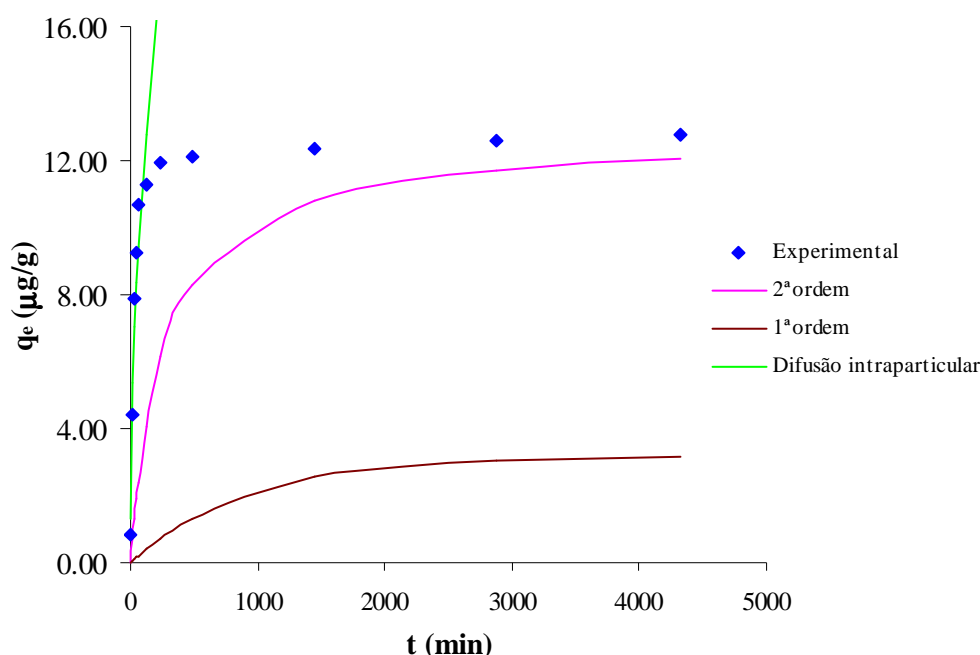
Pinto *et. al.* estudaram a cinética de adsorção do BaP e obteve um tempo de equilíbrio de 4 horas [19]. Neste trabalho, optou-se por realizar ensaios de 24 horas para o BaP.

Fez-se um ajuste dos dados às equações dos modelos cinéticos apresentados na introdução e obteve-se os resultados apresentados na tabela 4:4. A comparação dos dados experimentais com os diferentes modelos está apresentada na figura 4:8. Verificou-se que, os dados ajustam-se melhor ao modelo cinético de pseudo 2ª ordem, para os dois tamanhos estudados. O que leva a supor que as interacções envolvidas entre o soluto e a superfície do adsorvente para além de serem hidrofóbicas, envolvem interacções químicas.

Alguns autores (Arbejan *et. al.* e Bulut *et. al.*) estudaram a adsorção em cascas de amêndoa de outros compostos (metais) e também obtiveram um modelo de 2ª ordem para descrever o processo cinético. Brás *et. al.* obtiveram de igual modo o modelo de 2ª ordem para adsorção do clorofenol nas cascas do pinheiro, entre outros.

**Tabela 4:4** – Dados cinéticos e respectivos coeficientes de correlação.

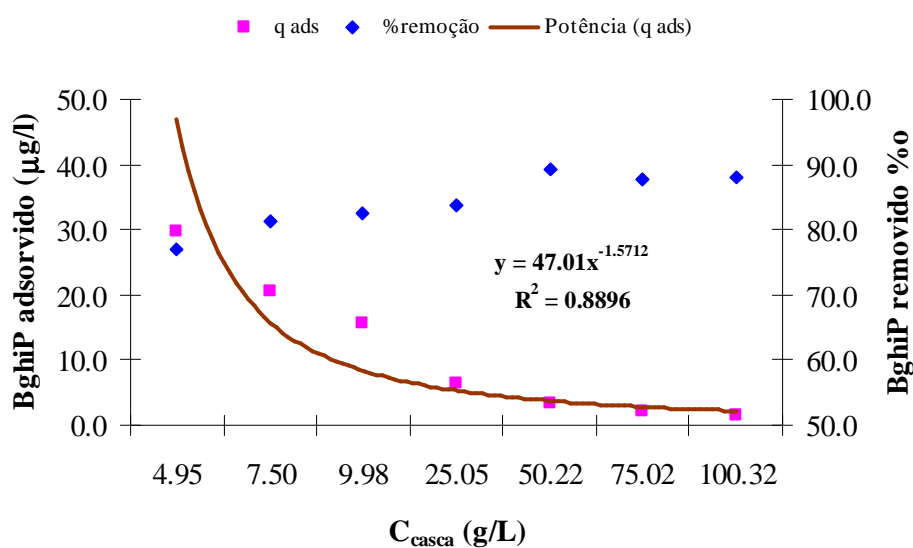
$D_{\text{Casca}} (\mu\text{m})$	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
	$k_{\text{pf}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$R^2$	$k_{\text{ps}}$ ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$R^2$
297	$3.92 \times 10^{-3} \pm 1.04 \times 10^{-3}$	$12.92 \pm 2.25$	0.773	$2.66 \times 10^{-4} \pm 6.77 \times 10^{-5}$	$19.53 \pm 0.59$	0.994
121	$1.10 \times 10^{-3} \pm 3.06 \times 10^{-4}$	$3.20 \pm 1.00$	0.618	$3.84 \times 10^{-3} \pm 1.18 \times 10^{-3}$	$12.79 \pm 0.05$	1.000



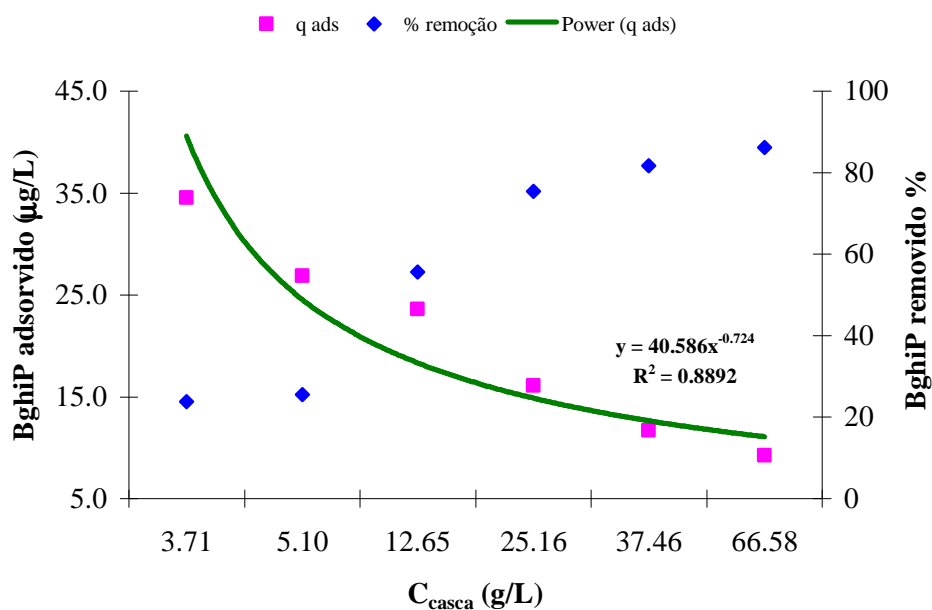
**Figura 4:8** – Quantidade de BghiP adsorvida em função do tempo, experimental ( $m_{\text{Casca}}=100$  mg e  $D_{\text{Casca}}=121.3$   $\mu\text{m}$ ) e calculadas através dos modelos cinéticos.

#### 4.4.2 Isotérmica de adsorção/dessorção (BghiP)

Determinado o tempo de equilíbrio (24 horas) e o tipo de cinética, procedeu-se aos ensaios de adsorção com o objectivo de se obter o modelo que melhor descreve a adsorção. Procedeu-se de acordo com o procedimento descrito na secção 3.3.2. Obtiveram-se os resultados apresentados nas figuras seguintes.



**Figura 4:9** – Remoção e quantidade de BghiP adsorvida em função da concentração de casca, para uma concentração inicial de 150  $\mu\text{g/L}$ .



**Figura 4:10** – Remoção e quantidade de BghiP adsorvida em função da concentração de casca, para uma concentração inicial de 1000  $\mu\text{g/L}$ .

Verificou-se em ambas as figuras, que a remoção do BghiP aumenta com a quantidade de casca em solução, enquanto que a quantidade do PAH adsorvida diminui, permitindo obter um ajuste com um bom coeficiente de correlação.

Fez-se o ajuste dos dados experimentais aos modelos de equilíbrio abordados na introdução, As isotérmicas obtidas encontram-se apresentadas no anexo F. Através dos dados obtidos das respectivas isotérmicas, apresentados na tabela 4:5, verificou-se que, para uma concentração inicial de 1000  $\mu\text{g/L}$ , os dados são melhores ajustados pelo modelo de Langmuir cujo  $q_s = 67.57$   $\mu\text{g/g}$ . Enquanto que para 150  $\mu\text{g/L}$ , a isotérmica que melhor descreve os dados de equilíbrio é a isotérmica de linear, com um coeficiente de partição de 1.249, tal como foi dito na introdução, o modelo linear é aplicável a baixas concentrações. Estes resultados não são conclusivos, visto que faltou fazer algumas diluições relativamente aos dados de 150  $\mu\text{g/L}$ .

**Tabela 4:5** – Parâmetros obtidos para as isotérmicas.

PAH	Linear			Freundlich			Langmuir		
	C ( $\mu\text{g/L}$ )	Kd (L/g)	R <sup>2</sup>	KF ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L/g}$ )	n	R <sup>2</sup>	qs ( $\mu\text{g/g}$ )	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
BghiP	Ads.	0.031 ±		0.32 ±	1.13 ±		67.57 ±	0.0011 ±	
	1000	0.005	0.919	0.13	0.11	0.963	13.45	0.0002	0.988
	Dess.	-0.84 ±		110.92 ±	-0.48 ±		-0.016 ±	1.0 ±	
	150	0.04	0.566	171.10	0.14	0.758	-0.003	0.3	0.811
		1.24 ±		1.50×10 <sup>-5</sup> ±	0.26 ±		-2.27 ±	-0.02 ±	
	150	0.16	0.922	3.40×10 <sup>-5</sup>	0.04	0.869	-1.11	-0.01	0.675

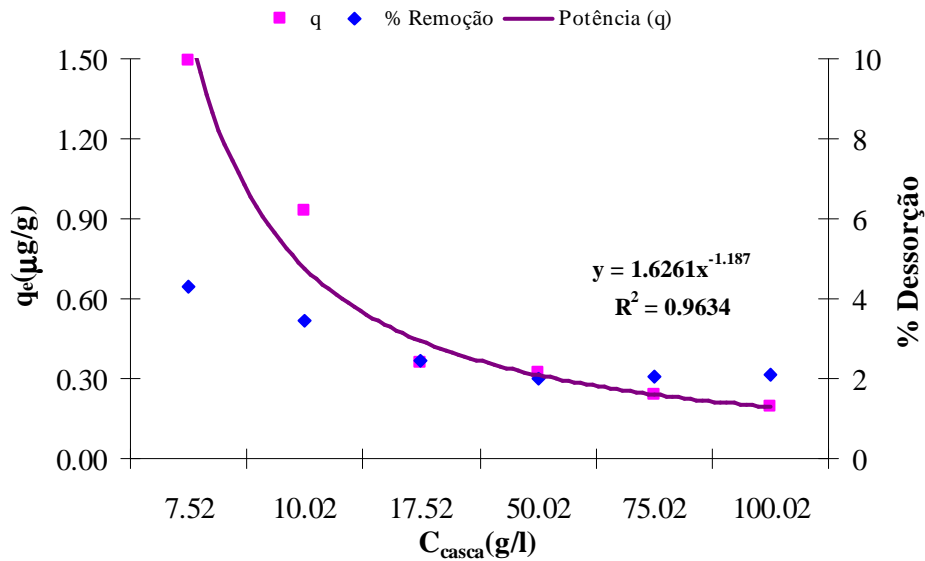
Dowaidair *et. al.*, estudaram a adsorção de PAHs em carvões activados, obtendo os modelo de Langmuir e Freundlich os melhores modelos para representar a adsorção, apesar de terem estudado outros compostos e em solução não aquosa, pode-se comparar com o solvente polar e em termos de solubilidade, o antraceno é o que mais se equipara ao BghiP em termos de solubilidade, tendo o valor de  $2.6 \times 10^{-5}$ , conseguiram-se obter um valor de 197.72  $\mu\text{g/g}$  para a quantidade máxima adsorvida [29].

Comparando a quantidade adsorvida, com a obtida neste trabalho, tendo em conta os altos valores de remoção, o método utilizado neste trabalho apresenta vantagens, na medida em que não foi necessário fazer qualquer tratamento prévio a casca.

Araújo *et. al.*, estudaram a adsorção de PAHs em peneiros moleculares mesoporosos, obtiveram bons resultados, a capacidade de adsorção aumentou com o número de anéis aromáticos. A isotérmica que melhor se adaptou os resultados foi a de Langmuir, sugerindo formação de uma monocamada [28]. No entanto esta técnica apresenta desvantagens em relação as cascas de amêndoas, relativamente aos custos do adsorvente.

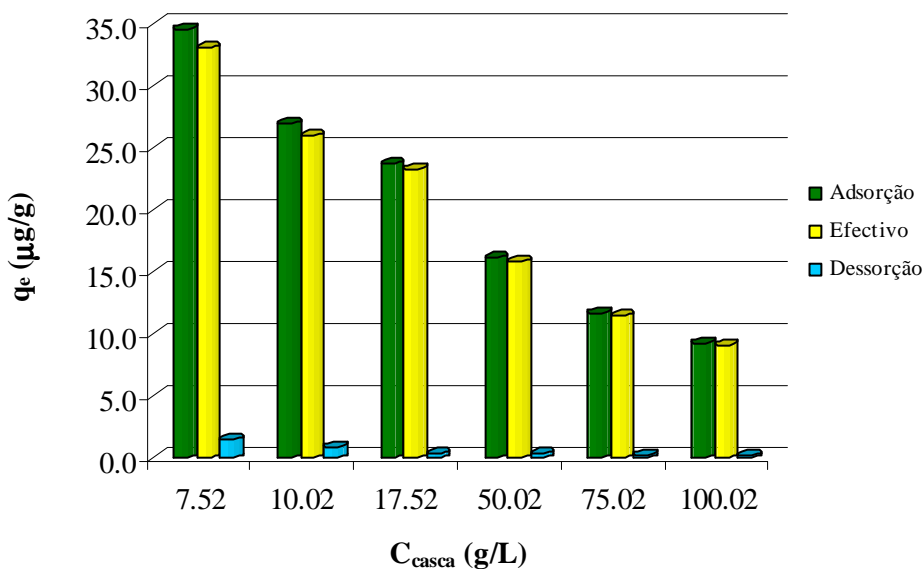
Walters *et. al.*, estudaram a adsorção de PAHs em carvão activado, obtiveram como melhor modelo para a adsorção o modelo de Langmuir, sugerindo deste modo, como foi visto neste trabalho, que o melhor modelo para a adsorção de PAHs parece ser o de Langmuir [32].

Quanto à dessorção, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado. Verifica-se pela análise da figura 4:11 que a medida que aumenta a concentração da casca, a quantidade dessorvida diminuiu. A percentagem de dessorção foi muito baixa (máximo de 5%), indicando deste modo que pode existir uma ligação irreversível entre o BghiP e a superfície das cascas, que pode ser uma interacção química



**Figura 4:11** – Remoção e quantidade de BghiP em função da adsorvida concentração da casca, para uma concentração inicial de 1000  $\mu\text{g/L}$ .

Fez-se uma comparação da adsorção com a dessorção e a respectiva adsorção efectiva, representada na Figura 4:12. Constatou-se que o  $q_e$  adsorvido é bastante próximo do  $q_e$  efectivo, mostrando deste modo que a casca de amêndoa retêm bem o BghiP mesmo após a dessorção. Verificou-se portanto, que a casca de amêndoa possui um forte poder adsorvente.

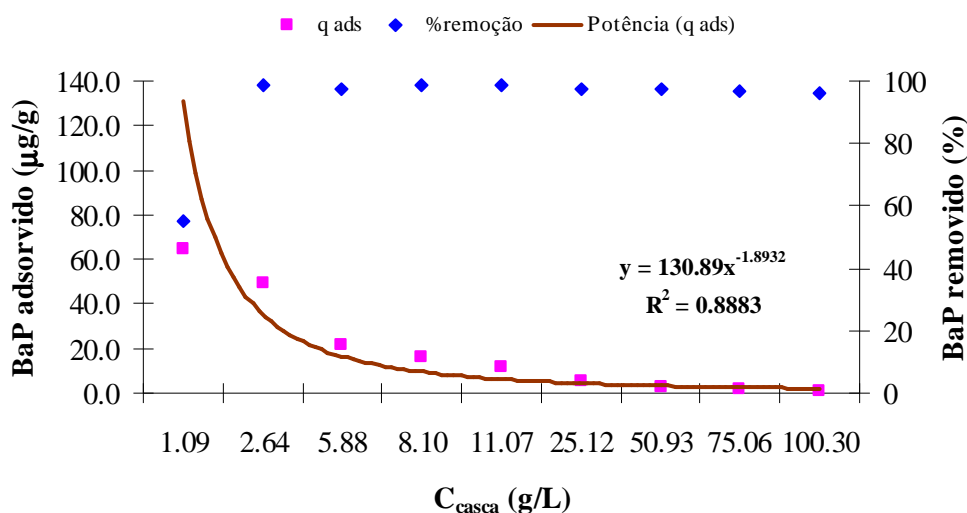


**Figura 4:12** – Comparação da quantidade adsorvida, dessorvida e adsorção efectiva.

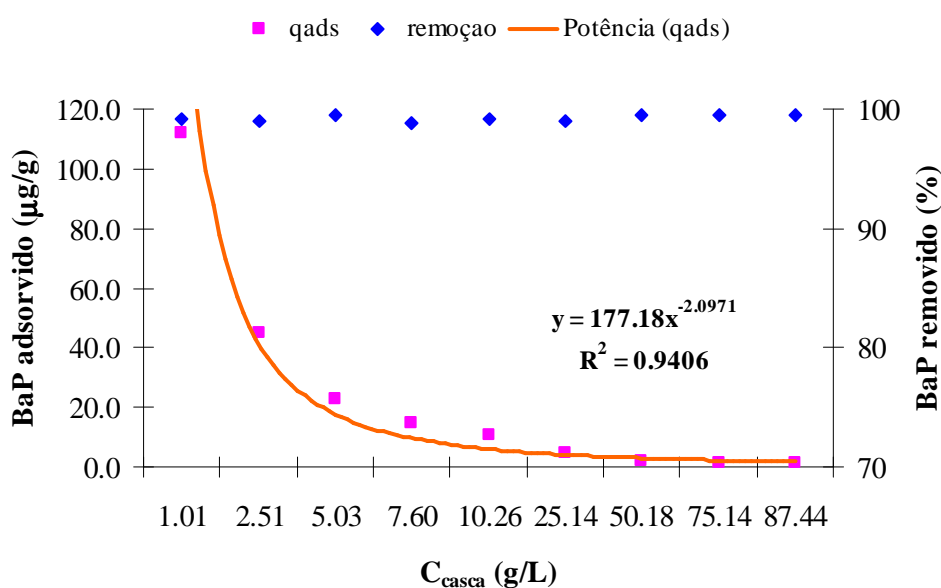
Relativamente às isotérmicas de dessorção, as respectivas figuras encontram-se apresentadas no anexo F, verificou-se que os dados se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, com um coeficiente de correlação de 0.760.

#### 4.4.3 Isotérmica de adsorção/dessorção (BaP)

Fez-se o mesmo para o BaP, com o objectivo de se poder comparar a adsorção nas cascas de amêndoa de outro PAH. Obtiveram-se os seguintes resultados:



**Figura 4:13** – Remoção e quantidade de BaP adsorvida, em função Concentração de casca para uma concentração inicial de 500 µg/L.



**Figura 4:14** – Remoção e quantidade de BaP adsorvida em função da concentração de casca, para uma concentração inicial de 150 µg/L.

Verificou-se de igual modo que à medida que aumenta a quantidade de casca, aumenta também a quantidade de remoção. No entanto constatou-se que para o BaP a remoção foi maior (quase 100%). Este facto pode ser explicado devido à estrutura aromática do BaP possuir menos um

anel aromático, conseqüentemente a molécula é mais pequena. Portanto, no mesmo espaço existem mais moléculas de BaP do que moléculas de BghiP.

Relativamente aos modelos de equilíbrio (anexo F), o que melhor se ajustou foi o modelo linear, com um coeficiente de correlação de 0.719. Os resultados relativos ao BaP não são proveitosos, relativamente ao BghiP. Seria necessário realizar mais ensaios com concentrações mais elevadas e com diferentes massas de casca, uma vez que a adsorção com baixas concentrações foi tão rápida, o que não permitiu que se obtivesse pontos adequados para construção das isotérmicas.

## 4.5 Brancos

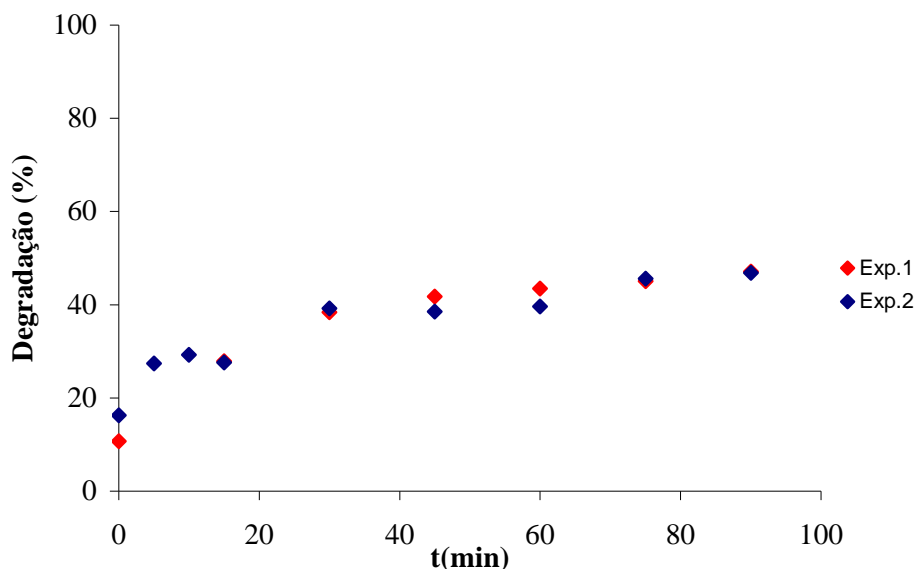
Os resultados relativos ao branco 2 e ao branco 3 (o branco dois continha água que se fez passar pelo filtro no instante zero, e o três continha 10 mL de água ultra pura e 100 mg de cascas, esteve na incubadora 24 horas) estiveram de acordo com o que se esperava: não se detectou PAHs na análise cromatográfica. Por outro lado, o branco 1, não foi sempre concordante. Enquanto que para o BaP não houve problemas, para o BghiP, em alguns ensaios, apresentou remoções máximas de 40%. Uma solução a este problema, seria realizar-se separação das cascas por centrifugação em vez de se usar os filtros de papel.

Para verificar este problema dos brancos foram feitos testes (anexo G) e verificou-se que as diferenças para o BaP não foram significativas, mas para o BghiP com concentração mais alta foram bastante relevantes, com remoções de 80%.

Jonker *et al.*, estudaram a absorção de PAHs em celulose obtendo resultados pouco relevantes [33], mas neste trabalho, verificou-se que a adsorção no papel de filtro, depende do tipo de PAH em estudo e das concentrações iniciais.

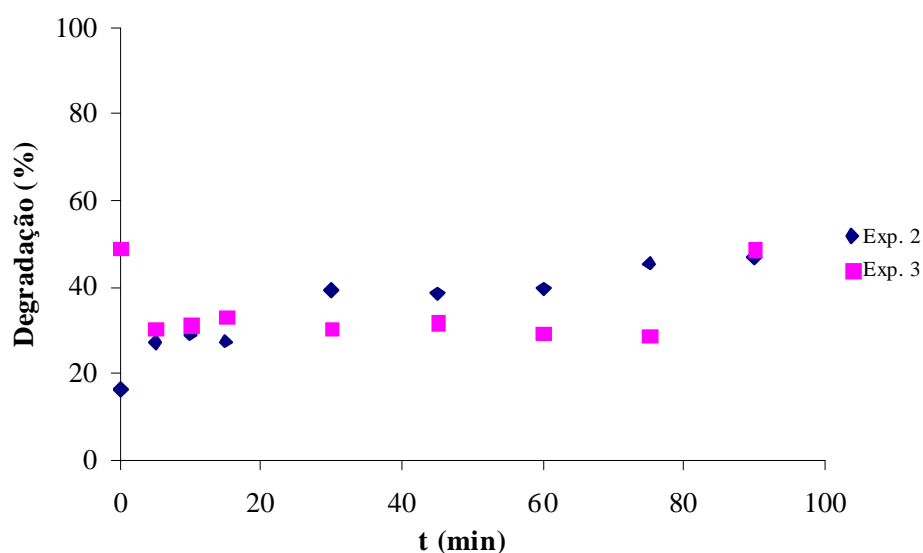
## 4.6 Oxidação química com o Reagente de Fenton

As condições experimentais para cada ensaio encontram-se apresentadas tabela E:1. Os resultados obtidos encontram-se nas figuras abaixo representadas.



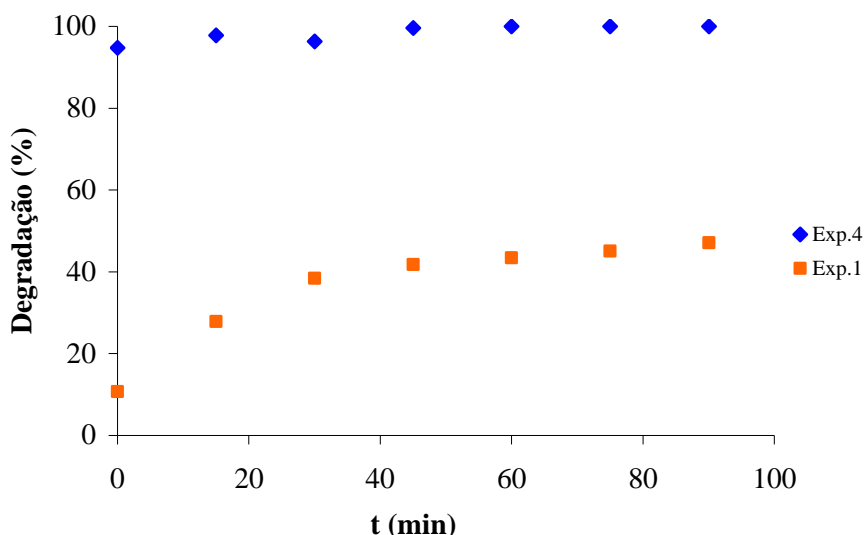
**Figura 4:15** – Comparação da degradação em função do tempo para as experiências 1 e 2.

Na experiência 2 duplicou-se a quantidade de reagentes relativamente à experiência 1. No entanto, verificou-se que a percentagem de degradação permanece a mesma ao fim de 90 minutos.



**Figura 4:16** – Comparação da degradação em função do tempo, para as experiências 2 e 3.

Da experiência 2 para a experiência 3, a razão dos reagentes diminuiu, ou seja, aumentou-se a quantidade de peróxido. No entanto, não se verificou grandes alterações nos resultados, a percentagem de degradação para as duas experiências parece permanecer a mesma.



**Figura 4:17** – Comparação da degradação em função do tempo, para as experiências e 1 e 4.

Da figura anterior constatou-se que o BaP degrada muito mais rápido do que o BghiP e com uma maior extensão, atinge quase 100% de degradação, enquanto que o BghiP atinge 47% no máximo nas diferentes experiências. Isto pode ser explicado devido ao facto de o BaP ter grande afinidade em reagir com o radical hidroxilo [16], para além de que, o BaP é mais solúvel em água do que o BghiP, estando por isso mais disponível para a oxidação.

Alguns autores (Watts *et. al.*, Jonson *et. al.* e Flortron *et. al.*) verificaram que, os PAHs com pesos moleculares mais baixos degradam numa maior extensão em relação aos que têm peso molecular mais elevado [16,17] e que o BaP degrada mais que os PAHs com a estrutura molecular similar, o que também foi verificado neste trabalho.

No entanto estes resultados podem ser melhorados, dado que não houve uma optimização dos parâmetros da experiência, nomeadamente o pH, razão dos reagentes, concentrações iniciais, etc.

## 5 Conclusões

O principal objectivo deste trabalho consistiu no estudo do uso de cascas de amêndoa como adsorvente para remover o BaP e o BghiP sem recorrer a tratamentos prévios e nos estudo da reacção de oxidação Química utilizando o reagente de Fenton, para os mesmos compostos.

A caracterização das cascas permitiu concluir que estas são constituídas maioritariamente por mesoporos e macroporos. A área superficial média foi de 12.3675 m<sup>2</sup>/g. Os grupos funcionais presentes na casca conferem uma afinidade química para adsorver os PAHs. Principalmente, a existência de ligações C=C na superfície das cascas podem permitir às moléculas dos PAHs estabelecer interacções hidrofóbicas.

O tempo de equilíbrio, para o BghiP, para diferentes condições, diâmetros diferentes e menor quantidade de casca, foi de 24 horas. A remoção foi mais alta com as cascas de menor diâmetro. Obteve-se uma eficiência de remoção de 98.4% para as cascas com menor diâmetro e 64.35% para cascas com o diâmetro maior. Com isto conclui-se que a área superficial do adsorvente pode ser um factor importante na adsorção.

Relativamente ao estudo da cinética de adsorção, para o BghiP, conclui-se que o modelo de pseudo 2<sup>a</sup> ordem é o que melhor se ajusta aos nossos dados com um coeficiente de correlação de 0.9999, indicando portanto, que existe uma interacção química no processo de adsorção, ou seja adsorção química.

Quanto ao equilíbrio de adsorção, para o BghiP o modelo que melhor se ajusta aos nossos resultados é o de Langmuir para a adsorção e desorção, para altas concentrações. Para baixas o melhor modelo foi o linear.

Apesar dos poucos ensaios realizados com a reacção de oxidação com o reagente de Fenton, podemos concluir que o BaP é degradado mais rápido e a uma extensão muito maior, uma vez que para as mesmas condições experimentais, atingiu-se percentagens de degradação de aproximadamente 50% para o BghiP e de quase 100% para o BaP.

Pode concluir-se que a casca de amêndoa é um adsorvente excedentário eficaz e barato para a remoção PAHs presentes em meio aquoso.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objectivos Realizados

Conseguiu-se atingir alguns dos objectivos iniciais do trabalho. Estudou-se a adsorção do BaP e do BghiP em casca de amêndoa e a degradação destes com o reagente de Fenton.

### 6.2 Outros trabalhos Realizados

Paralelamente a adsorção realizou-se a oxidação de Fenton de modo a podermos comparar qual a técnica mais viável para solucionar o problema.

### 6.3 Limitações e trabalho futuro

Algumas limitações associadas a este trabalho foram associadas ao tempo necessário para os ensaios e na falta de disponibilidade de alguns reagentes, o que fez com que não se realizassem mais ensaios. Futuramente, poder-se-á estudar a competição dos dois PAHs estudados, em *batch*, e também a viabilidade do processo em coluna.

Relativamente à Oxidação de Fenton, pode-se proceder a optimização dos parâmetros de modo a obter melhores resultados para o BghiP.

Houve durante o trabalho alguns problemas com os brancos feitos na adsorção do BghiP. Sugere-se a separação das cascas por centrifugação, em vez da utilização dos filtros de papel, havendo deste modo menos interferentes no processo de adsorção.

### 6.4 Apreciação final

De um modo geral, obteve-se bons resultados, o que faz com que essa área de estudo seja bastante promissora. Para a sociedade em geral, estudo apresenta vantagens, dado que permitiria baixar o nível de poluentes descarregados para o ambiente, a um custo mais baixo.

A realização deste trabalho permitiu sobretudo, a aprendizagem de diversas metodologias de Engenharia Química

## Referências

- [1] K. Haleh, *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in particulate and gaseous emissions from agricultural burning*, Tese de Doutorado efectuada em “University of California”, ( 2003).
- [2] M. P. Iglesias, G. Grueiro-Nocheb, *Assessment of methodologies for airborne BaP analysis*, *Science of the Total Environment* 334– 335, (2004), 377–384.
- [3] <http://www.s bq.org.br/publicacoes/quimicanova/qnol/2000/vol23n6/09.pdf> (acedido em 24-9-2007).
- [4] [http://www.cgs.com.br/aplicacoes\\_ambiente8.cfm](http://www.cgs.com.br/aplicacoes_ambiente8.cfm) (acedido em 28-09-2007).
- [5] Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água e que altera a Directiva 2000/60/CE.
- [6] Eggen, T., Majcherczykb,A., *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soil by white rot fungus Pleurotus ostreatus*, *International Biodeterioration & Biodegradation* 41,(1998), 111-1 17.
- [7] Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons:New York, (1984), 29-30.
- [8] Ruthven, D. M., *Encyclopedia of Separation Technology – Volume 1*, John Wiley & Sons: New York, (1997).
- [9] Freitas, O., *Eliminação de Iões metálicos em solução aquosa por Biossorção em microalgas Marinhas*, Tese de Doutorado efectuada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, (2007).

- [10] Brás, I., *Utilização da casca de Pinheiro como adsorvente para remoção de Pentaclorofenol de Águas Contaminadas*, Tese de Doutoramento efectuada na faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, (2005).
- [11] Estevinho, B., Santos, L., *Tecnologias Alternativas de Remoção de Clorofénóis em matrizes aquosas*, Tese de mestrado efectuada na faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, (2006).
- [12] Bulut, Y., Zeki, T., *Adsorption Studies on ground shell of hazelnut and almond*, Journal of Hazardous Materials 149, (2007), 35 – 41.
- [13] Estevinho, B., Santos, L., *Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues*, Journal of Hazardous Materials B137, (2006), 1175 – 1181.
- [14] Estevinho, B., Santos, L., *A preliminary feasibility study for pentachlorophenol column sorption by almond shell residues*, Chemical Engineering Journal, Article in press, (2007).
- [15] Cavalcante Jr., C. L., *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*, Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC, Fortaleza, (1998).
- [16] [http://www.deq.ufpe.br/disciplinas/LEQ/vol9\\_Processos\\_adsortivos.pdf](http://www.deq.ufpe.br/disciplinas/LEQ/vol9_Processos_adsortivos.pdf), (acedido em 28 – 01 – 08).
- [17] Jonsson, S., Persson, Y., et al, *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soils characteristics and PAH properties*, Journal of Hazardous Materials 149, (2007), 86 – 96.
- [18] Demirbas, Ayhan; *Fuel Characteristics of Olive Husk and Walnut, Hazelnut, Sunflower and almond shells* Energy Sources 24, (2002), 215 – 221.
- [19] Pinto, A., *Adsorção de Benzo[a]pireno em Casca de Amêndoa*, Projecto de investigação realizado Faculdade de Engenharia da Universidade do porto, (2007).

- [20] Bansode, R., Losso, J., *Adsorption of volatile organics compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons*, *Bioresource Technology* 90, (2003), 175-184.
- [21] Mastral, A., Garcia, T., *Influence of sorbent characteristics on the adsorption of PAC II. Adsorption of PAH with different numbers of rings*, *Fuel processing Technology* 77-78, (2002), 365–372.
- [22] Oliveira, R., *Degradação de Clorofenóis, Oxidação com reagente de Fenton*, Relatório de Estágio PRODEP III, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, (2004).
- [23] Pehlivan, E., Altun, T., *Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell*, *Journal of Hazardous Materials*, *Article in press*, (2008).
- [24] Altun, T., Pehlivan, E., *Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solutions by Walnut-, Hazelnut- and Almond-Shells*, Department of Chemical Engineering, Selcuk University, Konya, Research Article, *Clean* 356, (2007), 601– 606.
- [25] Flotron, V., Delteil, C., *Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process*, *Chemosphere* 59, (2005), 1427–1437.
- [26] Toruño, Z., Lao-Luque, C., *Removal of PAHs from water using an immature coal (linarite)*, *Chemosphere* 67, (2007), 505 – 512.
- [27] Costa, A., *Avaliação da contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs): 1 Hidroxipireno Urinário*, Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Centro de Estudos de Saúde do trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, (2001).
- [28] Ardejani, F., Kh. Badii, *Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type*, *Journal of Hazardous Materials*, *Article in press* (2007).
- [29] Dowaidar, A. M., El-Shahawi, M. S. and Ashour, I., *Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Activated Carbon from Non-Aqueous Media: 1. The Influence of the Organic Solvent Polarity*, *Separation Science and Technology*, 42:16, (2007), 3609 – 3622

- [30] Araújo, R., Azevedo, D., *Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity*, *Microporous and Mesoporous Materials* 108, (2008), 213 – 222.
- [31] Ho, Y., McKay, G., *Pseudo-second order model for sorption processes*, *Process Biochemistry* 34, (1999), 451 – 465.
- [32] Waiters, R., Luthy, R., *Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water onto Activated Carbon*, *Environmental. Science. Technology.* 18 6, (1984).
- [33] Jonker, M., *Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to cellulose*, *Chemosphere, Article in press*, (2007).
- [34] Jiao, X. C., Xu, F. L., *Adsorption and absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to rice roots*, *Environmental Pollution* 148, (2007), 230–235
- [35] Metcalf e Eddy, *Wastwater Engineering – Treatment and reuse*, McGraw-Hill – International Edition 4<sup>th</sup> edition, US, (2004).
- [36] Yusty, L., Daviña, J., *Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography–fluorescence detection method for polycyclic aromatic hydrocarbons investigation in vegetable oil*, *Food Control* 16, (2005), 59 – 64.
- [37] Dias, Z., *Biodegradação de PAH em matrizes ambientais, Estudo de casos*, Pós Graduação Engenharia do Ambiente, Porto, (2006).

## Anexo A - Preparação das soluções mãe. Cálculo de concentrações.

### Preparação da solução mãe de BghiP de 133 ppm

Dissolveu-se 10 mg de BghiP em 75 mL de água ultra pura.

$$C = \frac{m}{V} = \frac{10}{75 \times 10^{-3}} = 133 \text{ mg/L} \quad (\text{eq. A.1})$$

O cálculo do erro associado foi feito de acordo com o método de propagação de erros.

$$\frac{sC^2}{C^2} = \frac{sm^2}{m^2} + \frac{sV^2}{V^2} \Leftrightarrow sC = \sqrt{\frac{sm^2}{m^2} + \frac{sV^2}{V^2}} \times C \quad (\text{eq. A2})$$

### Preparação da solução mãe de BaP 8.24 ppm

Evaporou-se 2 mL de uma ampola de referência de BaP com concentração de 1006 mg/L com azoto, num balão de 25 mL. Perfez-se o volume do balão com etanol.

### Cálculo de concentrações de Equilíbrio

$$C_e = \frac{\left( A_{amostra} \cdot \left( \frac{Y_{recta}}{X_{recta}} \right) \cdot \left( \frac{X_{PC}}{Y_{PC}} \right) - b \right)}{a} \quad (\text{eq. A.3})$$

Onde:

$C_e$  – Concentração de equilíbrio na fase fluida;

$Y_{Recta}$  – Área calculada a partir da recta de calibração;

$X_{Recta}$  – Concentração obtida da recta de calibração;

$X_{PC}$  – Concentração do padrão de controlo;

$Y_{PC}$  – Área do padrão obtida a partir do comatograma;

$a$  – declive da recta de calibração;

$b$  – ordenada na origem da recta de calibração.

A concentração de soluto existente em equilíbrio na fase sólida foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e).V}{m} \quad (\text{eq. A.4})$$

Onde

$q_e$  – Concentração do soluto na fase sólida,  $\mu\text{g/g}$ ;

$C_e$  – Concentração da solução inicial em  $\mu\text{g/L}$ ;

$V$  – volume da solução, em litros (L);

$m$  – massa em gramas (g).

## Anexo B - Recta de calibração

**Tabela B:1** – Resultados das Áreas dos picos obtidas para os vários padrões.

Padrão	Compostos	C (µg/L)	A <sub>média</sub> (volt)	A <sub>desvio</sub> (volt)	CV (%)
1	BaP	$0.10 \pm 2.97 \times 10^{-4}$	70938.0	3843.0	5.4
	BghiP	$1.05 \pm 3.10 \times 10^{-3}$	104907.7	8023.8	7.6
2	BaP	$2.00 \pm 5.94 \times 10^{-4}$	147346.3	4228.7	2.9
	BghiP	$2.09 \pm 6.21 \times 10^{-3}$	220462.0	7476.8	3.4
3	BaP	$0.50 \pm 1.48 \times 10^{-3}$	335268.3	16887.7	5.0
	BghiP	$5.23 \pm 1.55 \times 10^{-2}$	509016.3	25966.8	5.1
4	BaP	$1.00 \pm 2.00 \times 10^{-3}$	660870.7	23456.1	3.5
	BghiP	$10.45 \pm 2.09 \times 10^{-2}$	977619.7	29978.4	3.1
5	BaP	$1.50 \pm 4.45 \times 10^{-3}$	1025903.7	7177.9	0.7
	BghiP	$15.68 \pm 4.65 \times 10^{-2}$	1457432.3	19056.6	1.3
6	BaP	$2.50 \pm 7.42 \times 10^{-3}$	1715061.7	29533.2	1.7
	BghiP	$20.91 \pm 6.21 \times 10^{-2}$	1941407.7	22223.0	1.1
7	BaP	$5.00 \pm 1.48 \times 10^{-2}$	3382675.0	40990.8	1.2
	BghiP	$26.14 \pm 7.76 \times 10^{-2}$	2479703.7	28194.8	1.1

Foi feito um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados aos resultados obtidos, para obter a curva de calibração (Figura 53), segundo o modelo da equação B:1.

$$y = a \times x + b \quad (\text{eq. B1})$$

$y$  – área do pico;

$x$  – concentração do PAH;

$a$  – declive ;

$b$  – ordenada na origem.

$$a = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{eq. B2})$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (\text{eq. B3})$$

$\bar{x}$  – Média das concentrações do PAH

$\bar{y}$  – Média das áreas dos picos do PAH

$$S_{x/y} = \left[ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. B4})$$

$S_{x/y}$  – Parâmetro estatístico

$\hat{y}$  – Área calculada pela recta de calibração, considerando o  $i$

$n$  – Número de padrões usados para a recta de calibração

$$S_a = \frac{S_{y/x}}{\left[ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{eq. B5})$$

$S_a$  – Desvio padrão associado ao declive

$$S_b = S_{y/x} \left[ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. B6})$$

$S_b$  – Desvio associado a ordenada na origem.

$$IC(b) = t.S_b \quad (\text{eq. B7})$$

$IC$  – Intervalo de confiança de  $b$

$t$  – Valor da distribuição de  $t$  de *estudem* (95 %) para  $n-2$

$$IC(a) = t.S_a \quad (\text{eq. B8})$$

$IC(a)$  – Intervalo de confiança de  $a$

$$LD = b + 3.S_b \quad (\text{eq. B9})$$

$LD$  – Limite de detecção

O valor do Limite de Detecção obtido pela equação B9, refere-se a áreas, sendo necessário aplicar a recta de calibração obtida (eq. B1) para o transformar em concentrações.

## Anexo C - Ensaios de Adsorção (Cinética)

**Tabela C:1** – Resultados para os ensaios de cinética de adsorção, [BghiP] = 150 µg/L,  $m_{casca}=100$  mg,  $D_{casca}=121.3\mu\text{m}$ .

Tempo (min)	Ensaio	Área 1	Área 2	$A_{Média}$	Desvio	CV (%)	Ce (µg/L)	qe (µg/g)
0	B11	7263510	7293207	7278359	20999	0.3	123.56	0.88
	B12	7379333	7304948	7342141	52598	0.7	124.64	0.77
15	11	3035416	3018510	3026963	11954	0.4	51.32	8.10
	12	3326322	3263123	3294723	44688	1.4	55.87	7.65
30	21	1430145	1389177	1409661	28969	2.1	23.84	10.85
	22	1579944	1583284	1581614	2362	0.1	26.76	10.56
45	31	738853	718868	728861	14132	1.9	12.27	12.01
	32	824618	820035	822327	3241	0.4	13.86	11.85
60	41	520740	551197	535969	21536	4.0	8.99	12.34
	42	499630	486753	493192	9105	1.8	8.27	12.41
120	51	285148	285037	285093	78	0.0	4.73	12.76
	52	249623	225484	237554	17069	7.2	3.92	12.84
240	61	186403	187576	186990	829	0.4	3.06	12.93
	62	141831	136079	138955	4067	2.9	2.25	13.01
480	71	127148	125867	126508	906	0.7	2.03	13.03
	72	273511	239412	256462	24112	9.4	4.24	12.81
1440	81	119082	106557	112820	8857	7.9	1.80	13.06
	82	142706	150275	146491	5352	3.7	2.37	13.00
2880	91	129481	113017	121249	11642	9.6	1.95	13.04
	92	163434	116831	140133	32953	23.5	2.27	13.01
4320	101	162492	195439	178966	23297	13.0	2.93	12.94
	102	241746	252111	246929	7329	3.0	4.08	12.83

Concentração obtida através do HPLC = 132.37 ppb

**Tabela C:2** – Resultados para os ensaios de cinética de adsorção, BghiP 150 µg/L,  $m_{casca}=100$  mg,  $D_{casca} = 297$  µm.

Tempo (min)	Ensaio	Área	Área média	Desvio	CV (%)	$C_e(\mu\text{g/L})$	% Remoção
0	1	1085573 1078444	1082009	5041	0.5	238.63	14.92
	2	1128827 1127602	1128215	866	0.1	248.87	11.27
15	1	980772 960513	970645	14325	1.5	213.95	23.72
	2	945383 990221	967802	31705	3.3	199.74	28.79
30	1	1130942 1127589	1129266	2371	0.2	233.26	16.84
	2	1004853 1046514	1025685	29459	2.9	211.75	24.50
45	1	939163 933998	936581	3652	0.4	193.26	31.10
	2	1136836 1074429	1105633	44128	4.0	228.35	18.58
60	1	1057220 1088753	1072987	22297	2.1	195.20	30.40
	2	1045662 1015807	1030735	21111	2.1	187.46	33.16
120	1	1099431 1097940	1098686	1054	0.1	199.90	28.73
	2	904120 902598	903359	1076	0.1	164.16	41.47
240	1	1096337 1034062	1065200	44035	4.1	123.62	55.92
	2	887267 886030	886649	875	0.1	102.71	63.38
480	1	1049889 1015970	1032930	23984	2.3	119.84	57.27
	2	993972 1030377	1012175	25742	2.5	117.41	58.14
1440	1	877730 851239	864485	87227	10.1	100.11	64.31
	2	705902 727604	716753	15346	2.1	82.81	70.48

*Concentração obtida através do HPLC= 280.50 ppb*

## Anexo D - Ensaios de Adsorção (Equilíbrio)

**Tabela D:1** – Resultados relativos a adsorção de BghiP com 150 µg/L.

Ensaio	mR (mg)	Área	Área média	Desvio	CV	Ce (ppb)	%remoção	qe (µg/g)
50	50	1406900 1393506	1400203	9471	0.7	43.08	77.40	29.50
	49	1515366 1404113	1459740	78668	5.4	44.91	76.43	29.73
75	75.3	1342343 1378563	1360453	25611	1.9	35.28	81.49	20.62
	74.7	138,490 1435794	1409642	36985	2.6	36.56	80.82	20.62
100	99.6	1338786 1198574	1268680	99145	7.8	32.89	82.74	15.83
	100	1286923 130,931	1297427	14855	1.1	33.64	82.35	15.69
250	250.9	1172352 1255002	1213677	58442	4.8	31.46	83.49	6.34
	250	1194653 1124737	1159695	49438	4.3	30.06	84.23	6.42
500	502	1225084 1203231	1214158	15452	1.3	19.72	89.65	3.40
	502.4	1329146 1321701	1325424	5264	0.4	21.54	88.70	3.36
750	749.9	1532987 1583104	1558046	35438	2.3	25.34	86.70	2.20
	750.5	1291328 1380661	1335995	63168	4.7	21.71	88.61	2.25
1000	1006.9	1733494 1597677	1665586	96037	5.8	27.10	85.78	1.62
	999.5	1197218 1137317	1167268	42356	3.6	18.96	90.05	1.72

*Nota: Concentração inicial obtida através do HPLC = 190.58 ppb.*

**Tabela D:2** – Resultados relativos a adsorção de BghiP com 1000 µg/L.

Ensaio	mR(mg)	Área	Área média	Desvio	CV	Ce (µg/L)	Remoção (%)	qe (µg/g)
10.1	11.4	606554 686475	646515	56513	8.7	1130.55	-5.29	-49.78
10.2	10	586211 542263	564237	31076	5.5	985.53	8.22	88.27
25.1	22.5	728417 691521	709969	26089	3.7	1242.40	-15.70	-74.93
25.2	25.6	634171 715068	674620	57203	8.5	1180.09	-9.90	-41.52
50.1	50.3	740644 733266	736955	5217	0.7	1289.97	-20.13	-42.98
50.2	51	634472 757916	696194	87288	12.5	1218.12	-13.44	-28.30
75.1	73.8	739649 723340	731495	11532	1.6	817.49	23.87	34.73
75.2	74.7	676128 787362	731745	78654	10.7	817.78	23.84	34.27
100.1	100.6	777372 692312	734842	60147	8.2	821.28	23.52	25.10
100.2	103.5	693794 698656	696225	3438	0.5	777.64	27.58	28.61
250.1	250.9	459463 458989	459226	335	0.1	509.86	52.52	22.48
250.2	255.1	372474 425955	399215	37817	9.5	442.05	58.83	24.76
500.1	499.7	290138 261537	275838	20224	7.3	272.90	74.59	16.03
500.2	506.8	254923 264503	259713	6774	2.6	256.42	76.12	16.13
750.1	747.2	203960 200547	202254	2413	1.2	197.70	81.59	11.73
750.2	751.1	212192 190059	201126	15650	7.8	196.55	81.70	11.68
1000.1	1001.2	112828 130845	121837	12740	10.5	115.51	89.24	9.57
1000.2	996.3	179397 192223	185810	9069	4.9	180.89	83.15	8.96

*Nota: Concentração inicial obtida através do HPLC = 1073.80 ppb.*

Nestes resultados foram desprezados os três primeiros ensaios.

**Tabela D:3** – Resultados relativos a dessorção de BghiP com 1000 µg/L.

Ensaio	mR (mg)	Área	Área média	Desvio	CV (%)	C (ppb)	Dessorção (%)	qe (µg/g)	%adsor_ef	qf (µg/g)	qdesso (µg/g)
10.1	11.4	ND	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10.2	10	ND	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25.1	22.5	146526 149570	148048	2152	1.5	1.76	-1.04	0.70	115.86	-75.71	0.78
25.2	25.6	143807 116669	130238	19189	14.7	1.53	-1.44	0.61	110.04	-42.12	0.60
50.1	50.3	951600 897690	924645	38120	4.1	11.60	-5.37	2.32	121.21	-45.28	2.31
50.2	51	495734 529675	512705	24000	4.7	6.38	-4.42	1.27	114.03	-29.55	1.25
75.1	73.8	934511 865139	899825	49053	5.5	14.44	5.63	1.92	77.48	32.77	1.96
75.2	74.7	487332 473183	480258	10005	2.1	7.65	2.99	1.02	76.87	33.25	1.02
100.1	100.6	559998 574134	567066	9996	1.8	9.06	3.59	0.90	77.33	24.20	0.90
100.2	103.5	619371 617005	618188	1673	0.3	9.88	3.34	0.99	73.34	27.66	0.95
250.1	250.9	492817 578270	535544	60424	11.3	8.55	1.52	0.34	48.28	22.14	0.34
250.2	255.1	613145 599764	606455	9462	1.6	9.69	1.53	0.39	42.07	24.38	0.38
500.1	499.7	806043 756817	781430	34808	4.5	15.60	1.95	0.31	26.87	15.72	0.31
500.2	506.8	850829 822989	836909	19686	2.4	16.71	2.04	0.33	25.44	15.80	0.33

**Tabela D:3 (cont.)** – Resultados relativos a dessorção de BghiP com 1000 µg/L.

Ensaio	mR (mg)	Área	Área média	Desvio	CV (%)	C (ppb)	Dessorção (%)	q <sub>e</sub> (µg/g)	%adsor_ef	q <sub>f</sub> (µg/g)	q <sub>desso</sub> (µg/g)
750.1	747.2	893742 794096	843919	70460	8.4	16.86	1.92	0.22	19.98	11.50	0.23
750.2	751.1	1214897 1187842	1201370	19131	1.6	19.25	2.19	0.26	20.10	11.42	0.26
1000.1	1001.2	1171518 1206963	1195305	19505	1.6	19.15	2.00	0.19	12.54	9.38	0.19
1000.2	996.3	1199634 1265254	1232444	46400	3.8	19.75	2.21	0.20	18.69	8.76	0.20

## Anexo E - Oxidação Química

As experiências realizadas seguiram as condições apresentadas na tabela E1.

**Tabela E:1** – Condições experimentais para a oxidação química.

Experiência	1	2	3	4
Analito/ $\mu\text{g/L}$	BghiP/10	BghiP/75	BghiP/75	BaP 10
pH	3.5	3.5	3.5	3.5
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	40	40	40	40
$C_{\text{Fe}}$ (mg/L)	5.5	10.98	5.5	5.5
$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg/L)	208	416	416	208
Razão Fe/ $\text{H}_2\text{O}_2$	0.026	0.026	0.013	0.026
$m_{\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ (mg)	2.97	5.6	2.73	2.73
$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (ml)	61.4	123	123	61.4
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M	2 Gotas	2 Gotas	2 Gotas	2 Gotas
Agitação	3	3	3	3
Tempo (min)	90	90	90	90

**Tabela E:2** – Resultados para a oxidação química do BaP 10  $\mu\text{g/L}$  com reagente de Fenton.

Tempo (min)	Área	Área média	Ce ( $\mu\text{g/L}$ )	% Degradação
0	292176 237329	237329	0.22	95.1
15	123438 78239	100838.5	0.09	98.1
30	78055 258583	168319	0.15	96.6
45	ND 36064	36064	0.02	99.6
60	ND	-	-	-
75	ND	-	-	-
90	120626 ND	120626	0.11	97.7

ND - Não detectado

*Nota: Concentração inicial obtida através do HPLC = 47.78 ppb.*

**Tabela E:3** – Resultados para a degradação por oxidação de Fenton, BghiP 10 µg/L.

Tempo (min)	Ensaio	Área	Área média	Ce (µg/L)	% Degradação
0	1	233867 257016	245442	6.66	43.8
	2	214316 219215	216766	5.86	50.4
15	1	257296 227356	242326	6.57	44.5
	2	238032 236875	237454	6.44	45.6
30	1	244245 318532	281389	7.65	35.4
	2	217341 206623	211982	5.73	51.6
45	1	271030 250493	260762	7.08	40.2
	2	255256 209955	232606	6.30	46.7
60	1	272569 278028	275299	7.48	36.8
	2	257281 265969	261625	7.10	40.0
75	1	354673 319278	336976	9.18	22.4
	2	298543 281630	290087	7.89	33.3
90	1	431404 340672	386038	10.54	11.0
	2	359171 417295	388233	10.60	10.4

*Nota: Concentração inicial obtida através do HPLC = 11.83 ppb.*

**Tabela E:4** – Resultados para a oxidação química do BghiP 150 µg/L com reagente de Fenton.

Tempo (min)	Área	Área média	Ce (µg/L)	% Degradação
0	5987038 6026843	6006941	157.95	16.31
5	5288283 5137196	5212740	137.05	27.38
10	5074135 5085930	5080033	133.56	29.23
15	5151383 5240146	5195765	136.61	27.62
30	4356866 4368524	4362695	114.68	39.23
45	4344567 4484315	4414441	116.05	38.51
60	4348963 4318357	4333660	113.92	39.64
75	3891713 3921401	3906557	102.68	45.59
90	3876052 3760943	3818498	100.36	46.82

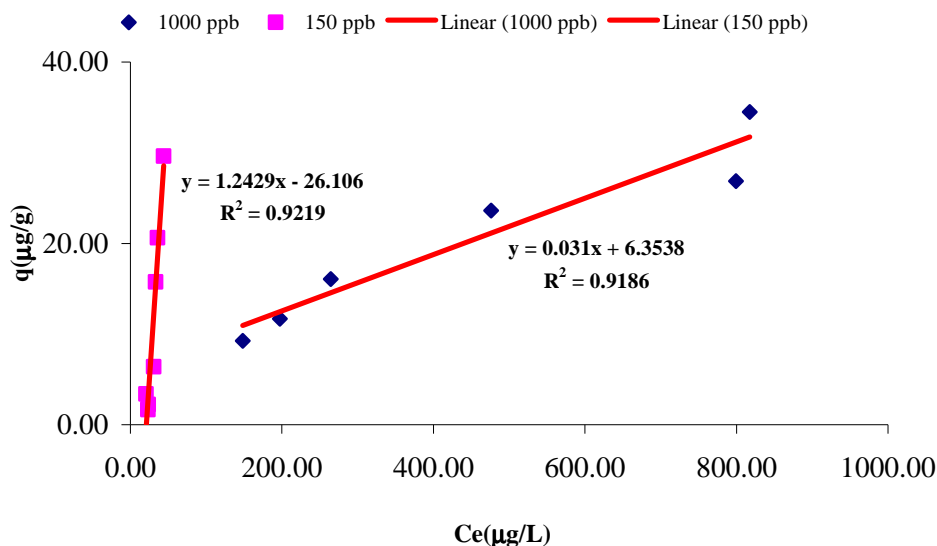
*Nota: Concentração inicial obtida através do HPLC = 188.72 ppb.*

**Tabela E:5** – Resultados para a oxidação química do BghiP 150 µg/L com reagente de Fenton.

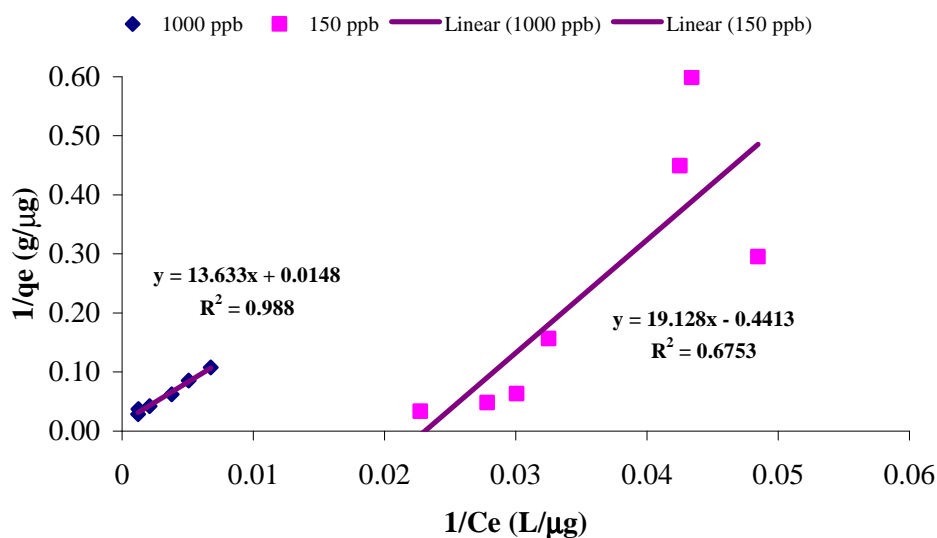
Tempo (min)	Área	Área média	Ce (µg/L)	% Degradação
0	2088480 2181761	2135121	59.28	49.23
5	2322247 2224728	2273488	63.13	30.53
10	2311204 2176824	2244014	62.31	31.43
15	2185295 2177390	2181343	60.57	33.35
30	2336244 2205655	2270950	63.06	30.60
45	2263343 2202331	2232837	62.00	31.77
60	2350772 2266915	2308844	64.12	29.44
75	2315971 2342051	2329011	64.68	28.83
90	2157511 2154098	2155805	59.86	48.74

*Nota: Concentração inicial obtida através do HPLC = 116.78 ppb.*

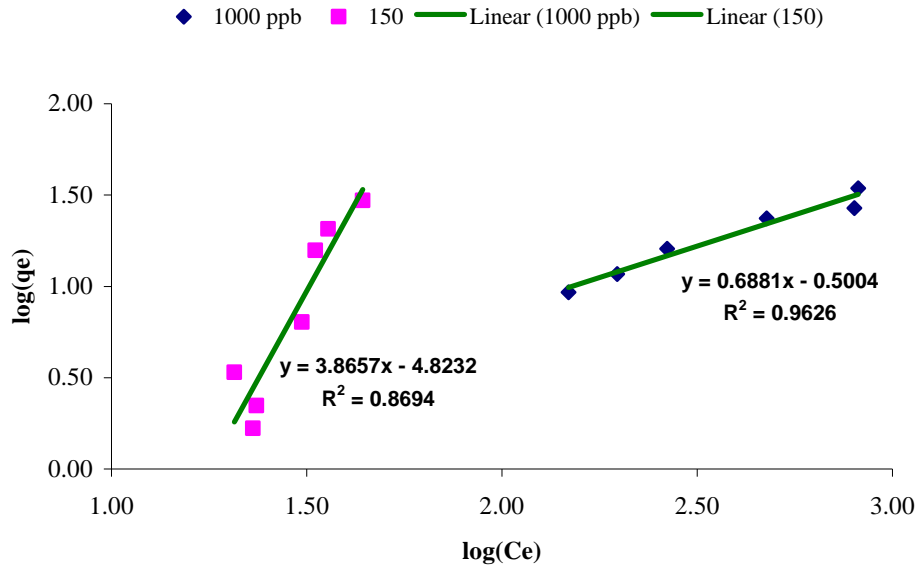
## Anexo F - Isotérmicas de adsorção/dessorção



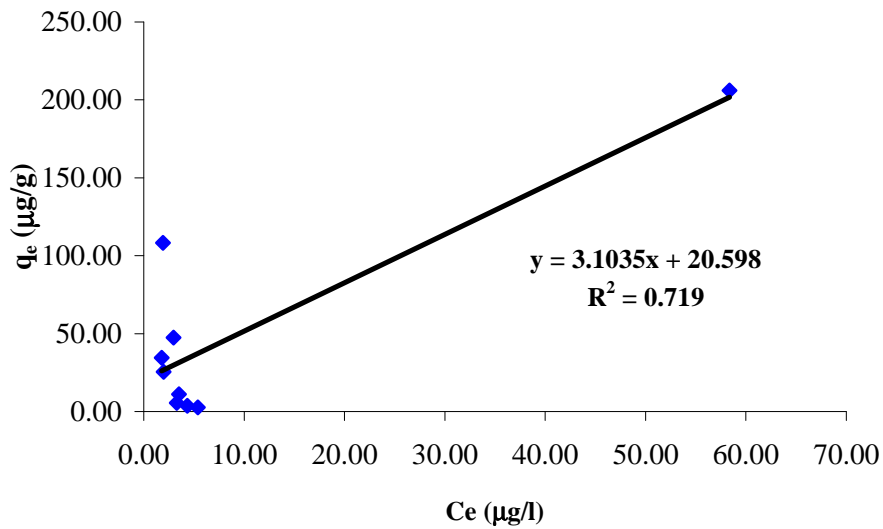
**Figura F:1** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo linear, para o BghiP.



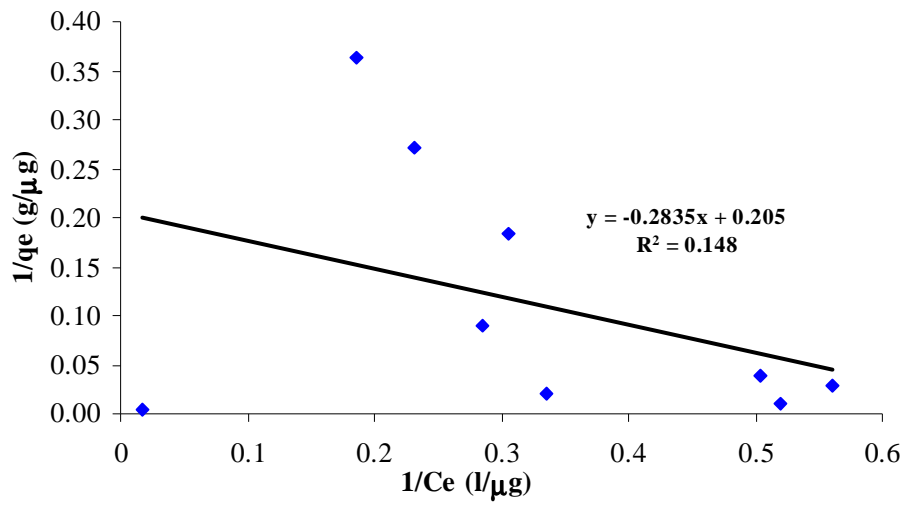
**Figura F:2** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para o BghiP.



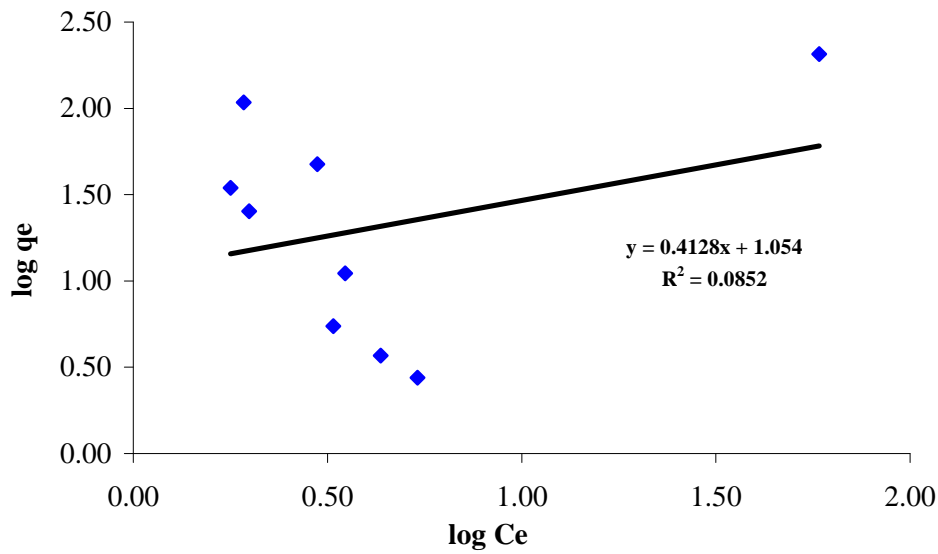
**Figura F:3** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Freundlich, para o BghiP.



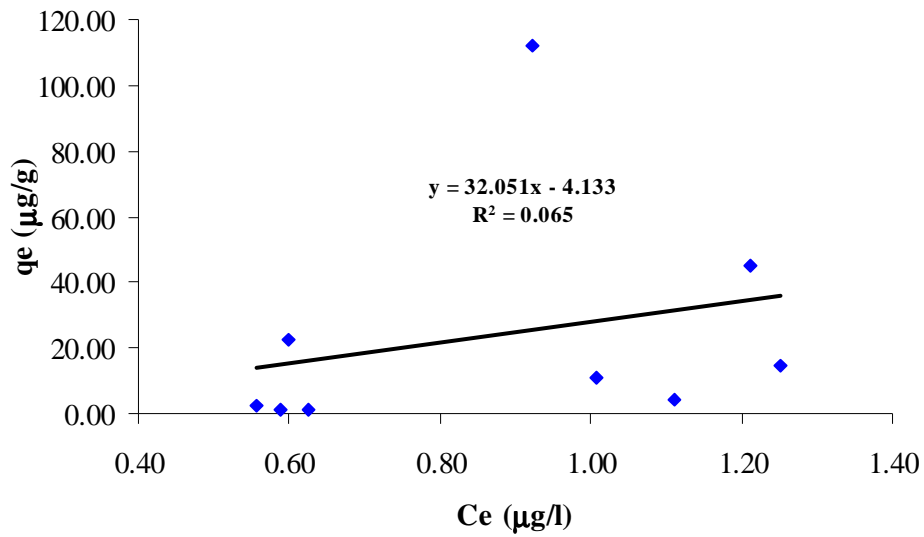
**Figura F:4** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo Linear, para [BaP] =500 ppb.



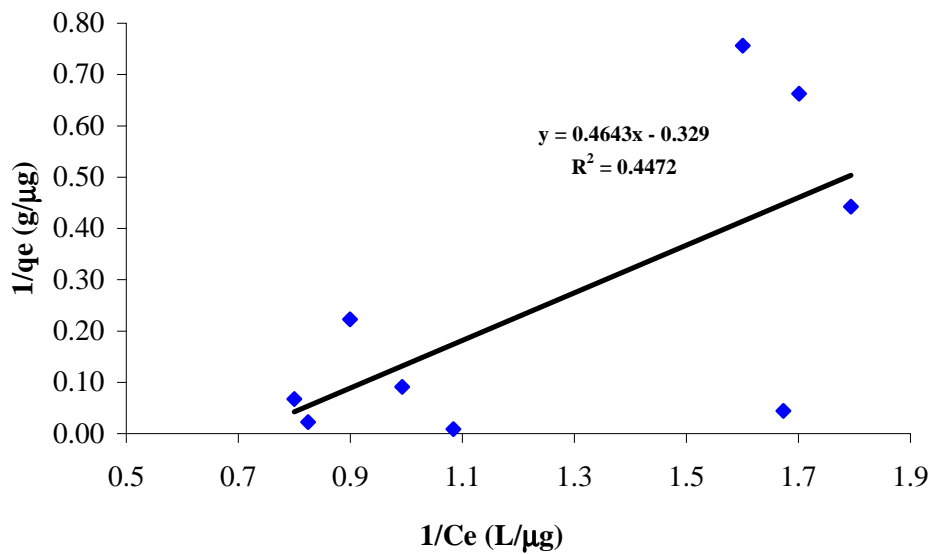
**Figura F:5** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para [BaP]=500 ppb.



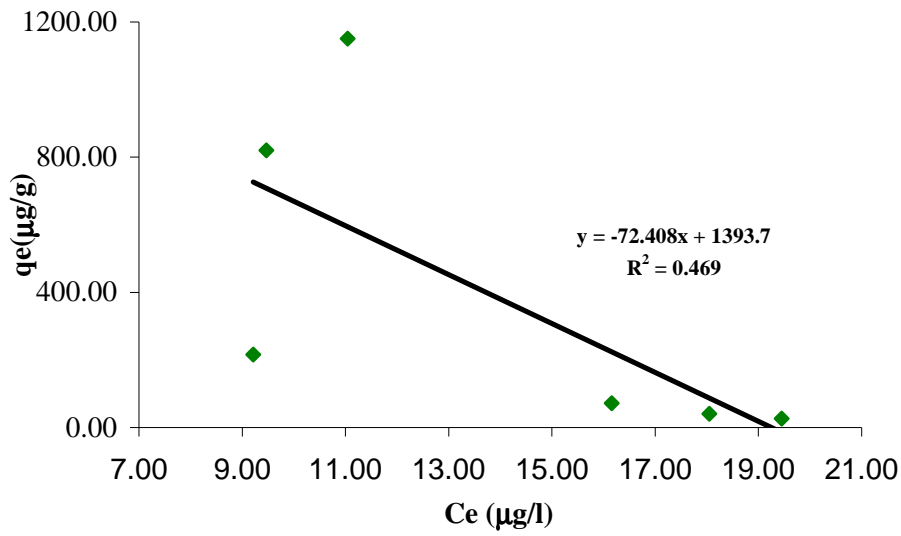
**Figura F:6** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para [BaP]=500 ppb.



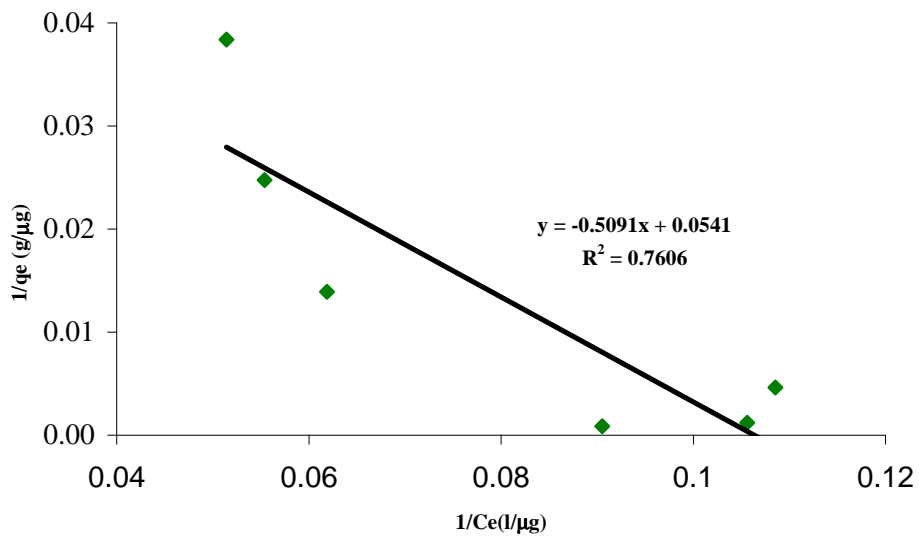
**Figura F:7** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo linear, para [BaP]=150 ppb.



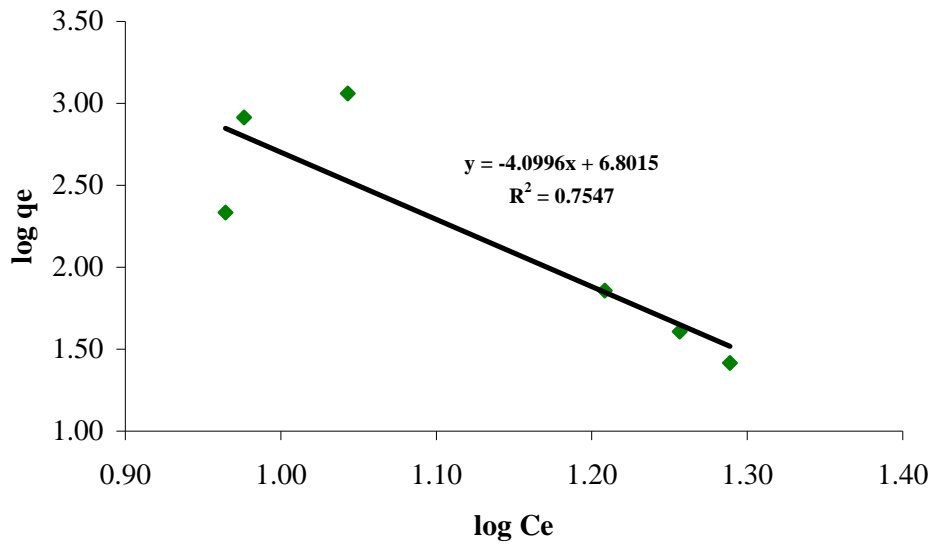
**Figura F:8** – Representação da isotérmica de adsorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para [BaP]=150 ppb.



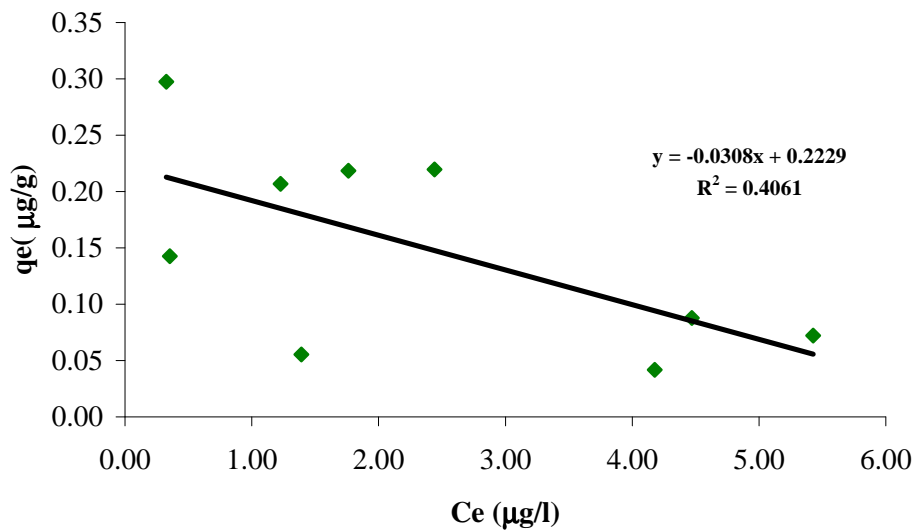
**Figura F:9** – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de linear, para [BghiP]=1ppm.



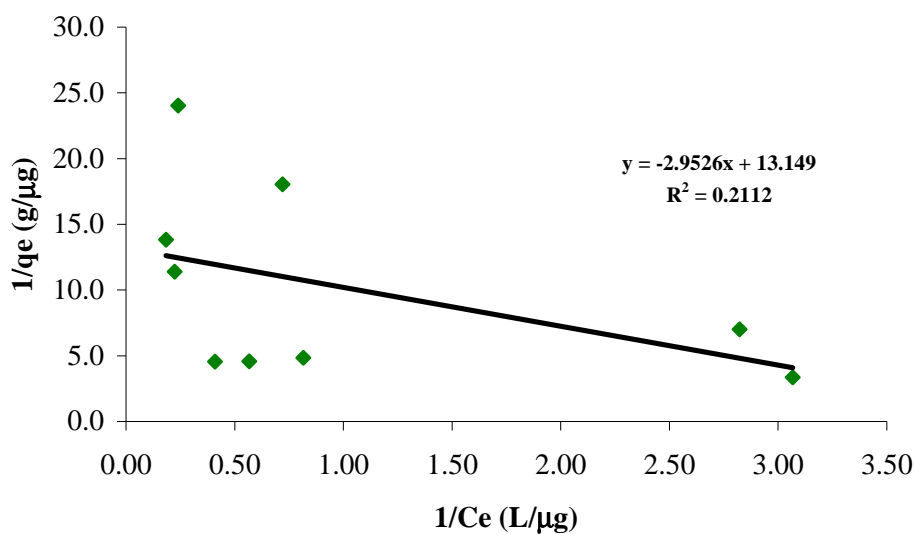
**Figura F:10** – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, [BghiP]=1ppm.



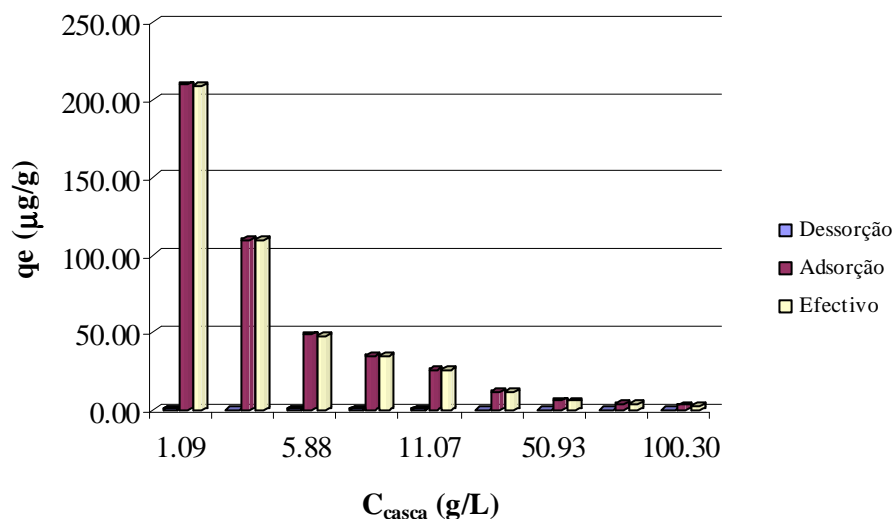
**Figura F:11** – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de Freundlich, para o [BghiP]=1ppm.



**Figura F:12** – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de linear, para [BaP]=500 ppb.



**Figura F:13** – Representação da isotérmica de dessorção, com os dados ajustados ao modelo de Langmuir, para [BaP]=500 ppb.



**Figura F:14** – Comparação da quantidade adsorvida, dessorvida, e adsorção efectiva, para [BaP] =500 ppb.

## Anexo G - Testes aos Brancos

Para testar a capacidade de adsorção dos filtros utilizados procedeu-se da seguinte maneira:

Colocou-se 8 matrizes, de cada solução, durante 24 h na orbital a 30 °C e 200 rpm. Guardou-se as soluções restantes no frigorífico durante as mesmas 24 h.

Usou-se 4 dos matrizes que ficaram na orbital para fazer os brancos (filtrar sem casca). Os outros 4 matrizes não foram filtrados, injectou-se directamente.

Testou-se duas soluções de BghiP com concentrações diferentes e uma de BaP.

No total injectou-se (em duplicado) para cada solução:

- 4 Brancos (solução inicial filtrada)
- 4 Amostras da solução inicial que estiveram na orbital
- 2 Amostras da solução inicial que estiveram no frigorífico

Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas seguintes:

**Tabela G:1** – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 150 µg/l.

Amostra	Área	Área média	Desvio	CV (%)	C (ppb)	Factor Diluição	Cfinal (ppb)
Branco 1	184987 128279	156633	40097	25.6	0.87	100	87.48
Branco 1	255396 236841	190084	71171	37.4	1.19	75	89.03
Branco 2	130516 97190	113853	23565	20.7	0.60	100	60.30
Branco 2	230476 229554	230015	652	0.3	1.46	75	109.63
Branco 3	138616 132422	135519	4380	3.2	2.02	100	202.24
Branco 4	126717 112897	119807	9772	8.2	1.77	100	177.40
In Orb 1	93588 113658	103623	14191	13.7	1.52	100	151.81
In Orb 2	97376 99725	98551	1661	1.7	1.44	100	143.79
In Orb 3	124556 112657	118607	8414	7.1	1.76	100	175.50
In Orb 4	112775 110019	111397	1948.79	1.8	1.64	100	164.11
In Frig 1	99862 52531	76197	33468	43.9	0.67	100	67.27
In Frig 1	220946 206365	213656	10310	4.8	1.35	75	101.19
In Frig 2	88716 103666	96191	10571	11.0	0.88	100	88.08
In Frig 2	219829 207115	213472	8990	4.2	1.35	75	101.09

**Tabela G:2** – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 150 µg/l, valores médios.

	Área	CV (%)	Cfinal (ppb)
<b>Branco</b>	182865	32.8	84.20
<b>In Orbital</b>	108044	9.5	158.80
<b>In Frig</b>	213564	3.7	101.14

In Frig – no frigorífico  
In orbital – na orbital

**Tabela G:3** – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 1000 µg/L.

<b>Amostra</b>	<b>Área</b>	<b>Área média</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>	<b>C (ppb)</b>	<b>Factor Diluição</b>	<b>Cfinal (ppb)</b>
Branco 1	78589 91699	85144	9270	10.9	0.47	100	46.54
Branco 2	136401 101130	118766	24940	21.0	0.70	100	69.66
Branco 3	111751 71771	91761	28270	30.8	0.51	100	51.09
Branco 4	71524 85401	78463	9813	12.5	0.42	100	41.94
In Orb 1	325654 300408	313031	17852	5.7	2.03	100	203.26
In Orb 2	306988 354282	330635	33442	10.1	2.15	100	215.37
In Orb 3	327720 392762	360241	45992	12.8	2.36	100	235.73
In Orb 4	277650 323873	300762	32685	10.9	1.95	100	194.82
In Frig 1	449847 340745	395296	77147	19.5	2.60	100	259.84
In Frig 2	417551 418569	418060	719	0.2	2.75	100	275.49

**Tabela G:4** – Resultados dos ensaios com os brancos para o B(ghi)P com concentração de 150 µg/L, valores médios.

	<b>Área</b>	<b>CV (%)</b>	<b>C (ppb)</b>	<b>Factor Diluição</b>	<b>Cfinal (ppb)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>Branco</b>	93533	23.83	0.52	100	52.31	80.5
<b>In Orbital</b>	326167	10.76	2.12	100	212.29	20.7
<b>In Frig</b>	406678	11.42	2.68	100	267.66	

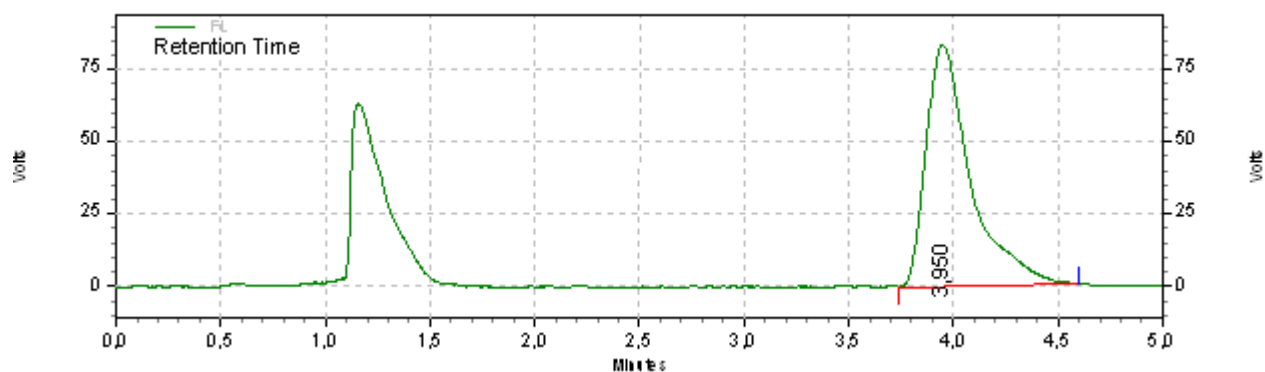
**Tabela G:5** – Resultados dos ensaios com os brancos para o BaP com concentração de 150 µg/L, valores médios.

<b>Amostra</b>	<b>Área</b>	<b>Área média</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>	<b>C (ppb)</b>	<b>Factor Diluição</b>	<b>Cfinal (ppb)</b>
Branco 1	2579523 2720141	2649832	99432	3.8	2.17	100	216.61
Branco 2	2162507 1540411	1851459	439888	23.8	1.51	100	151.20
Branco 3	2024961 1926331	1975646	69742	3.5	1.61	100	161.37
Branco 4	1317419 1504456	1410938	132255	9.4	1.15	100	115.10
In Orb 1	1535159 1724280	1629720	133729	8.2	1.33	100	133.03
In Orb 2	2034626 1977856	2006241	40142	2.0	1.64	100	163.88
In Orb 3	1598989 1420767	1509878	126022	8.4	1.39	100	139.31
In Orb 4	1270877 1252167	1261522	13230	1.1	1.16	100	116.31
In Frig 1	978416 1061187	1019802	58528	5.7	0.94	100	93.93
In Frig 2	1285660 1243457	1264559	29842	2.4	1.17	100	116.59

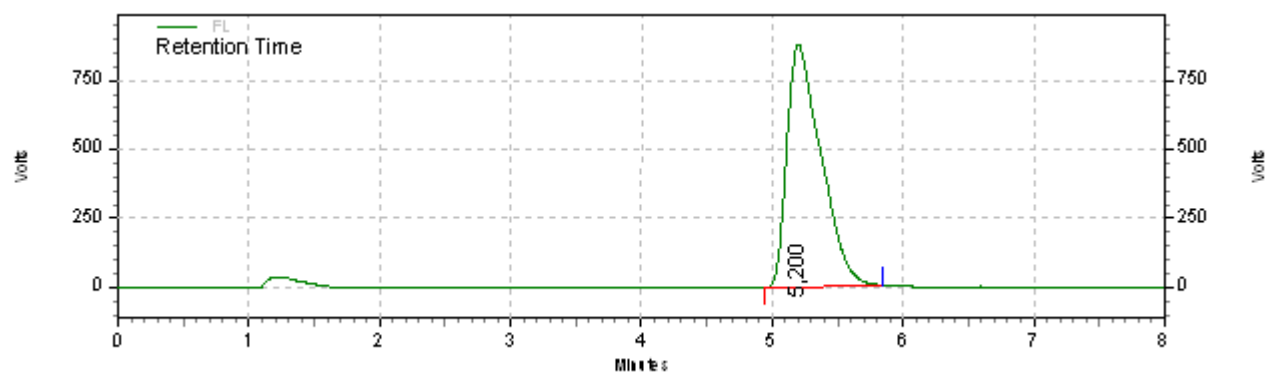
**Tabela G:6** – Resultados dos ensaios com os brancos para o BaP com concentração de 150 µg/L, valores médios.

<b>Amostra</b>	<b>Área</b>	<b>CV (%)</b>	<b>C (ppb)</b>	<b>Factor Diluição</b>	<b>Cfinal (ppb)</b>
<b>Branco</b>	1971969	25.7	1.61	100	161.07
<b>In Orbital</b>	1601840	18.5	1.38	100	138.13
<b>In Frig</b>	1142180	12.8	1.05	100	105.26

## Anexo H - Cromatogramas



**Figura H:1** – Cromatograma obtido para análise do BaP 150 ppb com  $t_r = 3.95$  min.



**Figura H:2** – Cromatograma obtido para análise do BghiP 1 ppm com  $t_r = 5.20$  min.