

Remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em águas utilizando subprodutos da indústria da cortiça

Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, using byproducts of cork industry

Sílvia S. José¹, Ana S. Mestre³, Susana P. Silva², Ana S. Cardoso¹, Helena Rebelo¹, Ana P. Carvalho³

silvia.jose@insa.min-saude.pt

(1) Laboratório de Química e Toxicologia de Águas. Unidade de Água e Solos. Departamento de Saúde Ambiental, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Lisboa, Portugal

(2) Corticeira Amorim, SGPS, SA, S. Paio de Oleiros, Portugal

(3) Centro de Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal

_Resumo

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) são contaminantes persistentes em meio aquoso. Estes compostos são conhecidos pelas suas propriedades carcinogénicas, mutagénicas e genotóxicas. O principal objetivo deste trabalho consistiu na avaliação das potencialidades de subprodutos da indústria corticeira, como adsorventes alternativos para a remoção de cinco HAPs em meio aquoso: benzo(a)pireno, benzo(ghi)perileno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3-cd)pireno. A metodologia analítica para quantificar os HAPs envolveu a preparação das amostras, através da técnica de extração em fase sólida (SPE), e a quantificação dos compostos analisados por cromatografia líquida com detetor de fluorescência (LC-FLD). O método foi otimizado e validado, obtendo-se limites de quantificação de 0,004 µg/L para todos os HAPs. Os estudos incidiram na utilização de uma amostra de cortiça, pó de aglomerado de cortiça expandida (PACE), obtida por aglutinação de cortiça em condições hidrotermais, a qual nos estudos preliminares revelou desempenho semelhante aos carvões ativados. Com exceção do benzo(ghi)perileno, os resultados mostram que o processo de adsorção dos HAPs na amostra PACE segue uma cinética de pseudo-segunda ordem e as isotérmicas ajustam-se ao modelo de Langmuir.

_Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are persistent contaminants present in aqueous media. These compounds are known for their carcinogenic, mutagenic and genotoxic properties. The main objective of this work was to evaluate the potential of cork industry by-products as alternative adsorbents for the removal of five PAHs in aqueous media: benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene and indeno(1,2,3-cd)pyrene. The analytical methodology used to quantify PAHs consisted in the first step of sample preparation using solid phase extraction (SPE) technique, followed by quantification by liquid chromatography with a fluorescence detector (LC-FLD). The method was optimized and validated, yielding limits of quantification of 0.004 µg L⁻¹ for all PAHs. The studies have focused on the use of a sample cork (PACE), obtained by agglutination of cork under hydrothermal conditions, which in preliminary studies attained removal efficiencies similar to those of activated carbons. With the exception of benzo(ghi)perylene, the results reveal that adsorption process of PAHs on sample PACE obey to the pseudo-second order kinetic equation and to the Langmuir model.

_Introdução

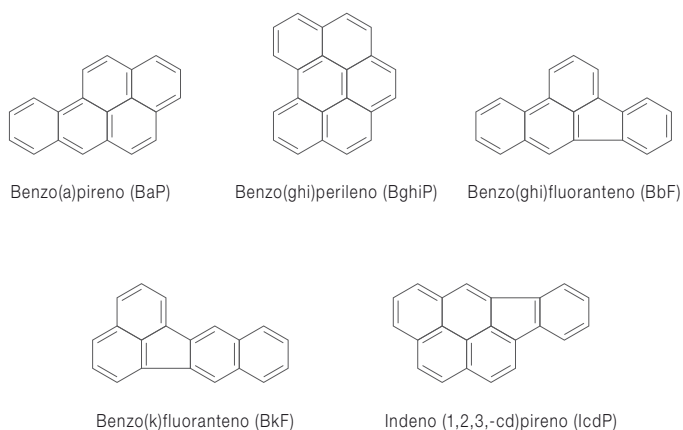
A toxicidade de certas substâncias, associada à incapacidade dos ecossistemas e dos sistemas de tratamento de águas residuais e de águas para consumo humano promoverem a sua degradação, origina a sua dispersão e conseqüente bioacumulação no meio ambiente. Assim, é cada vez mais necessário o controlo da exposição humana a substâncias com propriedades carcinogénicas, mutagénicas e de desregulação endócrina e, conseqüentemente, desenvolver processos mais eficientes de remoção para este tipo de compostos.

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) são poluentes orgânicos, classificados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como carcinogénicos, mutagénicos e desreguladores endócrinos. Estes compostos resultam de processos de combustão incompleta de compostos de carbono e, devido à sua elevada toxicidade, existem medidas de controlo para a sua presença nomeadamente em águas de consumo humano (1).

A legislação portuguesa (DL nº 306/2007, de 27 de agosto) (2) estabelece valores paramétricos para cinco HAPs: benzo(a)pireno (BaP), benzo(ghi)perileno (BghiP), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP) (figura 1). A concentração máxima admitida é de 0,01 µg L⁻¹ para o BaP e de 0,10 µg L⁻¹ para a soma dos outros quatro HAPs (BbF, BkF, BghiP, IcdP).

A presença destes compostos em cursos de água constitui um grave problema ambiental e de saúde pública, uma vez que os processos convencionais de tratamento de água podem não os

Figura 1: Estruturas dos cinco HAPs considerados na legislação portuguesa (DL n° 306/2007).



remover de forma eficaz (3,4). O adsorvente mais utilizado no processo de remoção de HAPs em águas é o carvão ativado, sendo a sua eficiência resultante de áreas superficiais e volume de microporos muito elevados, assim como da sua química superficial (5). Contudo, o elevado custo e a dificuldade de regeneração impõem uma limitação na aplicação deste material no tratamento de águas em larga escala. Como alternativa ao uso do carvão ativado encontram-se na literatura estudos de adsorção de diversos poluentes com materiais de baixo custo, nomeadamente biomassa como, por exemplo, resíduos de madeira, cascas de cereais, fibras de coco e cortiça (6-12).

_Objetivo

O principal objetivo deste trabalho consistiu na avaliação das potencialidades de subprodutos da indústria corticeira como adsorventes alternativos para a remoção de cinco HAPs em meio aquoso.

_Materiais e métodos

Para os estudos de adsorção dos cinco HAPs foram selecionadas duas amostras de cortiça: pó de aglomerado de cortiça expandida (PACE), obtida por aglutinação de cortiça sob condições hidrotérmicas; e granulado de cortiça natural (GCN). Foram também usadas duas amostras comerciais de carvão

ativado; uma amostra em pó (CP900, Quimitejo) e outra granular (GAC 830, Norit).

A metodologia utilizada para a determinação dos HAPs foi a extração em fase sólida associada à técnica de cromatografia líquida com detetor de fluorescência (SPE-LC-FLD). A metodologia foi otimizada e validada, obtendo-se limites de quantificação de 0,004 µg/L para todos os HAPs.

_Resultados e discussão

Antes de serem utilizadas como adsorventes, as amostras de cortiça foram submetidas a um processo de lavagem (15h a 100°C), pois em suspensão aquosa a cortiça liberta matéria orgânica. As condições experimentais usadas permitiram alcançar o valor paramétrico para a oxidabilidade em águas de consumo humano (5 mg L⁻¹ de O₂) definido no DL n° 306/2007. A determinação da oxidabilidade foi feita segundo o procedimento descrito na norma NP EN ISSO 8467 (13). Os resultados obtidos revelam que a utilização das amostras tratadas não compromete a qualidade da água (tabela 1).

Num ensaio prévio foi testada a eficiência dos vários adsorventes (amostras de cortiça e carvões comerciais) na remoção de HAPs em água (concentração de cada composto em solução: 0,1 µg L⁻¹) nas condições de 5 g L⁻¹, para um tempo de contacto de 15 min (tabela 2).

Os resultados expressam a percentagem de remoção calculada em função da concentração inicial (C₀) e da concentração em equilíbrio (C_{eq}) através da seguinte expressão:

$$\% \text{ remoção} = [(C_0 - C_{eq}) / C_0] \times 100.$$

Tabela 1: Valores da oxidabilidade das suspensões aquosas das duas amostras de cortiça.

Oxidabilidade da solução aquosa (mg L ⁻¹ de O ₂)		
Antes da lavagem	GCN	176±12
	PACE	73±10
Depois da lavagem	GCN	4,0±0,1
	PACE	2,8±0,1

artigos breves_ n. 10

Tabela 2: Remoção de HAPs de uma solução aquosa em que cada composto se encontra numa concentração de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, usando diferentes adsorventes (5g L^{-1}).

	Oxidabilidade da solução aquosa (mg L^{-1} de O_2)				
	BaP	BghiP	BbF	BkF	IcdP
PACE	-	89,8	-	-	-
GCN	-	87,3	94,6	-	-
CP900	-	93,0	-	-	-
GAC 830	-	94,1	-	-	-

(-) não foi possível determinar a % remoção, devido ao valor de C_e ser inferior ao LQ do método ($0,004 \mu\text{g L}^{-1}$), pelo que se considera a remoção completa do HAP.

Os valores mostram que a amostra PACE tem um desempenho comparável ao dos carvões ativados, e superior ao apresentado pelo granulado de cortiça. Estes resultados poderão ser justificados pelo facto da dimensão das partículas da amostra PACE ser maioritariamente $0,25 \text{mm}$, enquanto que a amostra GCN é composta, na sua maioria, por grânulos com 1mm . O melhor desempenho da amostra PACE poderá igualmente estar relacionado com o processo de preparação (aglutinação sob condições hidrotérmicas) que lhe confere propriedades diferentes da cortiça natural, nomeadamente o enriquecimento

em lenhina (53% versus 24%) (14), que de acordo com a literatura está associado a uma maior capacidade de adsorção (15).

Considerando os resultados dos testes de remoção a amostra PACE foi escolhida para a continuação dos estudos de adsorção de HAPs em meio aquoso.

As cinéticas de adsorção foram realizadas para uma concentração individual de HAPs mais elevada, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para evitar a remoção completa dos compostos ao longo do tempo de ensaio (gráfico 1).

Os resultados demonstram que, com exceção do BghiP, o equilíbrio foi atingido ao fim de 180 min. No caso do BghiP observou-se a percentagem de remoção mais baixa, não tendo sido alcançado o equilíbrio do processo de adsorção após 180 min de contacto.

A aplicação de modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, demonstrou que, com exceção do BghiP, o processo de adsorção dos HAPs em meio aquoso à amostra PACE segue uma cinética de pseudo-segunda ordem (16), verificando-se que os valores dos coeficientes de determinação se situam entre 0,985 e 1 (tabela 3).

Gráfico 1: Cinética de adsorção para a remoção de HAPs ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) com a amostra PACE (5g L^{-1}).

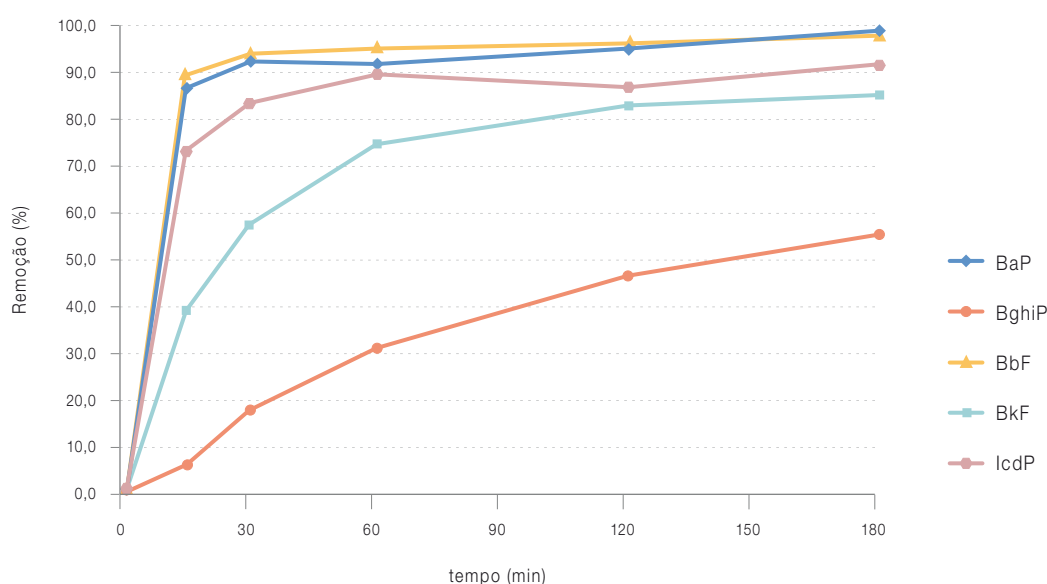


Tabela 3: ↓ Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem dos HAPs ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) para a amostra de PACE (5g L^{-1}).

Parâmetros	HAPs				
	BaP	BghiP	BbF	BkF	IcdP
R^2	0,999	0,738	1,000	0,997	1,000
K_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,189	n.d.	0,304	0,022	0,129
q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,69	n.d.	1,60	1,99	1,14
h ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,54	n.d.	0,78	0,09	0,17
$t_{1/2}$ (min)	3,13	n.d.	2,06	23,12	6,77

n.d.- não determinado.

k_2 (constante de velocidade); q_e (quantidade de HAPs adsorvidos); h (velocidade de adsorção inicial); R^2 (coeficiente de determinação da regressão linear); $t_{1/2}$ (tempo de meia vida).

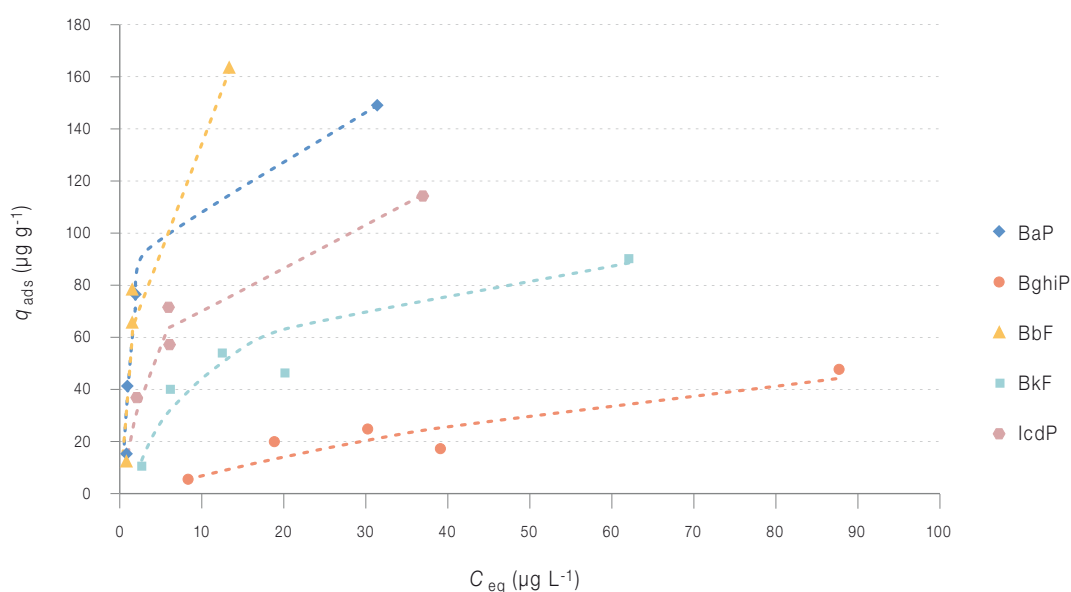
Estabelecido o tempo de equilíbrio (180 min), realizaram-se os ensaios de equilíbrio para o traçado das isotérmicas de adsorção (17), isto é, curvas que traduzem a forma como o soluto é adsorvido pela superfície do sólido. Graficamente correspondem à representação da quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente (q_{ads}) em função da concentração de soluto na solução em equilíbrio (C_{eq}) (gráfico 2).

O ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich revelou que a equação que melhor se ajusta às isotérmicas obtidas é o modelo de Langmuir. Com efeito, este modelo traduz uma isotérmica em que à medida que aumenta a concentração da fase líquida a quantidade adsorvida vai diminuindo, até se atingir um patamar que corresponde à saturação da superfície. Os resultados demonstram de facto que, com exceção do BghiP, para as concentrações de equilíbrio mais elevadas as curvas mostram uma tendência para alcançar um patamar.

_Conclusões

Sobre a aplicação de um subproduto da indústria da cortiça na remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) em solução aquosa, conclui-se que os resultados obtidos neste trabalho demonstraram, inequivocamente, que a amostra obtida por aglutinação de cortiça em condições hidrotérmicas (PACE) poderá constituir uma alternativa viável face aos adsorventes atualmente utilizados para esse efeito, nomeadamente carvões ativados.

Gráfico 2: ↓ Isotérmicas de adsorção de HAPs para a amostra de cortiça PACE à temperatura ambiente.



Os símbolos correspondem aos pontos experimentais e a linha representa o ajuste pelo modelo Langmuir.

Financiamento e agradecimentos:

Este trabalho foi suportado financeiramente pelo programa QREN-COMPETE, através do projeto de investigação Watercork (nº 2009/5523). Os autores agradecem à Corticeira Amorim pela preparação e fornecimento das amostras de cortiça; e às empresas Quimitejo e Norit pelo fornecimento das amostras dos carvões ativados.

Referências bibliográficas:

- (1) Ghiselli G, Jardim W. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quím. Nova.* 2007;30(3):695-706. www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/31.pdf
- (2) Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de agosto. DR 1ª Série, nº 164: 5747:65. Estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. <https://dre.pt/application/file/640836>
- (3) Wu B, Zhang Y, Zhang XX, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the source water and drinking water of China: Quantitative analysis based on published monitoring data. *Sci Total Environ.* 2011;410-411:112-8.
- (4) Chen B, Yuan M, Liu H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *J Hazard Mater.* 2011;188(1-3):436-42
- (5) Pérez-Gregorio MR, García-Falcón MS, Martínez-Carballo E, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes. *J Hazard Mater.* 2010;178(1-3):273-81.
- (6) Silva M, Fernandes A, Mendes A, et al. Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bio-regeneration system for molinate removal from effluents. *Water Res.* 2004;38(11):2677-84.
- (7) Boving TB, Zhang W. Removal of aqueous-phase polynuclear aromatic hydrocarbons using aspen wood fibers. *Chemosphere.* 2004;54(7):831-9.
- (8) Rodríguez-Cruz S, Andrades MS, Sanchez-Camazano M, et al. Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides. *Environ Sci Technol.* 2007;41(10):3613-9.
- (9) Adachi A, Takagi S, Okano T. Studies on removal efficiency of rice bran for pesticides. *J. Health Sci.* 2001;47(2):94-8.
- (10) Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environ Int.* 2002;28(1-2):29-33.
- (11) Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Manag.* 2001;21(4):381-7.
- (12) Olivella MÀ, Jové P, Oliveras A. The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants-Study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2011;46(8):824-32.
- (13) NP EN ISO 8467:1986. Qualidade da água - determinação do Índice de Permanganato.
- (14) José S. Valorização de subprodutos da indústria de cortiça na remoção de contaminantes (orgânicos) em águas: relatório final do projeto QREN WaterCork, 2013. <http://repositorio.insa.pt/handle/10400.18/2102>
- (15) Mackay AA, Gschwend PM. Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood. *Environ. Sci. Technol.* 2000;34(5):839-45.
- (16) Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater.* 2006;136(3):681-9.
- (17) Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918;40(9):1361-1403.