



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Analítica
Laboratório de Química Ambiental

**USO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E
FERRO ELEMENTAR NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA
SUBTERRÂNEA CONTENDO COMPOSTOS
ORGANOCLORADOS**

Aluna: **Tatiana Langbeck de Arruda**

Orientador: **Wilson de Figueiredo Jardim**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Campinas, 04 de novembro de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP**

Ar69u Arruda, Tatiana Langbeck de.
 Uso de processos oxidativos avançados e ferro
 elementar na remediação de água subterrânea contendo
 compostos organoclorados / Tatiana Langbeck de
 Arruda. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. *Fenton*. 2. Ferro elementar. 3. Compostos
organoclorados. 4. Processos Oxidativos Avançados.
I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Use of advanced oxidation process and zero valent iron in the remediation of groundwater containing chlorinated compounds

Palavras-chaves em inglês: Fenton, Zero valent iron, Chlorinated compounds, Advanced oxidation process

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Analítica

Banca examinadora: Wilson de Figueiredo Jardim (Presidente), Edson Tomaz (FEQ); Anne Hélène Fostier (IQ)

Data de defesa: 04/11/2005

DEDICATÓRIA

A Deus, que primeiramente me deu a oportunidade de estar aqui.

Aos meus pais, Mariolga e Jesus pelo apoio e confiança.

Ao meu irmão, Alessandro, onde quer que esteja.

Dedico esta dissertação.

MENSAGEM AOS AMIGOS

*“As pessoas mais felizes não têm as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor das oportunidades
que aparecem em seus caminhos.”*

(Clarice Lispector)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, pela orientação e paciência durante o desenvolvimento desta dissertação a qual parecia que não sairia do papel...

Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental, pela atenção especial que me dedicaram e por tudo que me ensinaram nos poucos momentos em que estivemos juntos.

Ao José Lopes, que primeiramente me deu a oportunidade de desenvolver esta dissertação, aliando o estudo, com as minhas atividades profissionais dentro da RHODIA.

Ao Ronaldo Nascimento e Rosmary de Nadai, que com toda a experiência profissional e, em especial de vida, me ajudaram no desenvolvimento desta dissertação.

Ao amigo José Eduardo Cielo que, sempre com muito profissionalismo e interesse, me ajudou com a montagem de todos os pilotos e me ensinou, com todos os seus anos de experiência que sempre existe uma saída pra tudo...

Ao amigos Elon Veloso, Érika Matoso, Alcidinéa Pereira, Cristina Schuch, Márcia Guilherme, José Arildo (Pira) e João Marcelo, que muito contribuíram com as análises químicas e também, na interpretação dos dados.

Ao Leandro e também aos meus queridos estagiários Karina, Letícia, Esdras, Eliane e André, que muito contribuíram me ajudando nas atividades de laboratório.

Ao amigo Jair Maggioni, pela amizade e grande colaboração nas discussões deste trabalho.

Às amigas Fátima Veiga e Fabiana e ao amigo César, que muito me auxiliaram com a pesquisa bibliográfica.

Ao Marcos Albanesi, Cristiane Affonso e Pedro Spina, que colaboraram grandemente, fornecendo dados de campo e, providenciando condições operacionais para a realização dos pilotos.

Ao Toninho que me incentivou a continuar e sempre me dizia: "Tudo nesta vida é simples... depende de como você vê as coisas".

Ao Daniel Closs... que sempre será importante na minha vida.

Ao pessoal da CPG que me alertava sobre os prazos, créditos, etc., por muitas vezes eu estar longe da UNICAMP.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram e que, por ventura, eu tenha me esquecido... desculpem-me.

À RHODIA, que me cedeu o espaço, o tempo e os recursos para a realização desta dissertação.

Muito Obrigada.

CURRICULUM VITAE

TATIANA LANGBECK DE ARRUDA

tatiana.arruda@br.rhodia.com ; tlarruda@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Pós-Graduação: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental
Mestrado em Química Analítica
Período: 2002/2005

Superior: Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUCCAMP)
Instituto de Ciências Biológicas e de Química
Bacharelado em Química Tecnológica
Período: 1998/2001

Secundário: Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado” (ETECAP)
Técnico em Química
Período: 1995/1997

ATIVIDADES DE PESQUISA E EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP

“Uso de Processos Oxidativos Avançados e Ferro Elementar na Remediação de Água Subterrânea contendo Compostos Organoclorados”, desenvolvido no Departamento de Química Analítica, Laboratório de Química Ambiental.

Período: Fevereiro de 2002 a Novembro de 2005.

Trainee / Pesquisador Junior

Empresa: Rhodia Poliamida & Especialidades Ltda. – Centro de Pesquisas de Paulínia/Tecnologia AL
Principais atividades: Estudo de tecnologias para remediação de solos e águas subterrâneas, Análises Ecotoxicológicas visando Avaliações de Impactos Ambientais, Implementação de Sistemas de Qualidade em Laboratórios (ISO 17025 e BPL).
Período: Janeiro/2002 – data atual

Estágio para conclusão do curso de Bacharelado em Química Tecnológica

Empresa: Rhodia Brasil Ltda. – Centro de Pesquisas de Paulínia/Tecnologia AL
Principais atividades: Estudos de tecnologias para remediação de solos e água subterrâneas, Gerenciamento de resíduos químicos, Implementação de normas HSE (Segurança, Saúde Ocupacional e Meio Ambiente).

Período: Janeiro/2001 – Dezembro/2001

Técnica em Química

Empresa: Prodome Química & Farmacêutica Ltda. – Controle de Qualidade
Principais atividades: Análise de matérias-primas, controle químico de água, validação de métodos e equipamentos e emissão de SOP (Standard Operation Procedures).
Período: Julho/98 – Dezembro/2000

Estágio para conclusão do Curso Técnico em Química

Empresa: Prodome Química & Farmacêutica Ltda. – Controle de Qualidade
Principais atividades: Análise de matérias-primas: testes químicos e físicos; Análise de matérias-primas e produtos acabados em HPLC (Cromatografia Líquida); Controle de material de embalagem.
Período: Janeiro/98 – Junho/1998

PALESTRAS E CONGRESSOS

- Participação na 6ª, 7ª e 8ª Semanas de Estudos do Curso de Química, patrocinadas pela Pontifícia Universidade Católica de Campinas.
- Participação no Seminário Brasil X Reino Unido – Enfrentando os Desafios Ambientais – São Paulo – Setembro de 2003
- Participação no III Seminário Internacional Clean Environmental Brasil – Amostras de Águas Subterrâneas – São Paulo – 13-14 Novembro de 2003.
- Participação no I Congresso de Meio Ambiente de Paulínia e Região Metropolitana de Campinas – Câmara Municipal de Paulínia – de 21 a 25 Junho de 2004.
- Participação na Sessão de Treinamento "Ecologia Industrial" – Oferecido por Mesa Redonda Paulista de Produção + Limpa (UNIP), CETESB – São Paulo – 21 de Setembro de 2004.
- Participação na 1ª Oficina de Trabalho de Reuso de Água Não-Potável – CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS (CNRH) – Câmara Técnica de Ciência e Tecnologia (CTCT) – Sede da FIESP – São Paulo – SP, 23 e 24 de agosto de 2005.
- Participação no III Seminário de Políticas de Gestão da Qualidade do Solos e das Águas Subterrâneas oferecido pela AESAS, Centro Brasileiro Britânico de São Paulo – SP, 27 e 28 de Setembro de 2005.

CURSOS E EVENTOS (total de 31, dentre eles):

- Métodos de Avaliação da Toxicidade de Poluentes a Organismos Aquáticos – CETESB, São Paulo – 2004.
- Treinamento em Boas Práticas de Laboratório (BPL) e ISO 17025 – PAJ Morel, Vinhedo – 2003.
- II EPOA – Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados – Unicamp/Degussa, Campinas – 2003.
- Gestão Financeira e Econômica – Rhodia Poliamida & Especialidades LTDA, São Paulo – 2003.
- Posturas e Estilos de Negociação – Marcondes e Consultores Associados, São Paulo – 2002.
- Comunicação Negocial – W2 Comunicação Negocial, São Paulo – 2002.
- Relações Interpessoais e Liderança – WHG Consultoria, São Paulo – 2002.
- Análise de Risco Ambiental – HIDROPLAN / Rhodia, Paulínia – 2001.
- Curso de Validação em Análises Químicas – BLUEPOINT Química Ambiental e Analítica, Campinas – 2000.

PRÊMIO

Prêmio LAVOISIER conferido pelo CRQ (Conselho Regional de Química) – IV Região ao melhor aluno do curso de Bacharelado em Química Tecnológica no período de 1998/2001, da PUC-Campinas, com média aritmética de 9,0.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS E CONGRESSOS

Arruda, Tatiana; Jardim, Wilson de Figueiredo. **Uso de Ferro Elementar e Reagente de Fenton na Remediação de Água Subterrânea contendo Compostos Organoclorados.** III EPOA – Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Livro de Resumos: POA-110. Centro de Convenções da UNICAMP, Campinas – SP, 03-05 de Outubro de 2005.

Morel, Pierre; Arruda, Tatiana Langbeck; Morel, Maria Beatriz. **Cálculo de Incertezas nas Grandezas de Influência em Ensaios Biológicos.** METROSUL IV – IV Congresso Latino-Americano de Metrologia, Foz do Iguaçu, Paraná – Brasil, 9-12 de Novembro de 2004.

OUTROS

Monitória da Disciplina de Química Orgânica I para os alunos do Segundo Ano do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica da PUC – Campinas, 2000.

RESUMO

USO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E FERRO ELEMENTAR NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTENDO COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

A remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados foi avaliada neste trabalho usando os processos UV (fotólise), Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Testou-se também um sistema redutivo com ferro elementar visando a desalogenação redutiva dos compostos. Todos os experimentos foram realizados sob fluxo ascendente, tanto nos sistemas com recirculação quanto nos sistemas com passagem única, com uma amostra de água subterrânea de um poço de monitoramento instalado na Usina Química de Cubatão da Rhodia. A concentração de alguns compostos atingia valores de até 400 mg L^{-1} , sendo monitorada a degradação de dez compostos majoritários. Os ensaios oxidativos de destruição mostraram reduções superiores a 99% para alguns compostos, especialmente no sistema foto-Fenton na proporção mássica de 1:10 (COD: H_2O_2), que produziu um efeito sinérgico quando comparado ao uso isolado da radiação ultra-violeta (UV). Por outro lado, os sistemas oxidativos também mostraram perdas significativas por volatilização, o que levou ao estudo do sistema redutivo com ferro elementar. Neste sistema foram utilizadas colunas de vidro preenchidas com ferro granulado (100 Mesh), onde observou-se reduções superiores a 99% para a maioria dos compostos. A cinética de degradação observada foi de pseudo primeira ordem em relação ao contaminante e dependente do tempo de residência da amostra na coluna. Um ensaio oxidativo com reagente de Fenton combinado com o tratamento redutivo mostrou que a concentração era reduzida em até 1/3 do valor original para dois compostos (clorofórmio e tetracloroetileno) que não atingiram o objetivo proposto durante o ensaio redutivo. Uma comparação econômica entre a tecnologia atualmente utilizada (adsorção em leitos de carvão ativado) e a desalogenação redutiva estimou ganhos significativos desta última quando considerados os custos de disposição final do carvão.

Palavras-chave: Fenton, ferro elementar, remediação, compostos clorados

ABSTRACT

USE OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND ZERO VALENT IRON IN THE REMEDIATION OF GROUNDWATER CONTAINING CHLORINATED COMPOUNDS

The remediation of groundwater containing organochlorine compounds was evaluated in this work using UV (photolysis), Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) and photo-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). A reductive system using zero valent iron aiming the reductive dehalogenation of the compounds has also been tested. All the experiments were performed using an upflow reactor operating in a recirculating systems as well as in a single pass mode, using groundwater sample from a monitored well from Rhodia's Cubatão Chemical Plant. The concentration of the compounds reached up to 400 mg L^{-1} each, while the degradation of the ten most concentrated compounds was monitored. Destructive oxidation yielded reductions higher than 99% for some compounds, especially when using the photo-Fenton system in a 1:10 ($\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$) mass proportion, which produced a synergic effect when compared to the use of ultraviolet radiation (UV) alone. On the other hand, the oxidative systems also presented significant losses through volatilization, which led to the study of the reductive system using zero valent iron. In this system, a glass column packed with granulated iron (100 Mesh) was used, where reductions higher than 99% were achieved for most compounds. The degradation kinetics followed a pseudo first order reaction related to the contaminant and was dependent on the sample residence time in the column. An oxidative test using Fenton reagent after the reductive treatment presented reductions up to three times in the concentration of two compounds that have not achieved the proposed goals: chloroform and tetrachloroethylene. An economical assessment between the currently applied technology (adsorption in activated carbon bed) and the reductive dehalogenation presented significant savings when the cost of the final disposal of the activated carbon was taken into account.

Keywords: Fenton, zero valent iron, remediation, chlorinated compounds

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS		xxi
LISTA DE TABELAS		xxv
LISTA DE FIGURAS		xxix
1	Introdução	1
2	Objetivos	5
3	Histórico da Contaminação	6
4	Revisão de Literatura	11
4.1	Características dos Compostos em Estudo.....	11
4.1.1	Pesticidas	11
4.1.1.1	Dados dos Compostos em Estudo	12
4.2	Destruição de Compostos Organoclorados via Oxidação e Redução	16
4.2.1	Processos Químicos Oxidativos	17
4.2.1.1	POA.....	17
4.2.1.1.1	Peróxido de Hidrogênio e Reagente de Fenton	18
4.2.1.1.2	Oxidação por UV.....	21
4.2.1.1.3	Fotólise UV de H ₂ O ₂ e Processo Foto-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	25
4.2.1.1.4	Fotocatálise Heterogênea (UV/TiO ₂)	29
4.2.1.1.5	Oxidação por Ozônio (O ₃).....	35
4.2.1.2	Desalogenação Química	38
4.2.2	Processos Químicos Redutivos.....	42
4.2.2.1	Ferro Elementar (Fe ⁰).....	42
4.2.3	Processos Biológicos Oxidativos.....	54
4.2.3.1	Processos Aeróbios.....	54
4.2.3.2	Processos Anaeróbios.....	55
4.2.4	Processos Biológicos Redutivos.....	56
4.2.4.1	(Bio) Desalogenação Redutiva	56
4.3	Processos de Transferência de Fase e Processos Destrutivos	60
5	Materiais e Métodos	67
5.1	Reagentes	67

5.2	Equipamentos e Acessórios	67
5.3	Amostragem	68
5.4	Limpeza de Material	70
5.5	Procedimentos Analíticos	71
5.5.1	Carbono Orgânico	71
5.5.2	Espectro na Região UV/VIS	71
5.5.3	pH.....	72
5.5.4	Cloreto.....	72
5.5.5	Ferro.....	74
5.5.6	Compostos Organoclorados.....	75
5.5.6.1	Padrões de Organoclorados Utilizados	75
5.5.6.2	Quantificação dos Compostos.....	75
5.5.6.2.1	Ensaios Oxidativos de Destruição	75
5.5.6.2.2	Ensaios Redutivos de Destruição	76
5.5.6.3	Curvas Analíticas.....	77
5.6	Estudo para Degradação dos Organoclorados	79
5.6.1	Ensaios Oxidativos de Destruição	79
5.6.1.1	Reator Fotoquímico	79
5.6.1.2	Amostras	79
5.6.1.3	Condições dos Ensaios utilizando o Reator Trojan UV-MAX	80
5.6.1.4	Ensaio de Controle (Branco)	81
5.6.1.5	Ensaio UV (Fotólise).....	81
5.6.1.6	Ensaio para Teste da Influência da Concentração de H ₂ O ₂	81
5.6.2	Ensaios Redutivos de Destruição com Ferro Elementar (Fe ⁰)	81
5.6.2.1	Ensaios com Recirculação	81
5.6.2.2	Ensaios com Passagem Única.....	82
6	Resultados e Discussões	84
6.1	Características da Amostra em Estudo	84
6.2	Ensaios de Fotólise	87
6.2.1	Ensaio de Controle	87
6.2.2	Ensaio UV	90

6.2.3	Influência da Concentração de H_2O_2	94
6.3	Resumo dos Ensaios Destrutivos Via Oxidação	101
6.4	Ensaios com Ferro Elementar	102
6.4.1	Ensaios com Recirculação	103
6.4.2	Ensaios com Passagem Única	110
6.5	Estimativa de Custo da Aplicação da Tecnologia com Ferro Elementar	121
7	Conclusões e Discussão Geral	124
8	Referências Bibliográficas	126
APÊNDICES		137

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2,4-D	Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético
2,4,5-T	Ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APEG	Do inglês: Polietileno Glicol de Metal Alcalino
BC	Banda de Condução
BCD	Do inglês: Decomposição catalisada por base
BV	Banda de Valência
CADRI	Certificado de Aprovação para Destinação de Resíduos Industriais
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia Gasosa
CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Composto Orgânico Volátil
CPP	Centro de Pesquisas de Paulínia
CT	Carbono Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCA	Ácido dicloroacético
DCE	Dicloroetano
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano 1,1,1-Tricloro-2,2-bis(<i>p</i> -clorofenil)etano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNAPL	Do inglês: Fase líquida densa não aquosa - <i>dense non aqueous phase liquid</i>
DOM	Do inglês: Matéria orgânica dissolvida

DQO	Demanda Química de Oxigênio
e^-	Elétron
e^-_{BC}	Elétron gerado na banda de condução
EPI	Equipamento de Proteção Individual
ETAS	Estação de Tratamento de Água Subterrânea
$h\lambda$	Energia de um fóton de luz
h^+	Lacuna fotogerada
HCB	Hexaclorobenzeno
ICP OES	Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente
ISO	International Organization for Standardization
Koc	Coeficiente de Adsorção à Matéria Orgânica
KPEG	Do inglês: Polietileno Glicol de Potássio
L	Litro
LD	Limite de Detecção
LQA	Laboratório de Química Ambiental
$mg\ L^{-1}$	Miligramas por litro
MS	Ministério da Saúde
NA	Nível d'água
NaPEG	Do inglês: Polietileno Glicol de Sódio
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
ONG	Organização não-governamental
PCE	Percloroetileno; tetracloroetileno, tetracloroeteno
PCF	Pentaclorofenol
PCB	Bifenilas policloradas
PCDD	Dibenzo-p-dioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
PEG	Polietilenoglicol
PM	Poço de Monitoramento
POA	Processo Oxidativo Avançado

PVC	Do inglês: Cloreto de PoliVinila
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Instituto Nacional de Saúde e Proteção Ambiental da Holanda)
SMA	Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo
TCA	1,1,1-Tricloroetano
TCE	Tricloroetileno; tricloroeteno
TOC	Do inglês: Carbono Orgânico Total (COT)
USEPA	Do inglês: Agência de Proteção Ambiental Americana
UQC	Usina Química de Cubatão
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
λ	Comprimento de Onda de Luz

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Principais aplicações e informações toxicológicas dos compostos organoclorados em estudo	14
Tabela 4.2: Principais características e valores de referência dos compostos organoclorados em estudo	15
Tabela 4.3: Potenciais de oxidação dos oxidantes mais comuns (adaptado de SIEGRIST <i>et alii</i> , 2001)	18
Tabela 4.4: Compostos degradados sob condições anaeróbias	56
Tabela 4.5: Quantidade de compostos organoclorados adsorvidos em carvão ativado.....	64
Tabela 5.1: Reagentes utilizados na realização dos ensaios de remediação	67
Tabela 5.2: Equipamentos e acessórios utilizados na realização dos ensaios de remediação.....	68
Tabela 5.3: Condições de análise do GC-ECD – Ensaios Oxidativos.....	76
Tabela 5.4: Condições de análise do GC-ECD – Ensaios redutivos	76
Tabela 6.1: Principais características da água subterrânea segundo a Portaria 518 do Ministério da Saúde – Potabilidade (£)	85
Tabela 6.2: Resultados de pH, COD, cloreto e absorbância do ensaio de controle.....	88
Tabela 6.3: Perdas por volatilização no ensaio de controle	89
Tabela 6.4: Resultados de pH, COD e cloreto do ensaio UV	90
Tabela 6.5: Resultados de pH, COD e cloreto do ensaio UV/H ₂ O ₂ na proporção mássica de 1:10 (COD:H ₂ O ₂).....	95
Tabela 6.6: Resultados de pH, COD e cloreto do ensaio UV/H ₂ O ₂ na proporção mássica de 1:100 (COD:H ₂ O ₂).....	98
Tabela 6.7: Resumo dos ensaios de destruição via oxidação.....	101
Tabela 6.8: Composição do ferro elementar (Fonte: OMG Americas)	102
Tabela 6.9: Dados para determinação do volume de poro.....	102
Tabela 6.10: Resultados de pH, COD, ferro e cloreto do segundo ensaio com ferro elementar realizado a 2,8 mL min ⁻¹	105

Tabela 6.11: Resultados de pH, COD, ferro e cloreto do terceiro ensaio com ferro elementar realizado a $5,6 \text{ mL min}^{-1}$	108
Tabela 6.12: Resultados de pH, COD, ferro e cloreto dos ensaios com ferro elementar com passagem única realizado em diferentes vazões	112
Tabela 6.13: Resumo dos ensaios de destruição via redução com passagem única.....	115
Tabela 6.14: Resultados de pH e COD para o ensaio com ferro elementar com passagem única realizado a 5 mL min^{-1}	119
APÊNDICE I	138
Tabela IA: Características da Água Subterrânea segundo a Portaria 518 MS – Potabilidade.....	138
APÊNDICE II	140
Tabela IIA: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio controle	140
Tabela IIB: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio controle	140
Tabela IIC: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio UV	140
Tabela IID: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio UV	141
Tabela IIE: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:10	141
Tabela IIF: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:10.....	141
Tabela IIG: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:100	142
Tabela IIH: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:100.....	142
APÊNDICE III	143
Tabela IIIA: Concentração dos compostos organoclorados no primeiro ensaio com ferro elementar realizado a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$	143
Tabela IIIB: Concentração dos compostos organoclorados no segundo ensaio com ferro elementar realizado a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$	143

Tabela IIIC: Concentração dos compostos organoclorados no terceiro ensaio com ferro elementar realizado a $5,6 \text{ mL min}^{-1}$	143
Tabela IIID: Concentração dos compostos organoclorados nos ensaios com ferro elementar com passagem única em diferentes vazões	144
Tabela IIIE: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio com ferro elementar realizado a 5 mL min^{-1}	145
APÊNDICE IV	146
Avaliação Econômica da Tecnologia Proposta (nº01).....	146
APÊNDICE V	147
Avaliação Econômica da Tecnologia Proposta (nº02).....	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Localização das áreas contaminadas. Os pontos em vermelho indicam as dez áreas contaminadas pela disposição inadequada de resíduos.....	8
Figura 3.2: Esquema da aplicação de tecnologia de baixo impacto para o meio ambiente: confinamento geotécnico e bombeamento de pluma pré-existente.....	9
Figura 3.3: Esquema de tratamento de água subterrânea pelo processo de adsorção em leito de carvão ativado.....	10
Figura 4.1: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor	30
Figura 4.2: O processo de decomposição catalisada por base (modificado de USEPA, 1996).....	40
Figura 4.3: O processo de desalogenação com glicolato (modificado de USEPA, 1996).....	41
Figura 4.4: Esquema de tratamento de água subterrânea utilizando-se de barreira permeável reativa contendo ferro granular	44
Figura 4.5: Mecanismos preliminares de corrosão do ferro e redução de organoclorados.....	49
Figura 4.6: Mecanismo de corrosão do ferro e redução de organoclorados	51
Figura 4.7: Mecanismos de desalogenação anaeróbia para compostos aromáticos (modificado de USEPA, 1991)	58
Figura 4.8: Mecanismos de desalogenação anaeróbia para compostos não-aromáticos (modificado de USEPA, 1991)	58
Figura 4.9: Caminho para desalogenação de HCB via comunidade microbiana anaeróbia (USEPA, 1991)	59
Figura 4.10: Fluxograma de blocos do sistema de tratamento por carvão ativado.....	60
Figura 4.11: Fluxograma geral do processo das ETAS da Rhodia Cubatão	61
Figura 4.12: Exemplos de zeólitas: estrutura cristalina regular	61

Figura 4.13: Esquema de tratamento de água contaminada através de colunas contendo carvão ativado	63
Figura 5.1: Vista geral do poço de monitoramento (PM-11) utilizado para coleta da água subterrânea	69
Figura 5.2: Detalhe superior da bomba elétrica instalada no PM-11	69
Figura 5.3: Detalhe construtivo de um poço de monitoramento segundo a ABNT	70
Figura 5.4: Curva analítica para determinação da concentração de cloreto por cromatografia iônica em coluna Dionex	73
Figura 5.5: Cromatograma típico obtido na determinação de cloreto por cromatografia iônica em coluna Dionex	73
Figura 5.6: Curva analítica para determinação da concentração de ferro utilizando ICP OES	74
Figura 5.7: Cromatograma típico da amostra bruta (antes de qualquer tratamento)	78
Figura 5.8: Cromatograma típico da amostra após o tratamento redutivo	78
Figura 5.9: Cromatograma típico da amostra após o tratamento oxidativo	78
Figura 5.10: Foto ilustrativa do sistema oxidativo de destruição utilizando sistema em recirculação	80
Figura 5.11: Foto ilustrativa do sistema redutivo de destruição com reciclo da amostra (sistema fechado)	82
Figura 5.12: Foto ilustrativa do sistema redutivo de destruição com passagem única (sistema aberto)	83
Figura 6.1: Detalhe do comportamento da amostra frente ao H_2O_2	86
Figura 6.2: Detalhe do comportamento das amostras em diferentes tempos de reação após adição de $NaOH$ 1 mol L^{-1} (Ensaio UV)	86
Figura 6.3: Detalhe do comportamento das amostras em diferentes tempos de reação após adição de $NaOH$ 1 mol L^{-1} (Ensaio UV/ H_2O_2 1:100)	86
Figura 6.4: Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação fotooxidativa com reciclo de amostra (sistema fechado)	87

Figura 6.5: Redução na concentração dos compostos organoclorados durante o ensaio controle, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão apagada	89
Figura 6.6: Espectros de absorção (200-400nm) obtidos para as amostras no ensaio UV	92
Figura 6.7: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o ensaio UV, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão acesa	93
Figura 6.8: Espectros de absorção (200-400nm) obtidos para as amostras no ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:10	96
Figura 6.9: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:10, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão acesa	97
Figura 6.10: Espectros de absorção (200-400nm) obtidos para as amostras no ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:100	99
Figura 6.11: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o ensaio UV/H ₂ O ₂ 1:100, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão acesa	100
Figura 6.12: Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação redutiva com recirculação	103
Figura 6.13: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o primeiro ensaio com ferro elementar, realizado a uma vazão de 2,8 mL min ⁻¹	104
Figura 6.14: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o segundo ensaio com ferro elementar, realizado a uma vazão de 2,8 mL min ⁻¹	106
Figura 6.15: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o terceiro ensaio com ferro elementar, realizado a uma vazão de 5,6 mL min ⁻¹	109
Figura 6.16: Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação redutiva com passagem única (sistema aberto)	111

Figura 6.17: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 100 mL min ⁻¹	113
Figura 6.18: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 39 mL min ⁻¹	113
Figura 6.19: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 10 mL min ⁻¹	114
Figura 6.20: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 1 mL min ⁻¹	114
Figura 6.21: Porcentagem de remoção de COD nos ensaios de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única	115
Figura 6.22: Detalhe da redução da concentração de alguns compostos organoclorados durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 10 mL min ⁻¹ . Os valores dentro dos quadros representam a relação entre a concentração final e a concentração inicial	116
Figura 6.23: Detalhe da redução na concentração de alguns compostos organoclorados durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 1 mL min ⁻¹ . Os valores dentro dos quadros representam a relação entre a concentração final e a concentração inicial	117
Figura 6.24: a) Coluna após o ensaio realizado a vazão 1 mL min ⁻¹ ; b) Detalhe da parte superior da coluna	118

Figura 6.25: Detalhe da amostra antes e após a adição de peróxido de hidrogênio, respectivamente	119
Figura 6.26: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 5 mL min ⁻¹ . O valor de 1000 µg L ⁻¹ indica o padrão segundo o CONAMA para o clorofórmio. Os valores indicados com a seta, correspondem às concentrações antes e após o tratamento oxidativo com Fenton	120

1 Introdução

O fim da Primeira Guerra Mundial trouxe para além dos centros urbanos da Europa ocidental e Estados Unidos, o início do desenvolvimento econômico, científico e tecnológico de muitos países, entre eles o Brasil. Os efeitos da queda da Bolsa de Nova Iorque e as mudanças geradas pela Revolução de 1930 modificaram os eixos da política econômica brasileira, tornando-a mais nacionalista e industrialista. Dentro deste contexto, as dificuldades provocadas pela Segunda Guerra Mundial ao comércio internacional, fortaleceram a estratégia de substituição pelo Brasil, das importações, promovendo a intensificação do processo de expansão industrial nas décadas de 40 e 50. Esta época ficou conhecida como Era Tecnológica, ou ainda, Industrialização.

Até esse período a concentração de halo-orgânicos na superfície terrestre permanecia praticamente constante devido ao estabelecimento de um equilíbrio entre a biosíntese e a biodegradação (FABER, 1997). A partir de então, as atividades industriais em larga escala levaram ao intenso acúmulo de compostos químicos tóxicos no meio ambiente. O uso indiscriminado de pesticidas recalcitrantes à degradação biológica foi o principal precursor da situação problemática das áreas contaminadas hoje existentes. Aliado a isso, diferentes processos industriais geraram quantidades significativas de poluentes, situação agravada pelo vazamento de tanques de armazenagem ou ainda, disposição inadequada de resíduos (MATHEUS, 1998; MACHADO, 1998).

Desde então a poluição ambiental passou a ser um assunto de interesse público, visto que o problema tem se agravado largamente com o passar dos anos, colocando em risco a saúde da comunidade e também, comprometendo as gerações futuras. Prova disso é a Lei de Crimes Ambientais nº9.605 de fevereiro de 1998, que pune os responsáveis – muitas vezes sem direito a fiança – obrigando-os a reverter os danos provocados no Meio Ambiente. Dessa forma, tanto pessoas (físicas ou jurídicas) como instituições (públicas ou privadas), devem seguir rigorosamente as normas e padrões de controle ambiental adotados pelo estado e/ou federação, como por exemplo a Portaria 518 do Ministério da Saúde 2004), a Resolução 357 (2005) do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), entre outros, e na ausência de padrões

nacionais, recorrem-se muitas vezes aos padrões internacionais mais restritivos, como é o caso da Lista Holandesa (2000). Por outro lado, com valores de intervenção cada vez menores tanto para solos como para águas, o desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis e seletivas faz-se igualmente necessário. Neste contexto, a comunidade científica passa a desempenhar um papel fundamental nos processos de reparação de danos ambientais, oferecendo as ferramentas de medição mais precisas e identificando suas incertezas (TORRES, 2003). Vale lembrar que a emissão de um dado analítico não consistente pode até mesmo acarretar no fechamento de um sítio.

Diante da evolução do assunto “meio ambiente” e, particularmente, pensando em como atingir os padrões restritivos de controle surgiram novas formas de gerenciar o assunto. O conceito do desenvolvimento sustentável e as ferramentas de gestão ambiental, tais como a ISO 14001 (1996), estão em constante discussão.

A idéia do desenvolvimento sustentável, por exemplo, busca conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental e, ainda, o fim da pobreza no mundo. A Agenda 21, elaborada em Julho de 1992, prescreveu a seguinte frase: “A humanidade de hoje tem a habilidade de desenvolver-se de uma forma sustentável, entretanto é preciso garantir as necessidades do presente sem comprometer as habilidades das futuras gerações em encontrar suas próprias necessidades”. Em seu sentido mais amplo, a estratégia de desenvolvimento sustentável visa promover a harmonia entre os seres humanos e entre a humanidade e a natureza. A aplicação do conceito à realidade requer, no entanto, uma série de medidas tanto por parte do poder público como da iniciativa privada, assim como exige um consenso internacional. É preciso frisar ainda a participação de movimentos sociais, constituídos principalmente na forma de ONGs (Organizações Não-Governamentais), na busca por melhores condições de vida associadas à preservação do meio ambiente e também à condução da economia adequada a tais exigências.

Perante os protocolos internacionais de qualidade (no caso ISO 14001), priorizam-se o uso de tecnologias limpas, capazes de minimizar a geração de subprodutos, com máxima eficiência e, acima de tudo, qualidade. Com isso, reduzem-se custos e aumenta-se a competitividade, garantindo a longevidade da referida instituição no

mercado, que a cada dia torna-se além de mais competitivo, mais exigente com os assuntos relacionados à questão ambiental.

Como dito anteriormente, todos estes conceitos estão sendo criados por um histórico inadequado de ocupação dos solos e geração intensiva de resíduos. Por este motivo, além da preocupação com os solos, os países industrializados, principalmente Estados Unidos e Europa, passaram a dar nas últimas três décadas, especial atenção às águas subterrâneas (CETESB, 2004).

A poluição das águas, tanto superficiais como subterrâneas, está relacionada a uma série de fatores, a saber:

- Uso indiscriminado de pesticidas, fertilizantes, que por meio da chuva são carregados para as águas superficiais ou lixiviam até encontrarem a água subterrânea;
- Uso e ocupação inadequados do solo, como por exemplo, a prática de disposição de resíduos tóxicos e falta de planejamento municipal;
- Lançamento de despejos industriais (poluentes orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial) e/ou esgoto doméstico (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias) diretamente nos cursos d'água.
- Poluentes advindos da drenagem de áreas agrícolas e urbanas: fezes de animais e material em suspensão.

Além disso, se considerarmos o uso excessivo de água para a grande diversidade de atividades que conhecemos, o problema ambiental se torna ainda mais grave. Deve-se lembrar que a disponibilidade de água doce na natureza é limitada pelo alto custo da sua obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso da água do mar e das águas subterrâneas. Deve ser, portanto, da maior prioridade, a preservação, o controle e a utilização racional das águas doces superficiais (CETESB, 2004).

Baseado em todos esses pontos, a procura de alternativas eficientes para o destino dos compostos poluentes tem aumentado. Parâmetros de emissão cada vez mais restritivos exigem esforços voltados para o reuso e também inovações tecnológicas que permitam a descontaminação, tanto de sítios contaminados, quanto de resíduos que

ainda vêm sendo gerados. Dentro desse quadro de inovação encontram-se os POA (Processos Oxidativos Avançados) e também os processos redutivos, por tratarem-se de tecnologias destrutivas que geram substâncias inócuas tais como a água, o gás carbônico e íons inorgânicos, com custo e operação acessíveis e que por este motivo, serão tratados neste trabalho.

2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi buscar, dentre os Processos Oxidativos Avançados e também redutivos, aquele que tivesse melhor desempenho no tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados.

Os processos testados em laboratório foram:

- Processo UV (Fotólise)
- Processo UV/H₂O₂ (Foto-Fenton)
- Processo redutivo (Ferro elementar)

Como objetivo secundário realizou-se uma comparação do processo que apresentou melhor desempenho, com a tecnologia em uso na remediação, que consiste no uso de carvão ativado, apresentando as principais vantagens e desvantagens de cada uma delas. Além disso, realizou-se uma estimativa do custo envolvido para a aplicação do processo proposto, tomando como base os custos dos reagentes utilizados nesta pesquisa. Uma estimativa do custo de operação da tecnologia hoje em operação também é apresentada.

3 Histórico da Contaminação

A partir de 1955 o processo de industrialização na Baixada Santista, Estado de São Paulo, se intensificou. A instalação da Refinaria Presidente Artur Bernardes de Cubatão, do grupo Petrobrás – Petróleo Brasileiro S/A, atraiu uma série de indústrias químicas para a região, em função das facilidades de transporte propiciadas pelo Porto de Santos e também, pela proximidade com a região metropolitana de São Paulo (MATHEUS, 1998).

Entre as muitas indústrias que se instalaram na região durante essa época, estava a Clorogil S/A – Indústrias Químicas. Essa empresa começou a produzir pentaclorofenato de sódio, composto químico fungicida, utilizado como princípio ativo em produtos comerciais preservativos de madeira, além da manufatura de solventes organoclorados, como o tetracloreto de carbono, um desengraxante utilizado na indústria metalúrgica para remover graxas e óleos de placas e componentes metálicos. Em 1976 esta indústria foi incorporada pela Rhodia S/A, após a aquisição pela Rhône-Poulenc, que era a matriz da Rhodia na época das operações internacionais do grupo Progil. Até então, a Rhône-Poulenc detinha uma participação minoritária no grupo Progil, porém sem nenhuma interferência na administração da Clorogil (RHODIA INTRANET, 2004).

Desde o início de suas operações, a Clorogil S/A contratou serviços de transporte para efetuar a remoção dos resíduos gerados em suas unidades de produção em Cubatão, não sendo, no entanto, designados locais e formas apropriadas para a disposição de tais resíduos. A partir de 1978, a produção de pentaclorofenato de sódio foi interrompida. Assim, foram dispostos, em épocas diferentes e em vários locais de planície arenosa da Baixada Santista, resíduos provenientes da fabricação de tetracloreto de carbono e percloroetileno, contendo principalmente, hexaclorobenzeno (HCB). Este resíduo é constituído de uma mistura de organoclorados contendo, por exemplo, os seguintes compostos: hexaclorobutadieno, hexacloroetano, tetraclorobenzeno e pentaclorobenzeno. Como tal disposição foi feita sem o controle por parte da indústria, a distribuição se deu de forma aleatória, não se conhecendo os locais destinados ao lixo químico.

Tão logo a Rhodia assumiu esta empresa, todos os resíduos industriais do processo, entre eles o hexaclorobenzeno, foram depositados em condições controladas dentro da área da usina e de acordo com os procedimentos ambientais vigentes na época, até porque não havia técnica conhecida para sua destruição. Nos anos subseqüentes, os resíduos industriais passaram a ser entamborados, enquanto os solos contaminados dispostos em *big bags* (*recipientes plásticos flexíveis*), guardados dentro da área industrial em galpões projetados para tal.

No início da década de 80 começaram a surgir as primeiras denúncias e suspeitas sobre a localização de tais depósitos, sendo que as primeiras áreas localizadas foram as do município de São Vicente (no distrito de Samaritá), seguidas pelas áreas de Cubatão e Itanhaém (MATHEUS, 1998). A partir da suspeita de que resíduos de produção da antiga Clorogil haviam sido descartados de forma irregular, fora dos muros da empresa, a Rhodia – como nova dona da unidade industrial – deu início a uma profunda pesquisa, envolvendo entrevistas com antigos funcionários e moradores da região, imagens de satélite e fotografias aéreas, para a localização exata de cada uma dessas áreas. Ao todo, foram detectadas dez áreas de descartes (Figura 3.1) que, apesar de cada uma apresentar uma superfície do tamanho de uma quadra esportiva, faziam parte de propriedades particulares, as quais foram imediatamente compradas ou assumidas pela Rhodia, isoladas através de cercas e mantidas sob a vigilância de funcionários especialmente contratados para esta função (RHODIA INTRANET, 2004).

Após um longo e exaustivo estudo de várias alternativas de eliminação desses resíduos, por exigência da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) e da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (SMA), a Rhodia S/A construiu um incinerador, (especialmente projetado e produzido para a empresa) junto à sua unidade fabril em Cubatão, para incinerar o material contaminado. Enquanto se aguardava a instalação do incinerador (que começou a operar em maio de 1988), foi construída uma estação de espera onde estão armazenados cerca de 33 mil toneladas de solo contaminado e resíduos removidos de três áreas do Distrito de Samaritá, em São Vicente (MACHADO, 1998).

Após o início da operação do incinerador, dos dez depósitos encontrados, foram continuamente incineradas até 1993 cerca de 67 mil toneladas de material

contaminado, proveniente de Itanhaém e Cubatão. Apenas a Estação de Espera continuou fechada, aguardando a oportunidade para ter seu material tratado. Paralelamente a essa atividade, foram realizadas investigações hidrogeológicas e geoquímicas, com o objetivo de se encontrar o caminho para a remediação definitiva dessas áreas.

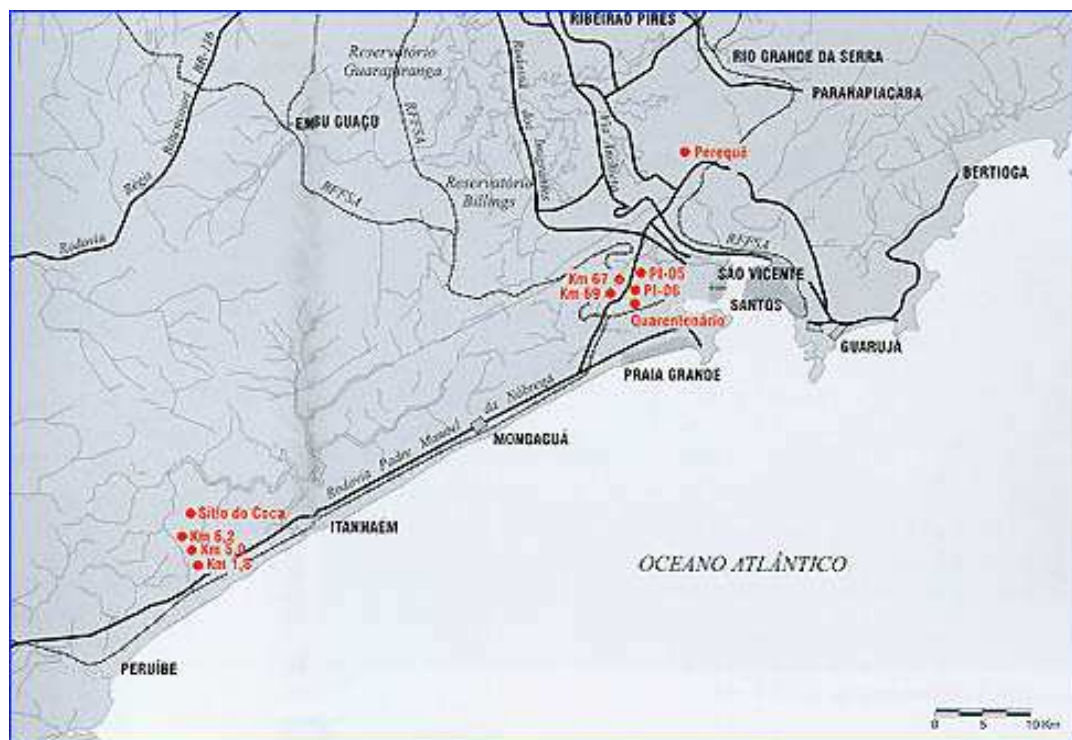


Figura 3.1: Localização das áreas contaminadas. Os pontos em vermelho indicam as dez áreas contaminadas pela disposição inadequada de resíduos

As atividades de produção de solventes e de incineração de resíduos foram interrompidas em junho de 1993, com a interdição judicial da Usina Química de Cubatão. Essa medida teve caráter preventivo para apurar informações de que haveria risco à saúde dos funcionários da Unidade Química de Cubatão em decorrência da exposição ao HCB, um dos resíduos da produção de solventes clorados.

A área de depósito de resíduos no interior da fábrica da Rhodia aplicou a tecnologia de baixo impacto para o meio ambiente. Este processo, considerado hoje uma das melhores soluções para este tipo de problema, consiste no completo confinamento dos solos e impede que os resíduos existentes retornem ao ambiente ou

migrem ao aquífero freático (Figura 3.2). Após a adequação desses terrenos a área é recoberta, neste caso com plástico provisório, que apesar da má aparência protege a área das chuvas e ventos. Já as águas subterrâneas, são constantemente monitoradas para eliminar qualquer possibilidade de percolação.

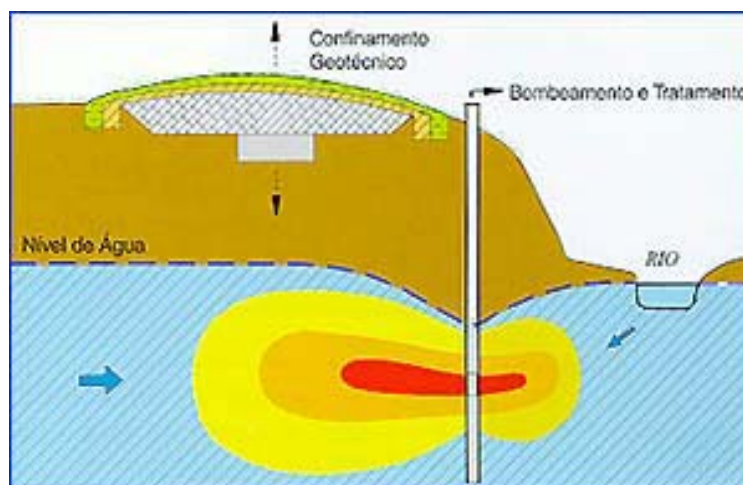


Figura 3.2: Esquema da aplicação de tecnologia de baixo impacto para o meio ambiente: confinamento geotécnico e bombeamento de pluma pré-existente

O tratamento da água subterrânea é realizado em sete sítios. As águas bombeadas do aquífero para a superfície são encaminhadas através de linhas, protegidas por um sistema de envelopamento, de modo a evitar possíveis vazamentos ocorridos por rupturas e conseqüente contaminação do solo.

Como visto pela Figura 3.3, as águas contaminadas são encaminhadas ao tanque de equalização, o qual tem a função de manter a homogeneidade das águas bombeadas. Os mesmos ainda possuem uma tomada de fundo para a remoção de produto em fase livre (DNAPL) em caso de ocorrência deste evento. O ajuste de pH ocorre neste tanque através da adição controlada de soda cáustica, até a faixa de 6,6 a 6,8. Após o ajuste de pH, as águas são encaminhadas para um filtro instalado na linha, com o objetivo de remover o material sólido em suspensão eventualmente presente nestas águas. As águas filtradas são encaminhadas, então, ao sistema de adsorção dos contaminantes em leito contendo carvão ativado, composto por quatro colunas em série com capacidade de 800 litros cada. As águas são devolvidas ao ambiente, dentro

dos padrões legais do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), considerando-se o lançamento em um rio Classe 2.

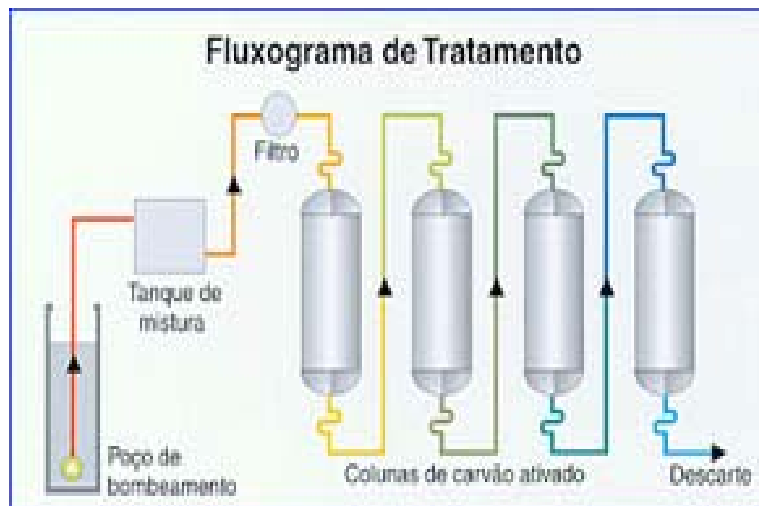


Figura 3.3: Esquema de tratamento de água subterrânea pelo processo de adsorção em leito de carvão ativado

Esse bombeamento, além de encaminhar a água contaminada para as Estações de Tratamento, gera uma inversão imediata no fluxo das águas subterrâneas, evitando que estas atinjam, no futuro, as águas dos rios e mangues da região (RHODIA INTRANET, 2004).

4 Revisão de Literatura

4.1 Características dos Compostos em Estudo

4.1.1 Pesticidas

Apesar de promover contaminação ambiental, a aplicação dos pesticidas (herbicidas, inseticidas, fungicidas e acaricidas) continua sendo a principal forma de combater invasores de culturas e pastagens, controlar insetos e doenças de plantas e animais, garantindo assim, a produtividade do agronegócio. Estes compostos constituem um largo espectro de produtos químicos com estruturas e princípios ativos diferentes e, entre as diferentes classes, encontra-se diversas funções químicas, a saber:

- Inseticidas – organoclorados, organofosforados
- Fungicidas – carbamatos e tiocarbamatos, derivados do benzeno e do fenol
- Herbicidas – carbamato, tiocarbamatos, ácidos fenoxiacéticos, triazinas, compostos de amônio quaternários
- Acaricidas – carbinóis, sulfonas e sulfonatos

Entre os pesticidas, os organoclorados são os que apresentam maiores problemas para o meio ambiente (MACHADO, 1998). Estes (principalmente o DDT e os seus metabólitos, mas também a aldrina e a dieldrina), e os hidrocarbonetos halogenados, são altamente solúveis em lipídios e fracamente solúveis na água, fato que lhes concede um coeficiente de partição elevado nas gorduras dos organismos aquáticos. Já os herbicidas e pesticidas organofosforados têm, de modo geral, uma meia-vida curta para poderem ser transmitidos a um sistema de aquacultura. No entanto, se estiverem presentes em concentrações elevadas podem constituir um risco para a saúde e para o sucesso do cultivo.

Os pesticidas atuam pelo bloqueio dos principais mecanismos bioquímicos, tais como fosforilação oxidativa, atividade colinesterásica (inseticidas), fotossíntese

(herbicidas). A exposição humana pode ser causada pela inalação ou contato físico com produtos ou compostos ao qual são produzidos ou usados estes grupos. Dessa maneira, a inalação do ar do ambiente, a ingestão de água e possíveis alimentos contaminados, podem ser fontes de doenças relacionadas com estes compostos.

4.1.1.1 Dados dos Compostos em Estudo

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam informações sobre todos os compostos organoclorados abordados neste trabalho, entre elas:

- Principais aplicações;
- Informações toxicológicas;
- Propriedades físico-químicas que caracterizam o destino e o transporte destes contaminantes;
- Valores de referência: Padrões de emissão em corpo receptor (considerando-se um rio Classe 2) e Potabilidade.

Note que os valores de solubilidade estão diretamente relacionados à massa molar, sendo que quanto maior a massa, menor a solubilidade. A presença de ligantes que formam pontes de hidrogênio com a água (como por exemplo, o pentaclorofenol, que contém o grupo –OH) aumentam a solubilidade do composto perante a outros compostos mais leves. Em contrapartida, os dados de pressão de vapor revelam que para a maioria dos compostos, caso sejam liberados para a atmosfera, existirão unicamente na forma de vapor (altamente voláteis), sendo que para alguns compostos tais como o hexaclorobenzeno e pentaclorofenol poderão existir também em fase particulada (semi-voláteis). As constantes de Henry indicam forte tendência dos compostos de se volatilizarem a partir da água para o ar, exceto o pentaclorofenol que poderá permanecer solubilizado em água. Já os coeficientes de adsorção à matéria orgânica (Koc) revelam que os compostos com Koc baixo (1,2-dicloroetano, tetracloreto de carbono, 1,2-dicloropropano e tricloroetileno) e médio (clorofórmio, tetracloroetileno) tendem a possuir de média a alta mobilidade no solo, ao passo que compostos com

Koc alto possuem baixa mobilidade. Em contrapartida, se existe alta mobilidade no solo, os compostos tendem a não adsorver em sólidos suspensos e sedimentos, caso liberados na água; o inverso ocorre quando o Koc é alto, como é o caso do hexacloroetano, tetraclorobenzeno, pentaclorobenzeno e hexaclorobenzeno.

Tabela 4.1: Principais aplicações e informações toxicológicas dos compostos organoclorados em estudo¹

Composto	NºCAS	Principais aplicações	DL ₅₀ Oral (mg kg ⁻¹)	CL ₅₀ (µg L ⁻¹)
Clorofórmio (CHCl ₃)	67-66-3	Utilizado na produção de hidroclorofluorcarbono 22, monoclorodifluorometano, como matéria-prima na manufatura de plásticos de tetrafluoretileno e também como gás refrigerante.	Ratos 908 (macho) 1117 (fêmea)	<i>Daphnia magna</i> : 28900 (48h)
1,1,1-Tricloroetano (C ₂ H ₃ Cl ₃)	71-55-6	Bastante utilizado como pesticida, no processamento de têxteis, como lubrificante e como solvente para resinas naturais e sintéticas.	Camundongos 11,24 (fêmea)	<i>Pimephales promelas</i> : 52800 (96h)
1,2-Dicloroetano (C ₂ H ₄ Cl ₂)	107-06-02	Utilizado como intermediário químico em sabões, como solvente e também como fumigante.	Ratos 670-890	<i>Daphnia magna</i> : 218000 (48h) <i>Pimephales promelas</i> : 136000 (96h)
Tetracloroeto de Carbono (CCl ₄)	56-23-5	Largamente utilizado na formulação de aditivos de petróleo, solvente industrial na produção de semicondutores, solvente para asfalto, como agente de limpeza para máquinas e equipamentos elétricos.	Ratos 2920	<i>Pimephales promelas</i> : 41400 (96h)
1,2-Dicloropropano (C ₃ H ₆ Cl ₂)	78-87-5	Utilizado como solvente em plásticos, resinas, indústria de metais e no processamento de borrachas.	Ratos 1947	<i>Daphnia magna</i> : 52500 (96h) <i>Pimephales promelas</i> : 127000 (96h)
Tricloroetileno ou Tricloroeteno (C ₂ HCl ₃)	79-01-6	Largamente utilizado em operações de purificação de gases, como solvente carreador para ingredientes ativos em inseticidas e fungicidas. A maior aplicação era na limpeza ou desengraxamento de metais.	Coelhos (§) 29000	<i>Pimephales promelas</i> : 40700 (96h)
Tetracloroetileno ou Tetracloroeteno (C ₂ Cl ₄)	127-18-4	Utilizado em indústrias têxteis para limpeza a seco (<i>dry-cleaning</i>), como desengraxante a vapor de metais e para gás de resfriamento em indústrias de transformadores elétricos.	Ratos 2400 – 13000	<i>Pimephales promelas</i> : 18400 (96h)
Hexacloroetano (C ₂ Cl ₆)	67-72-1	Utilizado como um aditivo em polímeros, agente de vulcanização, plastificante para ésteres de celulose, solvente em inseticidas, em processos de fabricação de borrachas, na síntese de orgânicos, na metalurgia do refinamento de alumínio.	Ratos 4460-7690	<i>Daphnia magna</i> : 2900 (48h) <i>Pimephales promelas</i> : 1530 (96h)
Hexaclorobutadieno (C ₄ Cl ₆)	87-68-3	Muito utilizado como fluido de transferência de calor, solvente para elastômeros, como intermediário na produção de compostos de borracha, como pesticida e como subproduto na cloração de hidrocarbonetos.	Ratos 90	-
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno (C ₆ H ₂ Cl ₄)	634-66-2	Utilizado como componente de fluidos dielétricos e intermediário químico na produção do pentacloronitrobenzeno.	-	<i>Pimephales promelas</i> : 1100 (96h)
Pentaclorobenzeno (C ₆ HCl ₅)	608-93-5	Utilizado como intermediário químico para o pentacloronitrobenzeno.	Ratos 1080	<i>Bluegill sunfish</i> : 250 (96h)
Hexaclorobenzeno (C ₆ Cl ₆)	118-74-1	Utilizado em sínteses orgânicas e seu principal uso foi como fungicida.	Ratos 3500	<i>Pimephales promelas</i> : 2200 (96h)
Pentaclorofenol (C ₆ Cl ₅ OH)	87-86-5	Largamente utilizado como herbicida, moluscida, algicida e inseticida. Como bactericida para conservação de madeira, tinta, cola, água de recirculação, fluidos de lubrificação e resfriamento, como precursores na síntese de outros pesticidas.	Ratos 210	<i>Daphnia magna</i> : 760 (24h) <i>Pimephales promelas</i> : 230 (96h)

(§) Percutânea

¹ Dados retirados das seguintes fontes: HSDB (Rev. 29th August, 2003), HSDB (Rev. 05th March, 2003), TOMLIN, 1997, CHRIS, HSDB (Rev. 27th March, 2003), HSDB (Rev. 14th February, 2003), HSDB (Rev. 11th November, 2003), SHEEHAN, 1997, PERA-TITUS *et alii*, 2004.

Tabela 4.2: Principais características e valores de referência dos compostos organoclorados em estudo²

Composto	NºCAS	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Constante de Henry (atm m ³ mol ⁻¹)	Coefficiente de Adsorção à Matéria Orgânica (K _{oc})	Pressão de Vapor (mmHg)	CONAMA 357/05; CONAMA 20/86 (µg L ⁻¹)	Portaria 518 MS (µg L ⁻¹)
Clorofórmio (CHCl ₃)	67-66-3	119,38	7710 (25°C)	3,67 x 10 ⁻³ (24°C)	153 -196	197 (25°C)	1000	Não especificado
1,1,1-Tricloroetano (C ₂ H ₃ Cl ₃)	71-55-6	133,41	4400 (20°C)	8 x 10 ⁻³	-	124 (25°C)	50	Não especificado
1,2-Dicloroetano (C ₂ H ₄ Cl ₂)	107-06-02	98,96	8600 (25°C)	1,18 x 10 ⁻³ (25°C)	33	78,9 (25°C)	50	10
Tetracloreto de Carbono (CCl ₄)	56-23-5	153,82	1160 (25°C)	27,6 x 10 ⁻³ (25°C)	71	115 (25°C)	1000	2
1,2-Dicloropropano (C ₃ H ₆ Cl ₂)	78-87-5	112,99	2800 (25°C)	2,82 x 10 ⁻³ (25°C)	47	53,3 (25°C)	50	Não especificado
Tricloroetileno ou Tricloroeteno (C ₂ HCl ₃)	79-01-6	131,39	1280 (25°C)	9,85 x 10 ⁻³ (25°C)	101	69 (25°C)	1000	70
Tetracloretileno ou Tetracloroeteno (C ₂ Cl ₄)	127-18-4	165,83	150 (25°C)	17,7 x 10 ⁻³ (25°C)	200 – 237	18,5 (25°C)	50	40
Hexacloroetano (C ₂ Cl ₆)	67-72-1	236,74	7,7 (20°C)	3,89 x 10 ⁻³ (25°C)	220 – 2180	0,21 (20°C)	50	Não especificado
Hexaclorobutadieno (C ₄ Cl ₆)	87-68-3	260,76	2,55 (20°C)	10,3 x 10 ⁻³	-	0,15 (25°C)	50	Não especificado
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno (C ₆ H ₂ Cl ₄)	634-66-2	215,90	5,92 (25°C)	0,69 x 10 ⁻³ (25°C)	3160 – 50120	3,9 x 10 ⁻²	50	Não especificado
Pentaclorobenzeno (C ₆ HCl ₅)	608-93-5	250,34	1,33 (25°C)	0,71 x 10 ⁻³ (20°C)	3160 – 125900	6,5 x 10 ⁻³	50	Não especificado
Hexaclorobenzeno (C ₆ Cl ₆)	118-74-1	284,78	4,7 x 10 ⁻³ (25°C)	0,58 x 10 ⁻³ (25°C)	3900 – 316300	4,9 x 10 ⁻⁵	50	1
Pentaclorofenol (C ₆ Cl ₅ OH)	87-86-5	266,34	14 (26,7°C)	2,45 x 10 ⁻⁸	-	1,1 x 10 ⁻⁴	50	9

² Dados retirados das seguintes fontes: HSDB (Rev. 29th August, 2003), HSDB (Rev. 05th March, 2003), TOMLIN, 1997, CHRIS, HSDB (Rev. 27th March, 2003), HSDB (Rev. 14th February, 2003), HSDB (Rev. 11th November, 2003), SHEEHAN, 1997, PERA-TITUS *et alii*, 2004.

4.2 Destruição de Compostos Organoclorados via Oxidação e Redução

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos químicos recalcitrantes desperta, desde a década de 70, o interesse pelo estudo de diferentes tecnologias para o abate destes poluentes tóxicos. Os conhecidos métodos não-destrutivos, como por exemplo, a adsorção sobre carvão ativado, extração por vapor, *air stripping*, entre outros, são tecnologias bastante difundidas e aplicadas, pois o custo inicial de tratamento a partir destes processos é bastante atrativo. No entanto, o fato de promoverem apenas a transferência de fase do contaminante, levou ao desenvolvimento de tecnologias de tratamento capazes de destruir tais compostos (SATO *et alii*, 2001). A grande vantagem dos processos destrutivos é que eles podem chegar até a mineralização das moléculas de contaminante em substâncias inócuas, como a água e o gás carbônico, além de íons inorgânicos.

Existem diversos tipos de tratamentos destrutivos; entre eles, a incineração (que utiliza o calor como fonte para destruição), as tecnologias que envolvem a degradação mediada por microorganismos (bioremediação) e até mesmo o uso de insumos químicos (oxidação química, desalogenação). No processo de incineração, a formação de subprodutos indesejáveis como as dioxinas e furanos, oriundos da combustão incompleta, torna o processo pouco viável, pois o controle dessa operação deve ser extremamente rigoroso no que diz respeito às emissões gasosas, sendo o custo relativamente caro. Os processos biológicos ou bioremediação são considerados de baixo impacto para o meio ambiente. No entanto, são limitados pela cinética de reação, que pode ser extremamente lenta, e também pela concentração dos contaminantes, podendo provocar a morte da população de microorganismos devido à toxicidade do resíduo. Os processos químicos, por sua vez, podem servir de etapa preliminar para a bioremediação. Gerando compostos mais facilmente biodegradáveis, a desalogenação, a oxidação assim como a redução, promovem a conversão química do contaminante utilizando insumos como o ozônio, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), permanganato de potássio ($KMnO_4$), ferro de valência zero, entre outros.

4.2.1 Processos Químicos Oxidativos

4.2.1.1 POA

Os POA (processos oxidativos avançados) são técnicas que envolvem a geração de radicais altamente reativos, como por exemplo, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de oxidar contaminantes orgânicos, formando água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (LEGRINI *et alii*, 1993; GLAZE *et alii*, 1995; DE LAAT *et alii*, 1999) ou ainda, transformá-los em compostos intermediários mais biodegradáveis (HIGARASHI, 1999; ARSLAN e BALCIOĞLU, 2001). Estes processos vêm sendo aplicados com sucesso na descontaminação *in situ* de solos, na desinfecção de águas, na remoção de cor e contaminantes orgânicos em efluentes industriais (MESQUITA, 2004), na remediação de águas subterrâneas, no tratamento de efluentes municipais ou efluentes contendo surfactantes (SANZ *et alii*, 2003), água para consumo humano, lixiviado de aterros e águas superficiais.

Os POA podem ser vistos como adequados e vantajosos quando se tem contaminantes não biodegradáveis ou cujo tratamento convencional seja difícil (TEIXEIRA, 2002), como por exemplo, no tratamento de DNAPL (dense non aqueous phase liquid) ou ainda, incineração de grandes quantidades de solo. Uma das vantagens dos POA é o fato de não produzirem resíduos que necessitem de disposição futura, como é o caso da adsorção em carvão ativado, tratamento biológico sobre lodos ativados ou ainda, precipitação química (IMAMURA *et alii*, 2000; ÇATALKAYA *et alii*, 2003). Apenas o reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) é que exige a retirada dos sais de ferro formados após o processo oxidativo.

Conforme discutido por NOGUEIRA e JARDIM (1998) os POA podem ser classificados em dois grandes grupos:

- 1) Aqueles que envolvem reações em fase homogênea, como por exemplo, permanganato (MnO_4^{2-}), H_2O_2 , Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), O_3 (ozônio) e/ou radiação UV (ultra-violeta) sozinha ou combinada (UV/ H_2O_2 ; UV/ O_3)

- 2) Aqueles que empregam reações em fase heterogênea usando semicondutores como fotocatalisadores, com ou sem radiação – UV/TiO₂, por exemplo. Além destes incluem-se: radiólise usando radiação de alta energia, como por exemplo, os raios gama, sonólise usando-se ultra-som (SATO *et alii*, 2001) entre outros.

Os diversos oxidantes e seus potenciais de oxidação são apresentados na Tabela 4.3. Devido ao elevado potencial de oxidação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e dos radicais hidroxila (•OH), a oxidação química é largamente empregada com o uso do peróxido de hidrogênio ou do reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺). Os radicais hidroperoxila (•OOH) e superóxido (•O²⁻) também são envolvidos nestes processos de degradação, porém são menos reativos.

Tabela 4.3: Potenciais de oxidação dos oxidantes mais comuns (adaptado de SIEGRIST *et alii*, 2001)

POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO DOS OXIDANTES MAIS COMUNS	
OXIDANTE	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico (O(¹ D))	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical hidroperoxila (•OOH)	1,70
Permanganato de Potássio	1,68
Ácido Hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Ácido Hipoiodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

4.2.1.1.1 Peróxido de Hidrogênio e Reagente de Fenton

Os estudos de degradação de compostos orgânicos por peróxido de hidrogênio em solos e águas subterrâneas, foram inicialmente testados para os derivados de

petróleo (naftaleno, fenantreno, pireno, fenóis) e mais tarde, para os solventes clorados (como por exemplo, PCE, TCE) (SIEGRIST *et alii*, 2001).

No entanto, o peróxido de hidrogênio sozinho não é um bom oxidante para a maioria dos compostos orgânicos. Em geral, a combinação de H_2O_2 com radiação UV, O_3 (que serão tratados mais adiante) e sais de ferro (reagente de Fenton) geram radicais hidroxila, que como já visto, possuem alto poder oxidante (PERA-TITUS *et alii*, 2004).

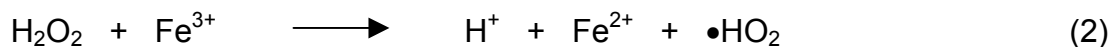
Os radicais hidroxila podem reagir de várias maneiras (SUNDSTROM *et alii*, 1989):

- Por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos;
- Por subtração de hidrogênio de um grupo alquila ou grupos hidroxila;
- Por transferência de elétrons.

O radical hidroxila pode, ainda, reagir com o oxigênio molecular (O_2 ; $E_h = 1,23\text{V}$) gerando o radical peroxila e iniciando uma seqüência de reações de degradação que podem levar à completa mineralização do contaminante.

O reagente de Fenton, por exemplo, tem sido utilizado no tratamento de diversos efluentes industriais contendo compostos orgânicos tóxicos tais como fenóis, *p*-aminofenóis, formaldeídos, pesticidas, dentre outros. Este processo pode ser aplicado para efluentes, lodos ou solos contaminados, podendo causar a destruição do poluente orgânico, redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudanças nos parâmetros de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO_5 (Demanda Biológica de Oxigênio), remoção de cor e de odor (GHISELLI, 2001; PERA-TITUS *et alii*, 2004). Este reagente é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) em meio ácido (pH entre 2 e 4). Torna-se inefetivo em pH moderado a extremamente alcalino. Embora a velocidade de remoção inicial do contaminante de interesse possa ser mais rápida para $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ do que para $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, ambos os sais têm sido utilizados.





Estas reações são extremamente exotérmicas e promovem a formação de gás e calor (SIEGRIST *et alii*, 2001).

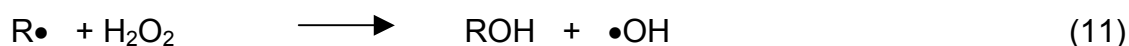
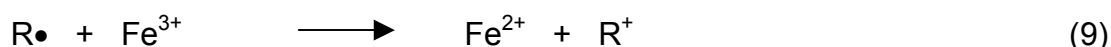
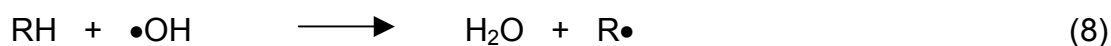
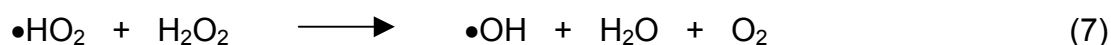
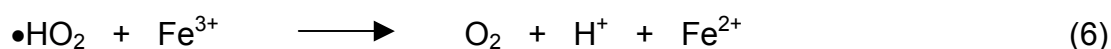
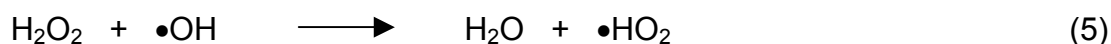
Na ausência do contaminante de interesse, o radical hidroxila pode oxidar uma segunda molécula de íon ferro, segundo a equação:



Na presença de um excesso de íons H^+ ocorre a formação de íons Fe^{3+} , reação esta que compete com aquela de conversão de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , mas com concomitante geração de radicais hidroxila:



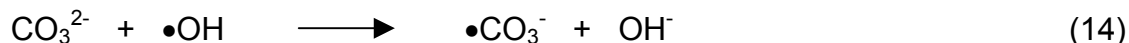
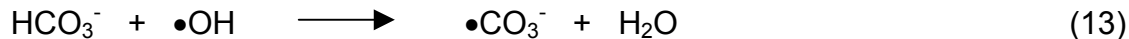
A aplicação do peróxido de hidrogênio em solo e água subterrânea ainda envolve outra série de reações de competição, como segue:



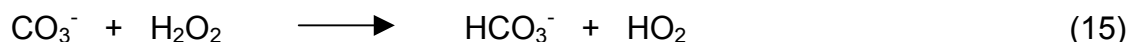
O peróxido de hidrogênio pode também se decompor em soluções aquosas com velocidades elevadas conforme a equação a seguir:



A decomposição também acontece na presença de carbonatos ou bicarbonatos (GLAZE *et alii*, 1995), que inibem o processo por competirem pelos radicais hidroxila.



Em soluções com altas concentrações de H_2O_2 , outra reação é possível:



Além destes, o radical hidroxila também pode ser consumido por espécies de ocorrência natural presentes na matriz, como por exemplo os ácidos húmicos e fúlvicos. Estas espécies competem diretamente com o contaminante de interesse, de modo que a fração de radical hidroxila que reage com o contaminante é pequena, o que limita o processo e resulta em maior quantidade deste insumo, o que pode, muitas vezes, inviabilizar o uso técnico deste processo em função do seu custo (GHISELLI, 2001). Neste caso, ainda vale lembrar que o reagente de Fenton prevê uma etapa de retirada dos sais de hidróxido de ferro formados, provenientes do processo oxidativo (TEIXEIRA, 2002). Esta etapa, que pode ser beneficiada pelo uso de polímeros, que aumentam a eficiência da coagulação química, podem da mesma maneira, encarecer o processo.

4.2.1.1.2 Oxidação por UV

A energia luminosa é um dos componentes essenciais para a efetividade desta técnica. Neste caso, a radiação emitida no comprimento de onda que vai de 100 a 400 nm compreende a radiação ultravioleta, pertencente ao espectro eletromagnético.

A fotólise com UV tem sido usada para eliminar compostos aromáticos clorados e nitrogenados, fenóis, alifáticos halogenados, produtos finais de acabamentos de metais, óleos, resíduos de processamento de aço e outros resíduos perigosos presentes na água.

O espectro da radiação UV é arbitrariamente dividido em três faixas (USEPA Handbook, 1998):

- UV-A (315 a 400 nm);
- UV-B (280 a 315 nm);
- UV-C (100 a 280 nm).

A radiação UV-A é também referida como uma radiação de comprimento de onda longo, radiação UV-próxima, ou luz negra. A maioria das lâmpadas UV-A possui pico intenso de emissão em 365 nm. Já a radiação UV-C, também conhecida como radiação de comprimento de onda curto, é usada para desinfecção de águas e efluentes. Quando a radiação UV penetra na parede celular de microorganismos, como vírus e bactérias, ocorre uma reação fotoquímica que altera os componentes moleculares essenciais ao funcionamento da célula, pois a energia absorvida interfere nos componentes vitais, resultando em lesão ou morte da mesma. Isso permite obter uma água livre de contaminação microbiológica e, além disso, livre de cloro (DONAIRE, 2001). O espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (40 a 100 W de potência) usada com finalidade de desinfecção tem pico intenso de emissão em 253.7 nm.

A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila tem, geralmente, uma eficiência baixa (TEIXEIRA, 1997). Os resultados podem ser alterados com o uso conjunto da radiação (tanto UV como solar – que compreende uma parcela de radiação UV) e o reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) o que aumenta consideravelmente as velocidades de destruição de compostos orgânicos. Esta tecnologia é conhecida como foto-Fenton.

DE LAAT *et alii* (1999), por exemplo, relataram que a decomposição da atrazina mediada por UV é muito mais eficiente na presença de Fe^{3+} do que na presença de H_2O_2 . Isso acontece porque a geração de radicais hidroxila na presença de Fe^{3+} é muito maior do que na fotólise de H_2O_2 . Uma vez formado, o $\bullet\text{OH}$ oxida o íon Fe^{2+} produzido na fotólise de Fe^{3+} e esta reação compete com a oxidação da atrazina pelos radicais

hidroxila, mantendo baixa a concentração de Fe^{2+} no equilíbrio, durante o processo Fe^{3+} /UV.

Um problema comum deste processo é a alta demanda por energia elétrica para operação das lâmpadas, o que eleva os custos. A radiação requerida pode, no entanto, ser reduzida pela otimização das condições operacionais tais como o pH, a concentração do contaminante de interesse, a concentração de peróxido de hidrogênio entre outros (ÇATALKAYA *et alii*, 2003), fatores estes que podem alterar os tempos de meia-vida e a cinética de primeira ordem deste processo. No entanto, para se empregar efetivamente a fotólise como técnica para tratamento de água, a reação do composto deve ser rigorosamente estudada, incluindo a formação de compostos intermediários. Sendo a remoção de compostos perigosos o objetivo do tratamento, a demonstração da formação e da eliminação de intermediários é requerida para mostrar que uma completa remediação foi atingida (BACHMAN e PATTERSON, 1999). Isso não significa que a formação de intermediários seja indesejada. Se este subproduto for inócuo, o processo pode ser igualmente utilizado, mesmo que não promova a mineralização completa do contaminante inicial.

MATHEW e KHAN (1996) estudaram a fotodegradação de metolaclor (2-cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metóxi-1-metiletil)acetamida) em água na presença de solo mineral (kaolinita, montmorilonita e goetita) e constituintes orgânicos (ácidos fúlvicos). O metolaclor é um herbicida muito utilizado e tem sido encontrado em águas superficiais como consequência da lixiviação de solos, além de outros tipos de transporte. Sendo assim, este composto possui alta afinidade de sorção pelo solo, devido à afinidade pelos seus constituintes orgânicos e minerais. Partindo desse princípio, as soluções contendo o herbicida foram irradiadas com uma lâmpada UV com pico de emissão em 253.7 nm. Esta exposição à radiação UV provocou a degradação do composto em ambas as condições de pH em todos os tratamentos. Os valores de pH utilizados compreenderam os valores iniciais obtidos para cada um dos ensaios 5.35 (somente com água), 3.46 (ácido fúlvico), 5.47 (montmorilonita) 5.54 (kaolinita) e 4.41 (goetita), além da realização de cada um destes em pH ajustado para 7,0 com NaOH. A porcentagem de destruição pela fotólise e os produtos de degradação formados foram dependentes do tempo de irradiação, do pH inicial do meio e da natureza do material

dissolvido. Constatou-se que a fotodegradação segue uma cinética de primeira ordem com relação à concentração do herbicida, e os tempos de meia-vida deste composto sob a radiação UV foram maiores na ausência de constituintes do solo. Observou-se uma formação maior de produtos de degradação quando na presença de constituintes minerais, do que na presença de ácido fúlvico e de água.

Assim como MATHEW e KHAN (1996) estudaram a influência de constituintes orgânicos do solo na fotólise de compostos orgânicos tóxicos, BACHMAN e PATTERSON (1999) avaliaram a cinética de fotodecomposição do carbofuran (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-ol *N*-metilcarbamato), um pesticida de elevada toxicidade oral, na presença de quatro tipos diferentes de matéria orgânica dissolvida (DOM) contendo diferentes concentrações do inseticida na solução aquosa. As constantes de velocidade da reação de fotodecomposição do pesticida e os produtos da reação foram avaliados. Utilizou-se uma lâmpada UV com pico de emissão em 253.7 nm e concentração inicial de carbofuran da ordem de 3 mg L⁻¹. Em todos os casos a velocidade de degradação diminuiu, sendo esse valor, diferente para cada tipo de DOM. Esse decréscimo foi justificado tanto pela competição pelos fótons entre a DOM e o carbofuran e também, pela ligação entre a DOM e o pesticida. Para os autores, reações de degradação de origem microbiana, química e fotoquímica são reconhecidas como processos significantes para se determinar o destino e as vias de transporte dos pesticidas. A matéria orgânica dissolvida (DOM) é um ponto muito importante na decomposição de pesticidas. Ligações com a matéria orgânica têm mostrado reduzir a velocidade de degradação microbiana de pesticidas, embora existam relatos que dizem aumentar a constante de velocidade da fotólise. A DOM é a espécie que primeiro absorve a luz da superfície da água e, por isso deve ser levada em conta na análise das reações fotoquímicas que ocorrem na superfície da água.

Por outro lado, SANTOS e REZENDE (2002) em estudos de fotodegradação com paration etílico, um pesticida organofosforado altamente tóxico, relataram que a presença de ácidos húmicos não influenciou a velocidade de degradação fotoquímica. No entanto, o comprimento de onda, o pH e a matriz (água deionizada e água natural) foram os parâmetros determinantes para as diferenças dos resultados.

4.2.1.1.3 Fotólise UV de H₂O₂ e Processo Foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)

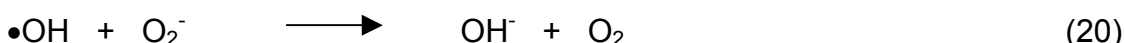
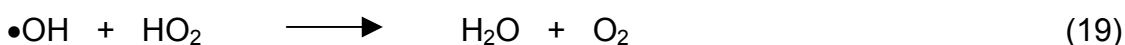
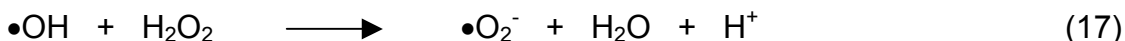
A geração de •OH pela fotólise de UV/H₂O₂ é descrita de acordo com a reação (16) e tem sido a base de processos para tratamento de águas e efluentes e para remediação de águas subterrâneas.



Considera-se o ataque do H₂O₂ pelos fótons, a primeira etapa do processo UV/H₂O₂ (DE *et alii*, 1999). Estes radicais possuem elevado potencial de oxi-redução (GLAZE *et alii*, 1987) e decompõem drasticamente a matéria orgânica com uma velocidade de 10⁸-10⁹ m³ k mol⁻¹s⁻¹ (IMAMURA *et alii*, 2000).

Como mostra a equação 16, a quebra de uma molécula de H₂O₂ gera dois radicais hidroxila. No entanto, existe uma forte possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-os novamente, em H₂O₂ (LEGRINI *et alii*, 1993).

Uma série de outras reações são propostas no processo UV/H₂O₂:



Lâmpadas UV de vapor de mercúrio de baixa pressão com pico de emissão em 253.7 nm são usadas com a finalidade de produzir radicais hidroxila. No entanto, estas lâmpadas podem não ser a melhor escolha para processos UV/H₂O₂, visto que a absorbância máxima da radiação UV para o H₂O₂ está por volta de 220 nm e porque o coeficiente de absorção molar (absortividade) do peróxido de hidrogênio a 253.7 nm é baixo, apenas 19,6 L mol⁻¹ cm⁻¹. Se lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão são usadas, uma alta concentração de H₂O₂ é necessária no meio reacional para que uma quantidade suficiente de radicais hidroxila (•OH) seja gerada, devido ao baixo

coeficiente de absorção molar do peróxido (MAILLARD *et alii*, 1992; USEPA Handbook, 1998). Entretanto, altas concentrações de H_2O_2 podem absorver os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), fazendo o processo UV/ H_2O_2 menos efetivo (DE LAAT *et alii*, 1999). Para superar esta limitação, no lugar de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão, lâmpadas UV de alta intensidade e média pressão ou ainda, lâmpadas de xenônio de alta intensidade cujo espectro pode ser ajustado para atingir as características desejadas de absorção, podem ser usadas.

O ajuste do pH para condições mais alcalinas aumenta a velocidade da fotólise do H_2O_2 promovendo a formação dos íons peróxido HO_2^- que possuem alta absorvidade molar, $240 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e também geram radicais hidroxila (PERA-TITUS *et alii*, 2004):



A respeito da aplicação deste processo IMAMURA *et alii* (2000) estudaram a fotodegradação de cinco soluções coloridas (alaranjado de metila, verde de malaquita, azul de metileno, Rhodamina B, Alaranjado II) através do processo UV/ H_2O_2 avaliando as velocidades de descoloração das soluções sob várias condições. O efluente contendo a matéria orgânica e H_2O_2 em diferentes concentrações (0; 0.625; 1.25; 2.5; 12.5; 625 e 1250 mol m^{-3}) fluía ao longo de um canal com uma superfície plana, assim como um filme fino, e a radiação UV (três lâmpadas com pico de emissão em 253.7 nm) irradiava esta superfície. Por causa da espessura deste filme o decaimento da radiação UV era restrito, já que as bolhas se desfaziam rapidamente. Segundo o autor, uma das razões que explica o baixo nível de radicais hidroxila gerado pela fotólise do peróxido de hidrogênio é devido ao decaimento da radiação UV proveniente da absorção pela água. As bolhas produzidas pela reação radicalar diminuem a transmissão da radiação UV. Por este motivo é que a eficiência do processo tem sido relatada como baixa para grandes quantidades de efluentes. Baseado no modelo que leva em consideração a formação, assim como o desaparecimento dos radicais, a distribuição da iluminação UV (ajustada pela alteração da distância entre as lâmpadas e a superfície plana, assim como pela medição através de um radiômetro de UV) e a proporção da reação entre o

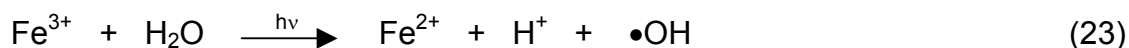
corante e os radicais $\bullet\text{OH}$ (decréscimo da concentração dos corantes com o tempo em escala logarítmica – cinética de primeira ordem) foi possível simular o curso da decomposição dos corantes. Além disso, foi encontrada uma concentração ótima de peróxido de hidrogênio (10 mol m^{-3}) para a decomposição, baseada neste modelo. Apenas as soluções de alaranjado II e verde de malaquita se decompueram na ausência de H_2O_2 , apresentando velocidades maiores do que em concentrações de 625 e 1250 mol m^{-3} de H_2O_2 . A justificativa dada pelo autor refere-se provavelmente, à fotólise direta das moléculas de corante, assim como a geração de radicais $\bullet\text{OH}$, que é inibida em altas concentrações de H_2O_2 . Além disso, a velocidade de degradação também aumenta com o aumento da temperatura e da iluminação.

Para SUNDSTROM *et alii* (1989) que estudaram a degradação de benzeno, tolueno, clorobenzeno, fenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol entre outros, por UV e UV/ H_2O_2 , a constante de velocidade de fotodegradação para todos os compostos é mais efetiva na presença de H_2O_2 do que somente na presença de radiação UV, exceto para 2,4,6-triclorofenol que apresentou alta velocidade de fotodegradação por UV. Além disso, o aumento da razão molar de H_2O_2 frente ao poluente aumentou as velocidades de degradação. De uma maneira geral, os autores concluíram que os grupos substituintes têm pequeno efeito no ataque do anel benzênico no processo UV/ H_2O_2 . Por outro lado, as constantes de velocidade de fotodegradação sob radiação UV são bastante lentas, especialmente para o fenol. Os radicais hidroxila agem como reagentes eletrofílicos no ataque ao anel aromático. A presença de grupos eletrodoadores tais como o OH ativam as reações de substituição eletrofílica do anel. Desta forma, o fenol é mais susceptível ao ataque eletrofílico do que o benzeno. Por este motivo a presença de H_2O_2 acelera a reação do fenol muito mais do que o benzeno. Para MAILLARD *et alii* (1992), a reatividade do reagente de Fenton frente a compostos aromáticos também depende na natureza do substituinte. Ela aumenta com o aumento de grupos elétron-doadores.

Pela baixa eficiência já relatada, quando se trata de grandes quantidades de efluentes, desde a década de 90 um outro método fotooxidativo tem sido investigado. Este processo, denominado de foto-Fenton, combina o uso da radiação UV com o

reagente de Fenton (item 4.2.1.1.1). A destruição dos compostos orgânicos está também baseada na geração dos radicais hidroxila de acordo com a reação (1).

Além desta, outra reação que produz radicais hidroxila e gera íons Fe^{2+} sob irradiação está representada pela reação (23):



Este processo tem sido relatado como adequado para o tratamento de compostos orgânicos em águas e efluentes, aumentando a biodegradabilidade dos compostos e reduzindo sua toxicidade (PERA-TITUS *et alii*, 2004).

Segundo LOPES *et alii* (2005), a radiação UV na presença do reagente de Fenton proporciona uma cinética de degradação mais favorável. Trata-se de um fenômeno esperado uma vez que além de catalisar a fotoredução de íons Fe^{3+} , a radiação UV permite a decomposição do H_2O_2 , o que implica na maior quantidade de radicais hidroxila.

ÇATALKAYA *et alii* (2003) estudaram a degradação de 4-clorofenol por oxidação UV, UV/ H_2O_2 e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. As avaliações foram baseadas na própria concentração de 4-clorofenol, assim como no carbono orgânico total (COT). Os parâmetros investigados foram a concentração inicial do composto clorado, o pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e de ferro, além da presença de íons seqüestrantes de radicais hidroxila (CO_3^{2-} , HCO_3^- e PO_4^{3-}). A fonte de irradiação de UV era uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão e 16W de potência, com pico de emissão em 253.7 nm. Uma cinética de primeira ordem foi evidenciada. Foi observado que a degradação de 4-CP decresce conforme se aumenta a concentração deste, independentemente do pH inicial da solução no processo. Uma solução de 100 mg L^{-1} de 4-CP teve redução de 89% após 300 min de irradiação. No entanto, a mineralização não foi atingida. A eficiência aumentou para >99% quando o processo UV/ H_2O_2 foi aplicado, com apenas 60 min de irradiação. Apesar disso, a mineralização atingiu uma porcentagem de degradação de 75% com 300 min de irradiação. Embora a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-CP}$ tenha sido mantida constante, o aumento da concentração inicial de 4-CP diminuía a eficiência do tratamento. Foi observado que em valores básicos de pH houve

o favorecimento do processo UV/H₂O₂ e, por este motivo, os estudos foram realizados em pH 11. A eficiência deste processo foi inibida pela alta concentração de peróxido de hidrogênio, sendo 75 a melhor razão molar do H₂O₂ frente ao 4-CP. Isso pode ser explicado pela alta concentração de radicais hidroxila que passaram a se recombinar. O melhor resultado foi obtido quando se aplicou o processo foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) sob condições ácidas. O desaparecimento completo de 100 mg L⁻¹ de 4-CP foi atingido com 2,5 min de irradiação e a quase completa mineralização (96%) foi possível depois de 45 min. A eficiência deste processo foi inibida pela concentração de íons Fe²⁺, que se mostrou bastante eficiente por volta de 10 mg L⁻¹. Um efeito fortemente negativo também foi evidenciado na presença de 100 mg L⁻¹ de íons PO₄³⁻, cujo tempo para completo desaparecimento do 4-CP passou de 2,5 min para 30 min no processo foto-Fenton, sendo que a completa mineralização só foi atingida com mais de 240 min.

4.2.1.1.4 Fotocatálise Heterogênea (UV/TiO₂)

A fotocatálise heterogênea é um processo que utiliza a radiação UV combinada com semicondutores que atuam como catalisadores da reação. Ela tem sido empregada com sucesso na destruição de compostos orgânicos e inorgânicos, entre eles:

- Hidrocarbonetos e hidrocarbonetos halogenados (trialometanos, clorofórmio, tricloroetileno);
- Aromáticos e aromáticos halogenados (dioxinas, clorobenzeno, bifenilas policloradas, pentaclorofenol, 2,4-diclorofenol);
- Ácidos carboxílicos (ácido benzóico, salicílico) e álcoois (metanol, etanol);
- Herbicidas (triazinas), inseticidas;
- Surfactantes, ligninas, corantes;
- Cianeto e enxofre.

Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (BV) – que contém elétrons – e uma banda de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de

bandgap. Na presença de radiação, partículas do semicondutor absorvem fótons com energia superior à energia de *bandgap*, excitando elétrons ($\bar{e}$) e promovendo-os para a banda de condução, com a geração paralela de lacunas (h^+) na banda de valência. Uma vez formado o par elétron/lacuna, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores.

A Figura 4.1 apresenta esquematicamente, o mecanismo de fotoativação de um semicondutor.

Estes sítios são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , com potenciais bastante positivos (faixa de +2.0 a +3.5V, dependendo do semicondutor e do pH), visto que radicais hidroxila são gerados a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Por outro lado, os potenciais negativos (faixa de 0 a -1V) são capazes de reduzir metais presentes sobre a superfície do óxido, além de ser suficiente para reduzir O_2 adsorvido a íon radical superóxido.

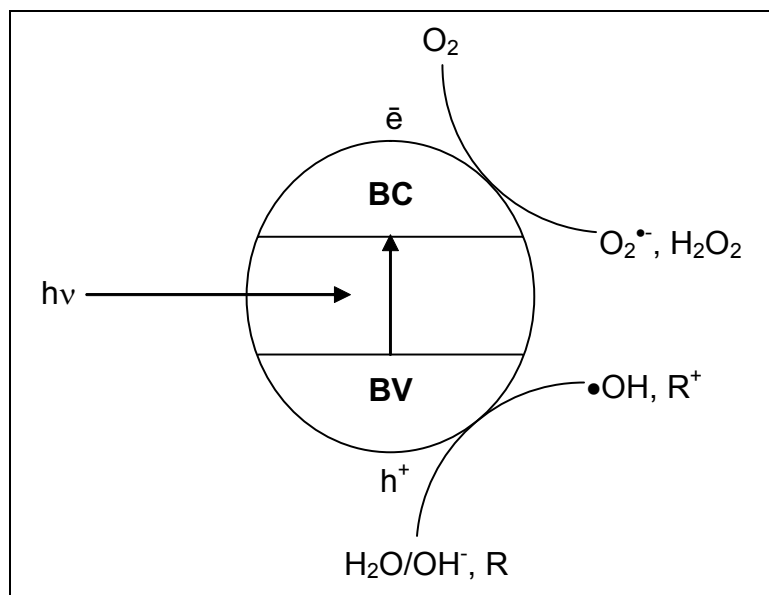
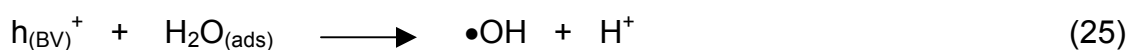
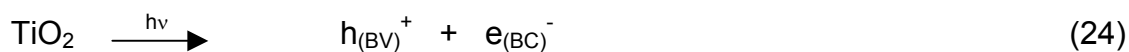


Figura 4.1: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor

São vários os catalisadores utilizados com este objetivo (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 e Fe_2O_3), sendo o TiO_2 o mais ativo na degradação de compostos orgânicos. O dióxido de titânio é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma anatase,

além de não ser tóxica, possui maior fotoatividade e estabilidade em uma ampla faixa de pH, conforme relatado por NOGUEIRA e JARDIM (1996).

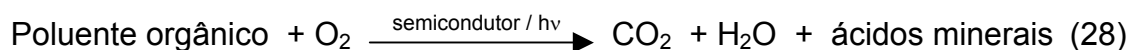
As reações de fotocatalise em água mediada por TiO_2 , estão descritas a seguir. As reações entre a lacuna da banda de valência e água adsorvida ou entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- da superfície da partícula de TiO_2 são a maior rota na formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (TEIXEIRA, 1997).



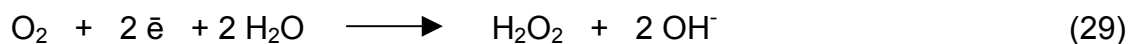
Na presença de oxigênio molecular os elétrons da banda de condução podem ser capturados pelo O_2 formando o íon radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ (superóxido). Desse modo, percebe-se a importância das reações mediadas por semicondutores, visto que este mecanismo evita a recombinação elétron-lacuna.



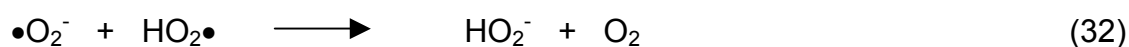
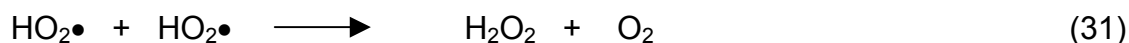
Evidentemente, o processo de fotocatalise não leva o composto orgânico até a sua mineralização na ausência de oxigênio, uma vez que ele é fundamental para a degradação do composto à H_2O e CO_2 .



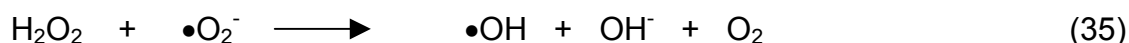
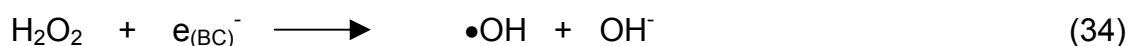
O mesmo processo de formação do íon radical superóxido pode ainda, formar H_2O_2 .



Outras reações que representam a formação de peróxido de hidrogênio estão descritas a seguir:



Além da reação representada pela reação (16), a quebra de H_2O_2 também pode gerar radicais hidroxila por uma das reações abaixo (SATO *et alii*, 2001):



A eficiência das reações de fotocatalise depende de muitos fatores. Do aumento da intensidade luminosa, do pH do meio (já que as cargas na superfície do semicondutor se alteram com as variações dos íons H^+ e OH^-), da massa do semicondutor (pois quanto maior a massa, maior a disponibilidade de sítios ativos, embora problemas de espalhamento de fótons também ocorram) e da competição entre o processo em que o elétron é abstraído na superfície do semicondutor e o processo de recombinação do elétron/lacuna. O processo de recombinação do elétron/lacuna é evitado principalmente pela presença de O_2 adsorvido (TEIXEIRA, 2002). Este fato explica a baixa fotoatividade da forma rutilo uma vez que esta possui uma baixa capacidade de adsorção de O_2 e conseqüentemente, uma alta velocidade de recombinação elétron/lacuna. Outros receptores de elétrons, como H_2O_2 e íons metálicos, também contribuem para evitar o processo de recombinação. Além disso, pelo fato do processo ocorrer totalmente na superfície do catalisador, a área superficial deste é importante, na medida em que o aumento da área torna o tratamento mais efetivo. Além dos fatores diretamente ligados ao processo, a natureza do contaminante também garante o sucesso do tratamento. Segundo PARRA *et alii* (2003), a fotoreatividade catalítica de compostos aromáticos depende largamente do número de substituintes, sua natureza eletrônica e sua posição no anel aromático. De acordo com os autores, a destruição de compostos fenólicos substituídos variou muito de substituinte para substituinte e, sua respectiva posição. Segundo PERA TITUS *et alii*

(2004) o aumento da cloração e a posição do anel aromático em relação ao –OH inibem a reação de degradação. Segundo os autores, um efeito histérico poderia explicar esse fenômeno.

A utilização dos semicondutores pode ocorrer de duas maneiras. O uso em suspensão tem a vantagem do catalisador não apresentar limitações de transferência de massa, permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa. Entretanto, nesses casos, existe a necessidade dele ser separado após o tratamento, acarretando uma etapa adicional e conseqüentemente, aumento no custo do processo. O uso do fotocatalisador suportado em reatores fotoquímicos, por sua vez, tem a vantagem do mesmo não precisar ser recuperado, entretanto conta com um maior número de problemas relacionados ao tipo de adsorção do catalisador à matriz, resistência à transferência de massa, geometria do reator, etc. Neste caso, diversos aspectos devem ser considerados para garantir a eficácia deste processo, incluindo a vazão da solução no reator, que deve propiciar um tempo de contato adequado entre o catalisador e a solução, visto que a área superficial, neste caso, é menor; o suporte do catalisador, que deve ser inerte e propiciar forte aderência, não permitindo sua lixiviação (TEIXEIRA, 2002).

Entre as vantagens deste processo, pode-se destacar:

- Baixo custo envolvido;
- A não obrigatoriedade da adição de oxidantes químicos;
- Ampla faixa de compostos orgânicos passíveis de serem mineralizados;
- Reuso do catalisador;
- Uso da radiação solar como fonte de radiação.

Considerando a absorção de radiação ultravioleta pelo TiO_2 anatase até $\approx 400\text{nm}$ a grande vantagem deste processo deve-se à possibilidade da utilização da energia solar como fonte de irradiação luminosa (NOGUEIRA e JARDIM, 1996), uma vez que o espectro solar apresenta uma pequena componente de radiação ultravioleta que se estende de 290 a 400 nm. Esta fonte de energia é especialmente interessante por ser

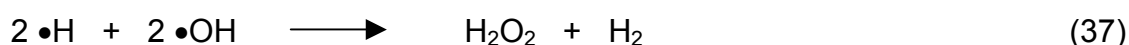
gratuita, permanente e tem atraído cada vez mais a atenção nos últimos anos devido ao seu potencial ainda pouco aproveitado.

NOGUEIRA e JARDIM (1996), por exemplo, estudaram a fotodegradação de compostos orgânicos clorados usando um reator solar de leito fixo. O catalisador TiO_2 P25 Degussa foi utilizado como semicondutor. Neste estudo, a influência da inclinação e da geometria do reator, da intensidade da radiação solar e da vazão foram consideradas. Utilizou-se DCA (ácido dicloroacético) como modelo para o estudo, visto que é altamente solúvel em água e apresenta pouca perda por volatilização. Além disso, este composto apresenta facilidade tanto em termos de análise como também na quantificação do produto de degradação (Cl^-). Os resultados mostraram uma dependência linear de degradação com o aumento da intensidade solar (365 nm). Além disso, não se observaram problemas de transferência de massa e de luz, uma vez que a geometria e a inclinação adequada do reator permitiam absorver quantidade suficiente de luz e propiciavam um tempo de retenção adequado para a reação de degradação em função da espessura do filme de solução de DCA que passava pelo reator. Uma concentração inicial de 5 mmol L^{-1} de DCA foi reduzida para 2 mmol L^{-1} após 2 minutos de irradiação. Observou-se também que o aumento da vazão molar (produto da concentração inicial pela vazão), diminuía exponencialmente a velocidade de degradação do composto, provavelmente ocasionada pela saturação do catalisador.

Uma observação importante a colocar neste caso é a escolha adequada da vazão. Há relatos de problemas de transferência de massa com o uso de catalisadores suportados em superfície. Uma indicação de que limitações de transferência de massa ocorrem é exatamente o aumento da cinética de reação com o aumento da vazão (NOGUEIRA e JARDIM, 1996). No entanto, a administração de uma vazão extremamente elevada, pode comprometer o contato das partículas do semicondutor com o contaminante, provocando o efeito contrário ao desejado.

SATO *et alii* (2001) estudaram a fotólise, a sonólise e a fotosonólise (reação interativa da fotólise e sonólise) de TCA (1,1,1-tricloroetano), TCE (tricloroetileno) e PCE (tetracloroetileno) em água sintética (água deionizada reconstituída em sais simulando a composição de uma água subterrânea, contendo TiO_2 em concentração de 100 mg L^{-1}). Foi utilizado um reator fotosônico. A sonólise é uma reação física/química

iniciada pela implosão de bolhas induzidas pelo US (ultra-som). Em água o ultra-som produz ondas poderosas capazes de desenvolver pressão negativa. Se as ondas são fortes o suficiente para superar as forças de ligação intermolecular das moléculas de água, estas se romperão para formar microbolhas. A partir daí, as microbolhas crescem rapidamente até que atingem um tamanho crítico, resultando em uma implosão. O colapso da bolha libera energia, assim como calor e pressão, provocando a quebra de ligação e reação térmica e produzindo espécies reativas ($\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, H_2O_2) em solução aquosa. As reações sonoquímicas da água estão descritas a seguir:



Pelas reações é possível verificar que a sonólise da água gera radicais $\bullet\text{H}$ e $\bullet\text{OH}$ e que a recombinação destes para formar H_2O_2 pode ocorrer na interface do colapso da bolhas. O estudo de SATO *et alii* (2001) mostrou que a mistura de COV (compostos orgânicos voláteis) irradiada com UV e ondas ultra-sônicas, é degradada a partir de uma reação de primeira ordem e, que o uso combinado das técnicas aumenta de forma sinérgica o processo, ou seja, o efeito combinado supera a soma dos efeitos individuais (fotólise ou sonólise, individualmente). Os compostos TCE e PCE são mais facilmente degradados do que o TCA, o que sugere que a quebra da dupla ligação é o início do processo de degradação. A avaliação foi feita de acordo com as velocidades de degradação k (min^{-1}) e a eficiência de remoção E (%), sendo o processo capaz de remediar amostras líquidas dentro dos padrões de água para consumo humano.

4.2.1.1.5 Oxidação por Ozônio (O_3)

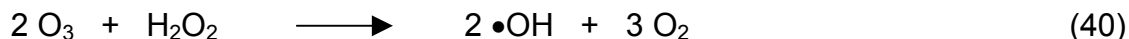
A forma triatômica do oxigênio, o ozônio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente, com elevado poder oxidante e capacidade para reagir com vários compostos orgânicos (MORAES, 1999). Há mais de 100 anos, o ozônio vem sendo usado para tratamento de águas devido ao seu alto poder de desinfecção, podendo eliminar microorganismos como vírus e bactérias (HIGARASHI, 1999). Mais

recentemente, esse gás tem sido injetado no subsolo em processos de *air sparging* para remediação de compostos orgânicos em águas subterrâneas (SIEGRIST *et alii*, 2001). Levando em consideração sua instabilidade química (aproximadamente três segundos na fase gasosa), sua armazenagem é inviável, o que torna necessária sua geração “*in situ*”.

O ozônio é levemente solúvel em água (IMAMURA *et alii*, 2000) e capaz de oxidar os contaminantes diretamente (eletrofílica ou cicloadição), ou ainda através da formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) proveniente da sua decomposição. A reação direta é atribuída a compostos que contém ligações do tipo C=C, grupos funcionais específicos (OH, CH₃, OCH₃) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta é não seletiva e capaz de promover um ataque a compostos orgânicos 10^6 - 10^9 vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes como o H₂O₂ e o próprio O₃ (ALMEIDA *et alii*, 2004). As reações (38) e (39) mostram a formação de radicais hidroxila pela radiação ultravioleta (UV) a partir do ozônio (processo O₃/UV).



A presença de H₂O₂ acelera a decomposição de O₃ em radicais hidroxila (PERA-TITUS *et alii*, 2004).



Conforme relatado por BALCIOĞLU e ARSLAN (2001) o ozônio é capaz de transformar impurezas refratárias e pouco biodegradáveis em produtos de moléculas pequenas, mais oxigenadas e por este motivo, mais polares, capazes de serem tratadas via um sistema de lodos ativados. No entanto, a natureza dos substituintes em compostos aromáticos é de fundamental importância nas reações mediadas por ozônio (LEGUBE *et alii*, 1981), uma vez que serão eles que definirão quais produtos serão formados.

Os contaminantes oxidáveis por ozônio incluem aromáticos, PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), pesticidas, hidrocarbonetos alifáticos (incluindo moléculas alifáticas saturadas). No entanto, muitos pesticidas organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Combinações com radiação ultravioleta (O_3/UV) (SUNDSTROM *et alii*, 1989), peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) ou uma combinação destes ($O_3/UV/H_2O_2$), além de O_3 /ultra-som e O_3/TiO_2 , vêm apresentando resultados efetivos na remediação de efluentes industriais. Existem trabalhos que relatam que a adição de H_2O_2 melhora a eficiência da ozonização, em um processo onde este oxidante sozinho é ineficiente, pois aumenta a velocidade de produção de radicais hidroxila. O que ocorre é que, muitas vezes, este aumento na eficiência está relacionado com o aumento de biodegradabilidade do efluente e não com a redução na concentração de COD (TEIXEIRA, 2002).

Embora a oxidação por ozônio seja uma técnica altamente eficiente e que não produz resíduos finais para disposição, o alto investimento para aquisição de uma planta, a baixa solubilidade deste em água (dificuldade de transferência de massa) e sua toxicidade dificultam o uso desta técnica (IMAMURA *et alii*, 2000). Além disso, o alto custo de energia elétrica associado faz com que seja empregado apenas como processo complementar de tratamento. Tecnologias emergentes como a ozonização catalítica (utilizando metais como Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}) e a nanocatálise heterogênea-ozônio (utilizando nanopartículas de semicondutor), mostram-se bastante promissoras, além de constituírem a tendência atual dos processos de ozonização. O grande desafio para tornar a ozonização uma tecnologia de remediação mais abrangente é atingir maiores velocidades de remoção da carga orgânica do efluente (ALMEIDA *et alii*, 2004).

BALCIOĞLU e ARSLAN (2001) testaram processos com O_3 e O_3/H_2O_2 para tratar efluentes sintéticos contendo corantes provenientes de indústrias têxteis e altas concentrações de Cl^- e CO_3^{2-} . A escolha desse tipo de efluente se deu à natureza recalcitrante e muitas vezes tóxica dos compostos diante dos tratamentos biológicos convencionais. Parâmetros como DQO, DBO_5 , I_{our} (inibição relativa de oxigênio), COT, densidade óptica na região UV/visível foram usadas para demonstrar o desempenho do processo da oxidação no tratamento dessas correntes. Os resultados mostraram que a

ozonização é uma técnica promissora para oxidação rápida e parcial de licores concentrados em pH elevados (cerca de 11). A eficiência do tratamento é fortemente afetada pelo pH do meio e também pela concentração dos componentes presentes no licor. A combinação O_3/H_2O_2 não mostrou vantagens sobre a técnica isolada de ozonização. Observou-se incremento nos valores de DBO_5 e um aumento satisfatório nos valores de oxigênio em apenas 5 minutos de ozonização (pH alcalino), demonstrando não ser necessário um tempo de residência elevado para se atingir níveis mais altos de biodegradabilidade.

ALMEIDA *et alii* (2004) relataram diversos estudos com efluentes industriais, entre eles efluente papelheiro, têxtil, farmacêutico entre outros. De um modo geral, os resultados apresentaram-se eficientes na descoloração, remoção de compostos refratários e aumento de biodegradabilidade, facilitando inclusive, etapas posteriores de tratamento biológico, como por exemplo, o sistema de lodos ativados. No caso particular do efluente queijeiro a aplicação do processo de ozonização não é recomendável, devido a incapacidade do processo em remover a carga orgânica.

4.2.1.2 Desalogenação Química

A desalogenação química é um processo químico usado para remover halogênios (geralmente cloreto) de um contaminante químico (USEPA, 1996, 2001; RAHUMAN *et alii*, 2000) pelo hidrogênio ou um radical contendo um doador de hidrogênio. Exemplos de desalogenação química direta incluem os processos com polietileno glicol de metal alcalino (APEG) e a decomposição catalisada por base (BCD). Para ambos os processos, a efetividade do tratamento depende da mistura completa entre o solo e os reagentes. Por este motivo, o solo é excavado (tratamento “*ex-situ*”) (USEPA, 1992).

A desalogenação química tem sido freqüentemente usada para tratar compostos aromáticos halogenados, incluindo PCB (bifenilas policloradas), PCDD (dibenzo-dioxinas policloradas), PCDF (dibenzo-furanos policlorados), clorobenzenos, fenóis clorados, pesticidas organoclorados, herbicidas halogenados e certos alifáticos halogenados (dibromo etileno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e diclorometano)

contidos em solo, lodo ou sedimento. Se metais, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis estão presentes, a desalogenação química pode ser usada em conjunto com outras tecnologias, tais como a dessorção térmica à baixa temperatura, extração por solvente ou biodegradação.

O processo denominado de BCD tem por objetivo remediar líquidos, solos, lodos e sedimentos contaminados com compostos orgânicos clorados, especialmente PCB, dioxinas e furanos. Neste processo, o solo contaminado é excavado, peneirado para remoção de objetos grandes, pedras e entulho e então, misturado com bicarbonato de sódio (uma parte de bicarbonato para dez partes de solo). A mistura é aquecida a 200-400°C em um reator giratório. O calor separa os compostos halogenados do solo por evaporação. Os contaminantes volatilizados são capturados, condensados e tratados separadamente. O solo restante é removido do reator, podendo retornar ao sítio. Os gases contaminados, condensados em forma de líquido, passam para um reator de fase líquida. A reação de desalogenação ocorre quando vários reagentes, entre eles o hidróxido de sódio, são misturados com os contaminantes e aquecidos em um reator. A mistura líquida resultante pode ser incinerada ou tratada por outras tecnologias de reciclagem. O processo BCD elimina a necessidade de se remover os reagentes do solo tratado, como exige o processo com glicolato. Características importantes desta tecnologia incluem:

- A adição do bicarbonato para promover uma dessorção à baixa temperatura e parcial destruição dos orgânicos clorados;
- O arraste rápido do vapor para criar uma atmosfera inerte, evitando assim, a formação de dioxinas e possibilidade de combustão dentro do reator.

As vantagens deste processo incluem o baixo custo dos reagentes que, além disso, são usados em pequenas quantidades. Fatores que podem limitar e interferir na efetividade da desalogenação química são conteúdos de argila e água, acidez, ou ainda, grande quantidade de matéria orgânica no solo. Na prática, a formação de sais também é um fator limitante. A temperatura do reator e o tempo de residência são

fatores primários que afetam na remoção dos contaminantes. A Figura 4.2 mostra resumidamente o processo.

Já a desalogenação química com glicolato faz uso de um reagente chamado APEG. Este reagente consiste de duas partes: um hidróxido de metal alcalino (A) e um polietileno glicol (PEG). Este processo consiste na mistura e aquecimento do solo com o reagente APEG. Durante o aquecimento o hidróxido de metal alcalino reage com o halogênio do contaminante formando um glicol éter e/ou um composto hidroxilado, além de um sal de metal alcalino, que são subprodutos muito solúveis.

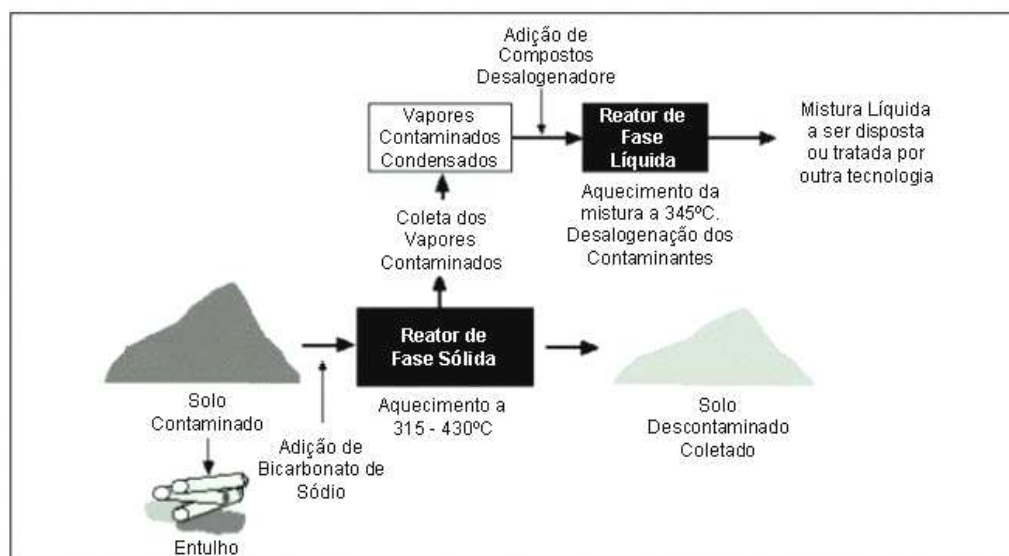
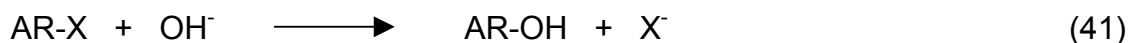


Figura 4.2: O processo de decomposição catalisada por base (modificado de USEPA, 1996)

O primeiro reagente preparado para este processo continha hidróxido de sódio, e por este motivo era conhecido como NaPEG. Os mecanismos para descloração com NaPEG envolviam uma substituição nucleofílica e desalogenação oxidativa do composto orgânico. Íons hidróxido e alcóxido deslocam haletos de aromáticos halogenados gerando fenóis e éteres aromáticos, respectivamente. As reações (41) e (42) demonstram o mecanismo (USEPA, 1992):





A Figura 4.3 mostra resumidamente o processo.

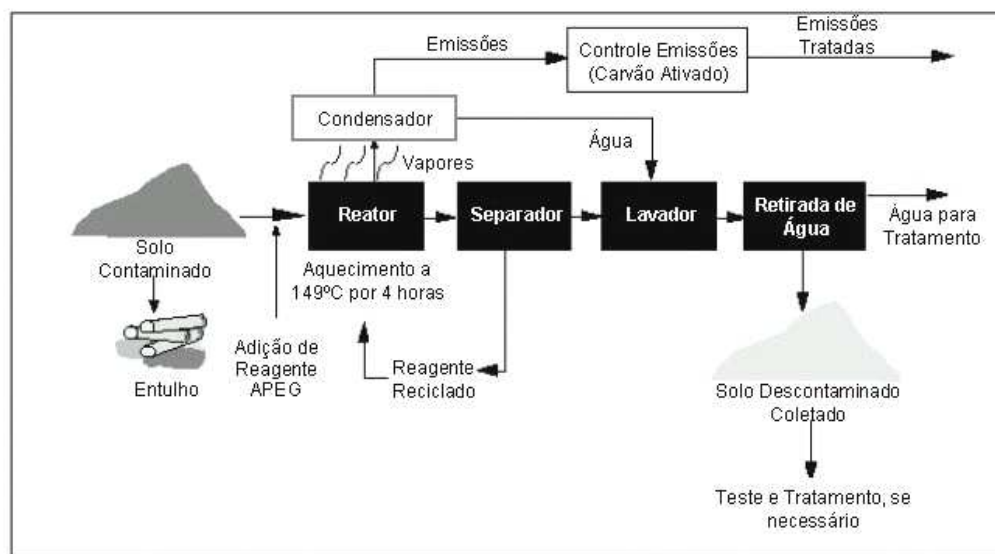
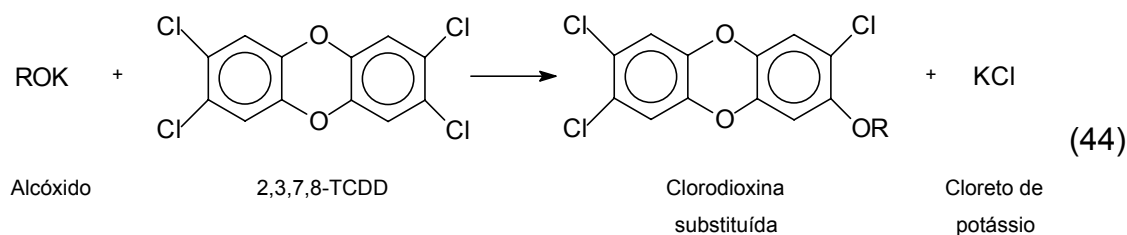


Figura 4.3: O processo de desalogenação com glicolato (modificado de USEPA, 1996)

Pesquisas mostram que o conteúdo de água no solo reduz largamente a habilidade do NaPEG em desclorar PCB e, o uso de sódio metálico poderia levar a reações violentas se pequenas quantidades de água estivessem presentes. Baseado nisso, um novo reagente foi desenvolvido, e ficou conhecido como KPEG. Este reagente é, pelo menos, duas vezes mais reativo que o NaPEG.

A química do KPEG envolve o uso de hidróxido de potássio com polietileno glicol (de massa molecular de aproximadamente 400) para formar um alcóxido. Este, por sua vez, reage inicialmente com um dos átomos de cloro do anel aromático para produzir um éster e um sal de cloreto de potássio, como no exemplo abaixo:





Em algumas formulações de KPEG, dimetilsulfóxido (DMSO) é adicionado como co-solvente para aumentar a cinética da reação, melhorando as velocidades de extração dos contaminantes para a fase do alcóxido.

Embora esta tecnologia seja eficaz, o tratamento do solo pode se tornar caro em função da grande quantidade de reagentes que é necessária. Por este motivo, este processo é aplicável para pequenas quantidades de solo. Alguns fatores que garantem a efetividade do processo são:

- Conteúdo de água acima de 20%(m/m) e concentrações de compostos orgânicos clorados acima de 5% (m/m), requer volume excessivo de reagentes;
- Regeneração e re-uso de reagentes pode ser difícil.

Esta tecnologia será factível para compostos alifáticos halogenados se, a mistura reagir durante mais tempo e, em temperaturas superiores às utilizadas para compostos aromáticos.

4.2.2 Processos Químicos Redutivos

4.2.2.1 Ferro Elementar (Fe^0)

Na tentativa de suprir as dificuldades causadas pelos POA, tais como remoção ou imobilização das nanopartículas dos fotocatalisadores, adição constante de reagentes instáveis como o ozônio, peróxido, etc., uso de radiação ultra-violeta e consumo dos oxidantes por outros compostos que não os de interesse, surge um processo de destruição baseado em etapas redutivas de degradação (PEREIRA e

FREIRE, 2005). A desalogenação redutiva utilizando-se ferro elementar (ou ferro de valência zero) está bem estabelecida. Barreiras permeáveis reativas instaladas em vários países utilizam esse processo para degradar compostos presentes em águas subterrâneas. Essa tecnologia vem sendo reconhecida como uma maneira eficiente e de alto custo-benefício na remoção de contaminantes (SATAPANAJARU *et alii*, 2003; ZERO VALENT IRON, 2005).

Outros metais também são passíveis de degradar pesticidas via redução, como é o caso do zinco, do alumínio (MATHESON e TRATNYEK, 1994) e também do magnésio (FARREL *et alii*, 2000). A patente de SWEENY e FISHER (1972), por exemplo, relata que pesticidas clorados, tais como o DDT, presentes em quantidades diluídas na água e no solo podem ser decompostos quando em contato com zinco metálico em condições ácidas (pH entre 1,5 e 4,0). A reação se processa bem a temperatura ambiente, como também em temperaturas elevadas. No entanto, o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (LEE, 1999) além de ser relativamente barato e não tóxico o que torna interessante sua aplicação na remediação de águas subterrâneas contaminadas.

Os primeiros estudos com ferro elementar foram direcionados para o tratamento de compostos alifáticos clorados (CGR, 2004). Mais recentemente, resultados promissores no tratamento de resíduos de munição, nitrato e metais estão sendo relatados (SATAPANAJARU *et alii*, 2003; MATHESON e TRATNYEK, 1994). Tecnologias que combinam outros metais com o ferro têm sido utilizadas para aumentar a reatividade deste material.

A tecnologia mais comum que emprega o ferro elementar como agente para destruição de compostos está na forma de barreiras reativas, que permitem tratar “*in situ*” uma pluma de contaminação. As barreiras reativas podem ser definidas como uma zona permeável que contém ou cria uma área de tratamento reativa orientada para interceptar e remediar uma pluma contaminada. Ela é capaz de remover contaminantes das águas subterrâneas de maneira passiva por processos físicos, químicos ou biológicos. Algumas barreiras reativas são provisórias, outras, são instaladas permanentemente. Em ambos os casos, no entanto, elas são prontamente acessíveis,

de modo que a troca, remoção ou reposição do meio reativo seja facilitado (RTDF, 2004).

Como ilustra a Figura 4.4 a água contaminada passa pela zona de tratamento resultando em uma pluma de água tratada que contém os produtos de descloração e o ferro dissolvido. Para etenos clorados (PCE e TCE) os produtos são completamente desclorados (quantidades pequenas de cloreto de vinila são observadas), embora alguns alcanos clorados produzam produtos parciais de descloração que podem ser problemáticos (CGR, 2004).



Figura 4.4: Esquema de tratamento de água subterrânea utilizando-se de barreira permeável reativa contendo ferro granular

Os pontos mais importantes a serem considerados para a efetividade deste processo são o controle das condições hidráulicas, de modo a garantir a homogeneidade dos tempos de retenção e também, a longevidade da reatividade do ferro. Além disso, devido a variações na química da água subterrânea, muitos compostos podem ser retidos por processos de precipitação e adsorção. Os sólidos retidos podem afetar a reatividade da superfície do ferro levando a uma redução das velocidades de degradação. PHILLIPS *et alii* (2000) estudaram o desempenho de barreiras reativas de ferro de valência zero. A barreira, instalada para remover urânio de uma água subterrânea com altas concentrações de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, Ca^{2+} , SO_4^{2-} e NO_3^- levou a um acúmulo de alguns precipitados, tais como goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), FeS, aragonita (CaCO_3), e siderita (FeCO_3). Evidentemente, a presença

destes compostos pode bloquear o sistema, alterando a condutividade hidráulica desta barreira e, conseqüentemente, o fluxo de água que passa através dela. No entanto, a formação destes compostos pode, da mesma maneira, promover a redução de metais presentes nesta água. O decréscimo de Cr^{4+} por exemplo, é devido a redução para Cr^{3+} que se complexa com Fe^{3+} para formar um oxihidróxido de $\text{Fe}^{2+}\text{-Cr}^{2+}$. A precipitação de aragonita também reduziu as concentrações de Ca^{2+} . No entanto, estudos para confecção de barreiras com dispositivos ultra-sônicos estão sendo realizados pela NASA em conjunto com a *University of Central Florida*. O objetivo desta inovação é aumentar a reatividade do metal que tenha sido deteriorada por precipitação em sua superfície.

Muitos autores vêm estudando a aplicação dessa tecnologia em escala de laboratório. No entanto, eles utilizam colunas de vidro preenchidas com ferro elementar ou reatores completamente misturados, nos quais a amostra fica em contato direto com o ferro. MATHESON e TRATNYEK (1994), por exemplo, estudaram a redução de solventes clorados via ferro elementar (pré-lavado com HCl) em reatores anaeróbios misturados a temperatura de 15°C. Os resultados indicaram redução de tetracloreto de carbono (CCl_4), via clorofórmio (CHCl_3) e cloreto de metileno (CH_2Cl_2), ou seja, via uma desalogenação redutiva (substituição de C-X por C-H). A constante inicial de cada etapa da reação apresentou cinética de pseudo-primeira ordem em relação ao contaminante de interesse e tornava-se substancialmente menor a cada etapa da desalogenação. Desta forma, a degradação do tetracloreto de carbono ocorreu em algumas horas, no entanto, nenhuma redução significativa de cloreto de metileno foi observada em mais de um mês. O tricloroeteno (TCE) também foi desclorado pelo ferro, embora mais lentamente que o tetracloreto de carbono. O aumento da área limpa do ferro (após lavagem com ácido), promoveu o aumento da constante de desalogenação do CCl_4 enquanto que o aumento do pH, promoveu uma pequena diminuição nessa constante. A redução de solventes clorados está relacionada com uma dissolução oxidativa (corrosão de Fe^0 a Fe^{2+}) do ferro através de uma reação em uma superfície limitada pela difusão. Sistemas aeróbios devem apresentar um modelo de redução diferenciado, devido à corrosão mais agressiva e precipitação de hidróxidos de ferro; a presença de sulfetos influencia largamente a química redox do ferro e,

conseqüentemente, o destino dos contaminantes clorados. A presença de bactérias pode ser importante devido à desalogenação microbiana, biocorrosão, oxidação de Fe^{2+} ou redução de Fe^{3+} , que podem vir a acelerar o processo. O transporte de massa do composto orgânico para a superfície do ferro foi uma variável importante neste estudo, dessa forma, o controle da mistura (agitação) passa a ser um parâmetro importante. No entanto, a concentração da área superficial do ferro é o fator dominante nesses processos, assim como a quantidade de metal disponível para reagir com o composto orgânico.

ALOWITZ e SCHERER (2002) estudaram a degradação pelo ferro elementar de três importantes contaminantes associados com plumas de solventes clorados: nitrato, nitrito e cromo hexavalente. Foram utilizados três diferentes tipos de Fe^0 (Fisher, Connelly e Peerless), variando-se a concentração da área superficial – produto da concentração de ferro (S , g. L^{-1}) com a área superficial deste metal (ρ_a , $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) – e também o pH (5,5 a 9,0). O ferro foi utilizando sem qualquer tipo de pré-tratamento. Em pH 7,0 houve uma pequena diferença (da ordem de duas a quatro vezes) nas constantes de velocidade de degradação (k_{obs} ; hr^{-1}) para cada contaminante em cada um dos tipos de ferro investigados. O valor dessas constantes em pH 7,0 tanto para nitrito como para Cr(VI) seguiram cinética de primeira ordem em relação à concentração de área superficial de ferro (ρ_a). Diferentemente do nitrito e do cromo hexavalente, a concentração de área superficial do ferro teve pequenos efeitos nas velocidades de redução de nitrato, visto que não se obteve uma regressão linear entre os valores de k_{obs} e ρ_a . Este efeito anômalo, no entanto, não pode ser explicado. Os coeficientes de degradação do nitrato, nitrito e cromo (VI) no ensaio com Fe^0 da Fisher diminuíram com o aumento do pH. Em valores altos de pH a redução de Cr(VI) cessou depois de um curto período de tempo e uma quantidade desprezível de nitrito foi reduzida após 48 horas de observação. Isso provavelmente ocorreu devido ao consumo dos íons H^+ e conseqüente precipitação de óxidos de ferro (que agem como uma barreira física impedindo a corrosão do ferro).

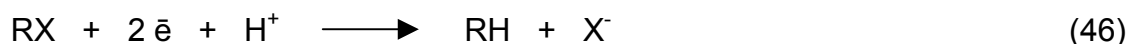
Como se pode ver pelos exemplos acima, muitas hipóteses são geradas com base nos resultados obtidos. No entanto, embora muitas destas pesquisas sobre o uso do ferro elementar tenham elucidado cinéticas e rotas de degradação de alguns

contaminantes, vários aspectos do processo ainda não são claros. Para se entender efetivamente este sistema de destruição, a corrosão do ferro e as rotas de destruição dos contaminantes devem ser caracterizadas na presença de vários eletrólitos e sob uma variedade de valores de pH e condições redox. Além disso, compreender as condições que modificam as propriedades da superfície do ferro e criar condições redutoras secundárias, podem levar a tratamentos mais efetivos (SATAPANAJARU *et alii*, 2003).

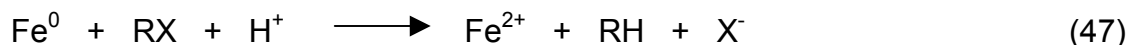
O par redox formado pelo ferro metálico em seu estado elementar, Fe^0 , e a forma aquosa dissolvida, Fe^{2+} , tem um potencial padrão de redução de $-0,440\text{V}$.



Isto faz do ferro elementar um poderoso agente redutor para uma variedade de substâncias entre elas, íons hidrogênio, carbonato, sulfato, nitrato e oxigênio. Haletos de alquila também podem ser reduzidos pelo ferro. Na presença de um doador de prótons, como por exemplo a água, eles podem sofrer desalogenação redutiva (MATHESON e TRATNYEK, 1994):



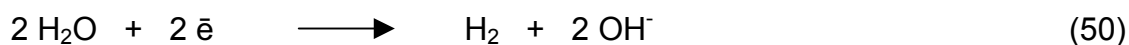
O potencial padrão de redução para a semi-reação acima varia entre $+0,5$ a $+1,5$ V em pH 7,0. Assim, a diferença de potencial entre as reações (45) e (46) indica um favorecimento termodinâmico sob uma variedade de condições. A reação abaixo, por exemplo, mostra a oxidação do ferro com um haleto de alquila.



Na ausência de oxidantes fortes, outras duas semi-reações podem fazer par com a reação (45) para produzir uma reação de corrosão espontânea na presença de água. O oxigênio dissolvido, quando presente, é o agente oxidante preferencial (reação 48), resultando em rápida corrosão (reação 49).



A oxidação de Fe^{2+} pelo O_2 também leva à formação de hidróxidos de ferro. Entretanto, a água, sozinha, pode servir como oxidante (reação 50) e então, a corrosão acontece sob condições anaeróbias (reação 51).

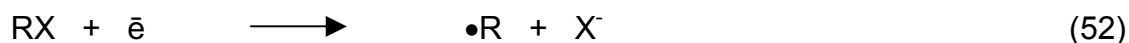


Tanto o meio aeróbio quanto anaeróbio (reações 49 e 51) resultam em aumento de pH em sistemas fracamente tamponados, embora o efeito seja mais pronunciado sob condições aeróbias, já que a corrosão ocorre de maneira mais rápida. O aumento de pH favorece a formação de precipitados de hidróxido de ferro que podem eventualmente formar uma camada superficial no metal e inibir sua dissolução. Pode-se concluir com estas explicações que os três principais redutores do sistema $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ são o metal, o íon ferroso e o hidrogênio que resulta da corrosão.

Baseado nisso, por volta de 1992, um modelo heurístico foi proposto para representar a corrosão do ferro e sua relação com a redução de compostos orgânicos clorados. Na época, foram propostos três mecanismos (MATHESON e TRATNYEK, 1994; RTDF, 2004), conforme ilustra a Figura 4.5.

O mecanismo A representa uma transferência direta de elétrons do Fe^0 para o halocarboneto (RX) adsorvido na interface metal-água, resultando na descloração e produção de Fe(II) . A reação (52) representa este processo.

A respeito da transferência direta de elétrons em haletos de alquila, estudos apontam para um processo dissociativo que resulta na formação de um radical:



Provavelmente o que ocorre é uma transferência de carga do metal para o halogênio adsorvido em sua superfície, paralelamente a uma cisão homolítica da

ligação carbono-halogênio. Uma vez formado, o radical pode reagir para dar produtos finais em uma variedade de formas. Na ausência de bons doadores de prótons a dimerização do radical pode ser uma forma importante de reação, especialmente se o meio não estiver diluído. Por outro lado, o radical sofre uma segunda transferência de elétron e protonação, resultando nos produtos de desalogenação:

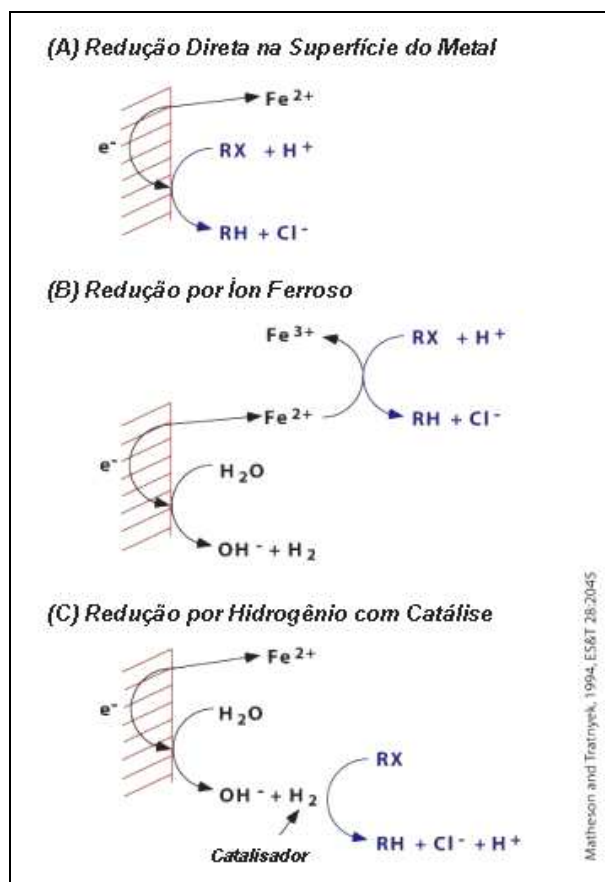


Figura 4.5: Mecanismos preliminares de corrosão do ferro e redução de organoclorados

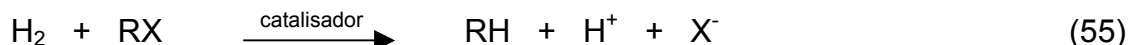


Por analogia ao mecanismo de corrosão aquosa do ferro, a semi-reação que acompanha a primeira transferência de elétron para o halocarboneto é provavelmente a oxidação de Fe^0 a Fe^{+1} . Conseqüentemente, a segunda transferência de elétron é a formação e dissolução de Fe^{2+} .

O mecanismo B mostra que o Ferro (II) resultante da corrosão do Fe^0 pode também desclorar RX, produzindo assim, Fe(III) , embora essa reação seja bastante lenta.



O mecanismo C mostra que o H_2 gerado da corrosão anaeróbia do Fe(II) pode reagir com RX se um catalisador efetivo estiver presente.



Na ausência de um catalisador efetivo o H_2 não é um bom redutor e seu acúmulo na superfície do metal pode inibir a continuidade da corrosão. Por outro lado, pode ocorrer aumento da atividade microbiana em águas tratadas com ferro, uma vez que a geração de hidrogênio molecular, favorece o uso deste composto como doador de elétrons. No entanto, a hidrogenação passou a exercer um papel menos importante nestes sistemas, visto que a superfície do ferro, exposta às condições ambientais, possui uma camada de óxidos (ou carbonatos e sulfetos) que a recobre. A partir daí, os estudos foram voltados para elucidar como esta camada de óxido pode mediar uma transferência de elétrons do Fe^0 para o RX adsorvido nesta. Sendo assim, outro modelo heurístico foi proposto, contendo também três mecanismos (CGR, 2004), de acordo com a Figura 4.6.

O mecanismo I mostra uma transferência direta de elétrons do Fe^0 para o halocarbono (RX) em um pite de corrosão, ou qualquer outro defeito similar no filme de óxido. O mecanismo II mostra o filme de óxido mediando uma transferência de elétrons do Fe^0 para o RX, agindo como um semicondutor. O mecanismo III mostra o filme de óxido como uma superfície coordenada contendo sítios de Fe(II) que se complexam e reduzem o RX.

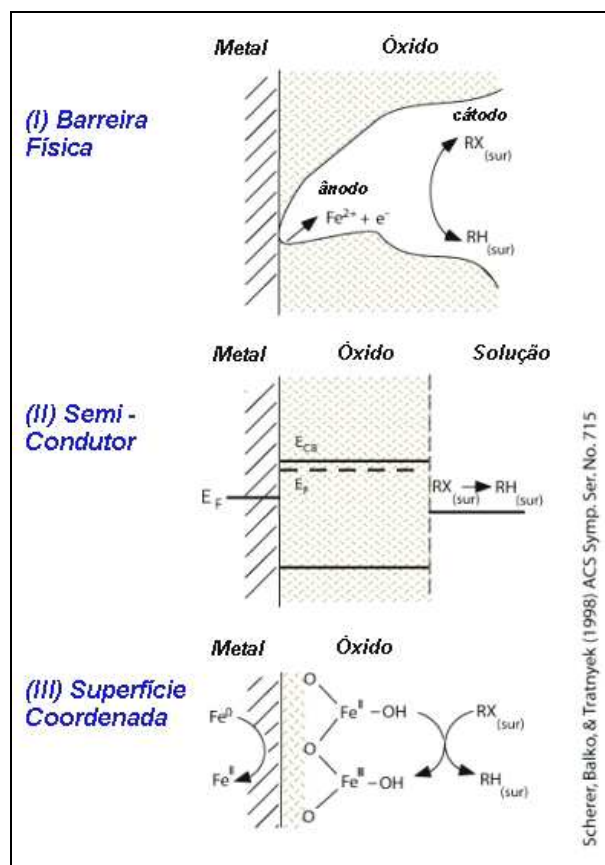


Figura 4.6: Mecanismo de corrosão do ferro e redução de organoclorados

Dentro deste contexto, SATAPANAJARU *et alii* (2003) estudaram os efeitos da adição de sais de alumínio e ferro na cinética de destruição de metolaclor por ferro elementar. Eles também compararam duas fontes de ferro que diferem em seu recobrimento superficial (recozido e não recozido) e determinaram o pH ótimo para mediar a destruição de metolaclor por ferro elementar. Os resultados mostraram que a cinética de degradação do pesticida aumenta quando sais de Al, Fe^{2+} e Fe^{3+} são adicionados ao sistema, de acordo com a ordem a seguir: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{AlCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_3$. Uma observação importante foi a formação de uma ferrugem esverdeada, denominada de *green rust*, uma mistura de hidróxidos de Fe(II)-Fe(III). Uma explicação para este fenômeno pode estar relacionada com o efeito que estes sais provocam na liberação de Fe(II). A presença de quantidades apreciáveis de alumínio, por exemplo, durante a oxidação do ferro facilita a incorporação do alumínio em sua estrutura oxidada. A liberação de Fe(II) pode ser parcialmente explicada pela diferença nos

comprimentos de ligação. A ligação Al-O é mais forte que a ligação Fe-O (500 frente a 410 kJ mol⁻¹) e quando o átomo de alumínio divide um átomo de oxigênio com o átomo de ferro, a polarização da carga em direção ao alumínio enfraquece a ligação Fe-O, reduzindo a energia de ativação e aumentando a dissolução do ferro. A substituição do ferro pelo alumínio é favorável em muitos aspectos. Primeiramente, o raio iônico menor do alumínio rompe a cristalização do óxido, resultando em uma área superficial maior do óxido, o que aumenta a adsorção. O alumínio também pode aumentar a acidez de Brönsted pela reação com a água e conseqüente liberação de íons H⁺. Além disso, o alumínio adsorvido pode agir como um ácido de Lewis e se coordenar com os compostos orgânicos contaminantes, trazendo-os para mais próximo da superfície do óxido de ferro para permitir as transformações redutivas. SATAPANAJARU *et alii* (2003) também relataram que o processo de fabricação do ferro afeta profundamente as velocidades de degradação de contaminantes, esta que foi maior quando ferro recozido (aquecido indiretamente sob atmosfera redutora) foi utilizado no processo. As camadas de óxido que recobrem o metal (recozido e não-recozido) interferem muito nos resultados. Além disso, o pH ótimo para processamento da reação ocorre em diferentes valores dependendo do tipo de ferro que está sendo utilizado. Para ferro recozido em pH 5 e para ferro não recozido, em pH 3.

AMONETTE *et alii* (2000) estudaram a degradação de tetracloreto de carbono (em condições anóxicas) na presença de goetita (α -FeOOH). Uma cinética de pseudo primeira ordem em relação à concentração de tetracloreto de carbono foi observada. O poder redutor do Fe²⁺ ligado à superfície mineral de um oxihidróxido é mais efetivo. Grupos hidroxila superficiais agem como ligantes aumentando a densidade de elétrons ao redor dos centros de Fe²⁺ adsorvidos, facilitando a sua sorção. Além disso, a sorção múltipla de átomos de Fe²⁺ que estão próximos podem facilitar a transferência múltipla de elétrons.

FARRELL *et alii* (2000) investigaram o desempenho do ferro elementar na descloração redutiva de tricloroetileno (TCE) durante dois anos. Três tipos diferentes de solução aquosa, uma contendo CaSO₄, outra contendo CaCl₂ e uma última com Ca(NO₃)₂ foram passadas por 4 colunas contendo ferro. Dois tipos de ferro foram utilizados: Master Builders's Supply (MBS) e Cercona, sem nenhum tipo de pré-

tratamento. As colunas possuíam ao longo de seus 50 cm, três pontos de amostragens. As soluções foram purgadas com N_2 para remover o oxigênio dissolvido. A vazão utilizada na maioria dos processos correspondia a 1 volume de poro/dia. No início do processo, as velocidades de degradação de TCE eram de pseudo primeira ordem em relação à concentração de TCE e eram independentes do pH da solução, visto que as constantes de degradação eram as mesmas ao longo da coluna, embora o pH diminuísse a cada etapa. Com o passar do tempo as constantes se desviaram da cinética de pseudo primeira ordem devido a saturação de sítios reativos e aumento da superfície de passivação do ferro. A extensão dessa passivação era dependente tanto da concentração de TCE como também, do tipo de eletrólito presente na solução. Entre as velocidades de degradação de TCE, aquela em que o $Ca(NO_3)_2$ esteve presente foi a mais lenta, o que sugere que o nitrato inibe a redução de TCE pela competição dos elétrons junto ao TCE. A influência da vazão também foi avaliada. Observou-se que quanto maior a vazão, maior o tempo de meia-vida do TCE. Medidas de corrente elétrica indicaram que a redução de halocarbonetos em superfícies limpas de ferro é controlada catodicamente, enquanto que em superfícies antigas contendo óxidos, a corrosão do ferro é anodicamente controlada. A passivação das superfícies de ferro foi considerada dependente da adesão dos produtos de corrosão e não da massa total de produtos presentes na coluna. O decréscimo na velocidade de redução de TCE ao longo do tempo pode então ser atribuído ao controle anódico da corrosão do ferro e não a um aumento de limitação de transferência de massa dos compostos, associada com a difusão através dos poros dos produtos de corrosão.

Pesquisas recentes têm apontado que a modificação da superfície do ferro metálico pode contribuir em muito para melhorar o processo de transferência de elétrons e para aumentar o sobrepotencial de reações interferentes paralelas, por exemplo, a reação com água, que acaba competindo pelos elétrons, e o conseqüente desprendimento de hidrogênio que diminui a eficiência da reação de degradação dos poluentes alvo (PEREIRA e FREIRE, 2005).

4.2.3 Processos Biológicos Oxidativos

Os processos biológicos representam uma importante rota de degradação de compostos, até mesmo quando processos químicos são aplicados. Isso acontece porque todos os ambientes possuem uma população microbiana que, na ausência de nutrientes essenciais para a sua sobrevivência, resgatam de substâncias tóxicas o necessário para se manterem vivas e, conseqüentemente, promovem a destruição destas moléculas.

No caso de compostos orgânicos, a biodegradação freqüentemente, leva a conversão de C, N, P, S e outros elementos do composto original a produtos inorgânicos, tais como CO_2 , ou formas inorgânicas de N, P, S além de outros elementos liberados pelos organismos (ALEXANDER, 1994).

Dentro da categoria de processos biológicos oxidativos, o tratamento biológico é provavelmente o mais utilizado, uma vez que permite o tratamento de grandes volumes de efluentes, transformando compostos orgânicos tóxicos em CO_2 e H_2O (ou CH_4 e CO_2), com custos mais baixos (FREIRE *et alii*, 2000). É aplicado, geralmente, a compostos não tóxicos ou biodegradáveis, tendo sido testado nos últimos anos também para tratamento de compostos tóxicos e recalcitrantes. Apesar de sua eficiência, este processo apresenta a desvantagem de grande produção de biomassa, além do longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica.

Dependendo da natureza do receptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. Nos aeróbios que levam à formação de CO_2 e H_2O , o receptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como receptores de elétrons (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2).

4.2.3.1 Processos Aeróbios

Utiliza-se de bactérias, fungos e algas que requerem oxigênio molecular. As formas mais comuns para aplicação desta técnica são as lagoas aeradas e os sistemas

de lodos ativados. Nas lagoas aeradas os efluentes são submetidos à ação de um consórcio de organismos durante vários dias. Neste tratamento a toxicidade aguda é reduzida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica não são eficientemente reduzidos. Além disto, perdas de compostos orgânicos por volatilização e contaminação de aquíferos freáticos são bastante críticos. Já o sistema por lodos ativados, considerado um dos mais eficientes da atualidade, é capaz de reduzir a toxicidade crônica e aguda com menor tempo de aeração. No lodo existem diversas espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microorganismos que podem favorecer a redução de um grande número de compostos. Uma importante característica do processo por lodo ativado é a recirculação de uma grande proporção de biomassa. Isto faz com que um grande número de microorganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente (FREIRE *et alii*, 2000), já que o tempo de aclimação desses organismos não varia constantemente.

4.2.3.2 Processos Anaeróbios

A biodegradação sob condições anaeróbias tem a capacidade de transformar muitas substâncias tóxicas em espécies mais suscetíveis à degradação posterior por microorganismos aeróbios. Embora o esperado durante as etapas que compreendem a mineralização seja a formação de compostos menos tóxicos, o contrário pode ocorrer. Esse fenômeno é denominado de ativação (ALEXANDER, 1994). Um exemplo é a desalogenação de TCE pelas bactérias, transformando este composto em cloreto de vinila, um potente agente carcinogênico. Outro exemplo é a epoxidação do aldrin, gerando o dieldrin, que além de mais tóxico é mais persistente.

Existem moléculas que só são biodegradadas em condições anaeróbias e podem permanecer inalteradas por muitos anos em sítios que possuem quantidades relativamente altas de oxigênio. Em alguns sítios é característica a ausência de oxigênio. Em outros, o oxigênio é consumido pelos organismos aeróbios para degradar os compostos orgânicos presentes. Estes organismos (fungos e bactérias) aeróbios são

então substituídos por organismos capazes de funcionar com outros receptores de elétrons (anaeróbios). Esta nova população pode usar os compostos orgânicos como receptores de elétrons, ou ainda, nitrato, sulfato, ou CO₂. Como resultado do uso de moléculas inorgânicas receptoras, N₂ e N₂O, sulfeto e metano são gerados. Espécies individuais dificilmente convertem por completo, ou seja até CO₂, os compostos orgânicos. Como regra, uma única espécie carrega parte do processo de mineralização de uma molécula, no entanto, esta espécie coexiste com outras, responsáveis pelas etapas seguintes do processo de mineralização.

A Tabela 4.4 mostra alguns compostos metabolizados anaerobicamente (ALEXANDER, 1994).

Tabela 4.4: Compostos degradados sob condições anaeróbias

<u>Cloroalcanos e Alcenos</u>	<u>Benzoatos</u>
Tetracloroeto de Carbono	Benzoato
Clorofórmio	2-, 3-, e 4-Clorobenzoato
Cloreto de Vinila	3,4- e 3,5-Diclorobenzoato
1,2-Dicloroetano	
1,1,1-Tricloroetano	<u>Hidrocarbonetos Aromáticos</u>
Tricloroetileno	Tolueno
1,1,2,2-Tetracloroetano	Etilbenzeno
Tetracloroetileno	<i>o</i> - e <i>m</i> -Xileno
<u>Fenóis</u>	<u>Outros</u>
Fenol	PCBs altamente clorados
2- e 3-Clorofenol	Dimetil ftalato
2,4- e 2,5-Diclorofenol	Piridina
Triclorofenóis	Quinolina
Pentaclorofenol	<i>m</i> - e <i>p</i> -Cresol
2-, 3-, e 4-Nitrofenol	2,4-D
	2,4,5-T
	Diuron: 3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetiluréia
	Linuron: 3-(3,4-Diclorofenil)-1-metóxi-1-metiluréia

4.2.4 Processos Biológicos Redutivos

4.2.4.1 (Bio) Desalogenação Redutiva

O fato de alguns compostos orgânicos halogenados ocorrerem de forma natural, entre estes, compostos alifáticos e aromáticos contendo cloro, bromo ou iodo, resultou no desenvolvimento de microorganismos capazes de degradá-los, visto que a

exposição a baixas concentrações desses compostos promoveu a criação de sistemas enzimáticos altamente específicos (USEPA, 1991).

Existem diversos mecanismos que resultam na desalogenação de algumas classes de contaminantes orgânicos, freqüentemente resultando em compostos menos ofensivos para o meio ambiente. Entre esses incluem:

- Estimulação de seqüências metabólicas através da introdução de combinações de doadores e receptores de elétrons;
- Adição de nutrientes com a finalidade de atingir as necessidades dos microorganismos;
- Possibilidade de uso de microorganismos modificados;
- Uso de sistemas enzimáticos capazes de catalisar a desalogenação redutiva.

A desalogenação redutiva é evidente em solos, sedimentos e lodos anóxicos e é responsável pelas fases iniciais no metabolismo de uma variedade de compostos halogenados (ALEXANDER, 1994). Um fato relevante para a efetiva destruição desses compostos via desalogenação redutiva é justamente possuírem halogênios em sua estrutura. Compostos orgânicos halogenados estão na forma oxidada pela presença dos substituintes halogenados, que por serem altamente eletronegativos, são susceptíveis à redução. Um composto com mais substituintes halogenados é mais oxidado e, portanto, mais susceptível de ser reduzido.

Um composto orgânico pode ser reduzido se uma reação leva a um aumento no número de átomos de hidrogênio ou uma diminuição do número de átomos de oxigênio. Sob condições ambientais, o oxigênio age comumente como receptor de elétrons. Em condições anóxicas, no entanto, os microorganismos utilizam compostos químicos ou ânions inorgânicos como receptores de elétrons alternativos; nestes casos, os processos são denominados como fermentação, dinitrificação, redução de sulfato ou metanogêse. Alguns mecanismos anaeróbios de desalogenação redutiva estão resumidos nas Figuras 4.7 e 4.8.

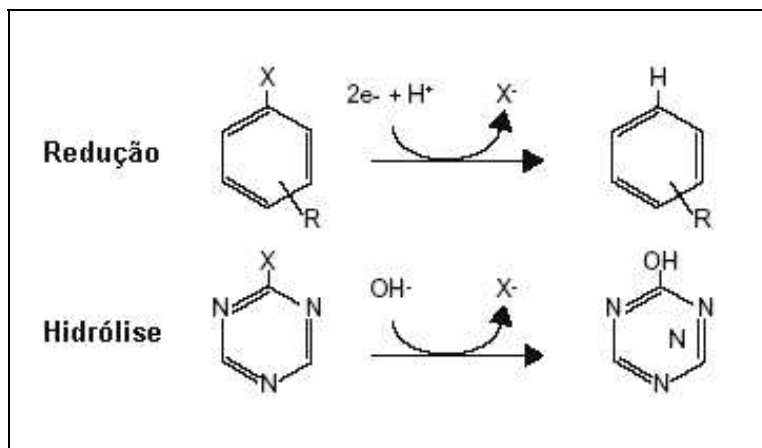


Figura 4.7: Mecanismos de desalogenação anaeróbia para compostos aromáticos (modificado de USEPA, 1991)

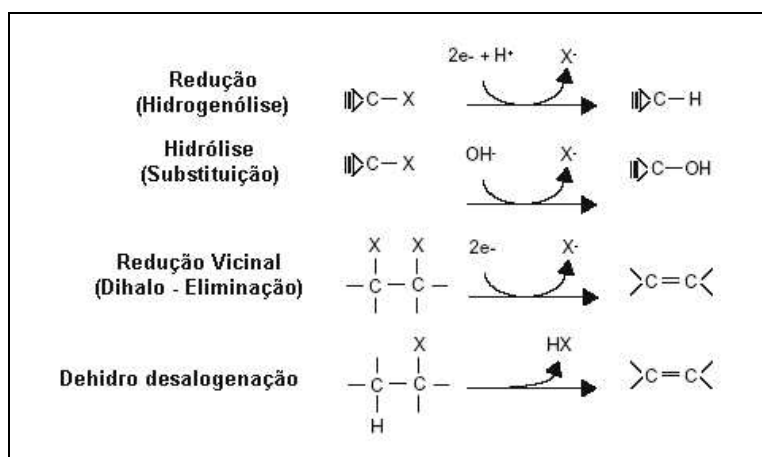


Figura 4.8: Mecanismos de desalogenação anaeróbia para compostos não-aromáticos (modificado de USEPA, 1991)

A desalogenação redutiva dificilmente ocorre em ambientes aerados. Condições metanogênicas, em que o potencial redox é tipicamente cerca de -0,3V possui como receptor de elétrons o dióxido de carbono e, como produto, o metano. A desalogenação redutiva de compostos clorados é caracterizada por sua especificidade para compostos de determinadas classes químicas, como por exemplo, benzoatos, fenóis ou fenoxiacetatos. A especificidade da desalogenação é também dependente da posição dos halogênios no anel aromático. Benzoatos clorados, por exemplo, são, em geral, mais facilmente desalogenados quando na posição *meta*, seguido da posição *orto* e

para. A remoção de cloro ou bromo de um composto aromático torna-se fácil quando o anel está substituído com grupos desestabilizadores de elétrons, tais como grupos hidróxi, carbóxi ou ciano. Outros grupos químicos são nitrogênio e oxigênio. No entanto, pesquisas já mostraram que até mesmo compostos altamente clorados, pouco solúveis e que não possuem grupos polares, podem sofrer desalogenação redutiva. Foi evidenciada, por exemplo, a degradação de HCB (hexaclorobenzeno) em tri e di-clorobenzenos, como mostra a Figura 4.9 (USEPA, 1991).

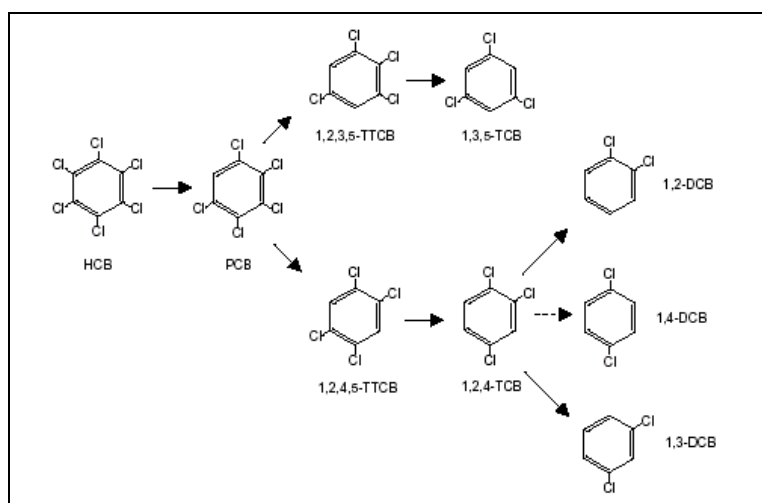


Figura 4.9: Caminho para desalogenação de HCB via comunidade microbiana anaeróbia (USEPA, 1991)

A desalogenação de compostos alifáticos, no entanto, é mais bem compreendida que a de compostos aromáticos. Os processos redutivos de hidrólise e dehidro-desalogenação foram identificados como mecanismos de desalogenação anaeróbia (USEPA, 1991). Em geral, a desalogenação anaeróbia mediada via biológica de compostos alifáticos tende a ser mais rápida do que a desalogenação de compostos aromáticos. Ela não requer longos períodos de adaptação e não requer alto grau de especificidade do composto orgânico. Mas se o composto alifático é altamente halogenado, a desalogenação é mais facilmente mediada por reações de eliminação e dihalo-eliminação. Estas reações são dependentes do potencial redox do doador e do receptor de elétrons. Para ser termodinamicamente factível, o E_h , do receptor de elétrons deve ser maior que o do doador de elétrons. Esta exigência pode limitar o

número de doadores de elétrons disponíveis para a desalogenação de alguns compostos.

4.3 Processos de Transferência de Fase e Processos Destrutivos

As Estações de Tratamento de Águas Subterrâneas instaladas nos sítios da Rhodia recebem as águas contaminadas com organoclorados vindos do subsolo bombeadas pelos sistemas de drenos profundos. A Figura 4.10 apresenta um fluxograma de blocos destas Estações de Tratamento.

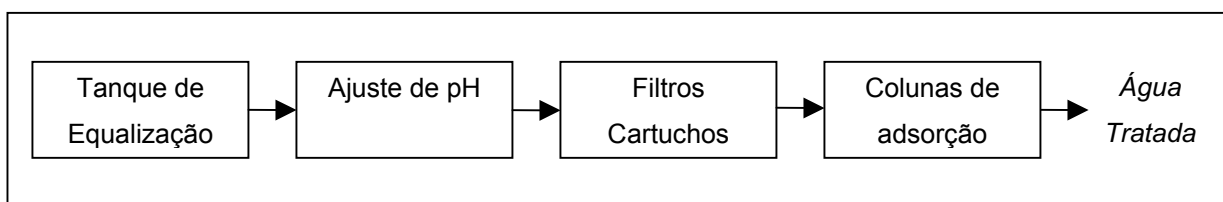


Figura 4.10: Fluxograma de blocos do sistema de tratamento por carvão ativado

Resumidamente, as águas contaminadas são encaminhadas ao tanque de equalização, o qual tem a função de manter a homogeneidade das águas bombeadas. A seguir, faz-se o ajuste de pH neste tanque através da adição controlada de soda cáustica, até a faixa de 6,6 a 6,8. Após o ajuste de pH, as águas são encaminhadas para um filtro instalado na linha, com o objetivo de remover o material sólido em suspensão e então, passam pelo sistema de adsorção dos contaminantes em leito contendo carvão ativado. A Figura 4.11 ilustra o processo.

O processo de adsorção é uma ferramenta poderosa da engenharia ambiental e possui muitas aplicações para o tratamento de efluente municipais e industriais (BENEFIELD *et alii*, 1982). O carvão ativado é o material adsorvente mais utilizado para remover impurezas de matrizes aquosas ou gasosas. Ele é ativado pela pirólise da hulha, da madeira, da casca da árvore, da semente do coco, etc. Este processo remove todo o material volátil como gás ou vapor, e deixa somente o carbono. O carvão é extremamente poroso e possui uma grande área superficial (tanto interna quanto externa). Existem outros tipos de material adsorvente, como é o caso de polímeros e

zeólitas. Os polímeros possuem uma faixa que vai de macro a micro poros (assim como o carvão, a alumina e a sílica gel), enquanto as zeólitas, possuem uma estrutura cristalina regular alumino-silicata (Figura 4.12) com micro poros. A zeólita de ocorrência natural é hidrofílica, ou seja, tem afinidade por compostos polares, mas o processo de desaluminização, torna-a hidrofóbica (USEPA, 1999).

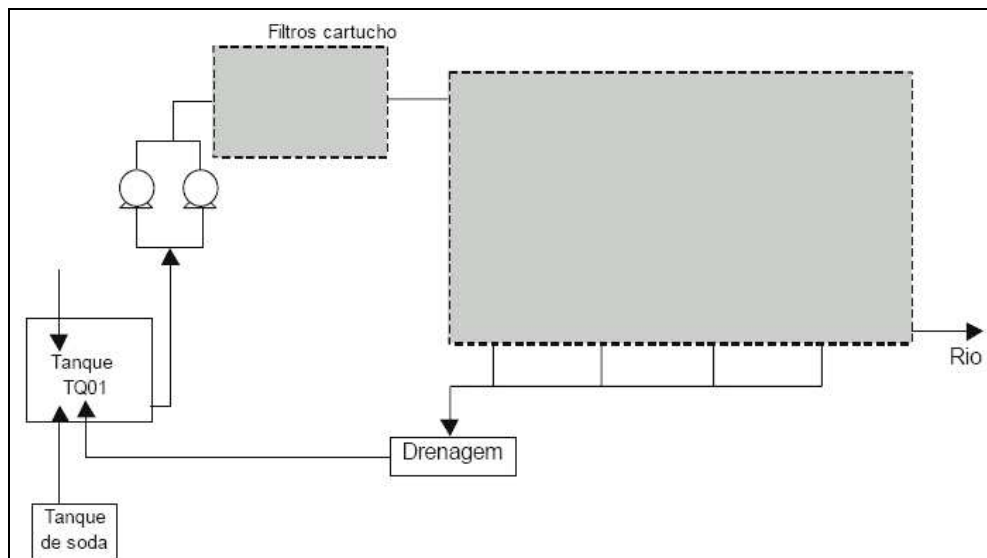


Figura 4.11: Fluxograma geral do processo das ETAS da Rhodia Cubatão

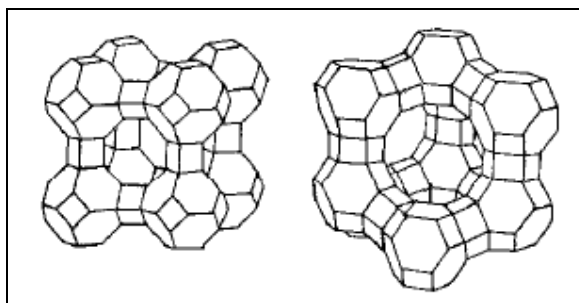


Figura 4.12: Exemplos de zeólitas: estrutura cristalina regular

Como o alumínio apresenta valência (3+), menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminosilicato apresenta carga negativa para cada átomo de alumínio. Essa carga é balanceada por cátions alcalinos e alcalino-terrosos, chamados de cátions

de compensação, intersticiais ou trocáveis, daí a aplicação das zeólitas no tratamento de efluentes contendo metais pesados (AGUIAR *et alii*, 1982).

O processo da adsorção, diferentemente da absorção, envolve fenômenos físicos, em que o contaminante fica retido na superfície do carvão, ou ainda, entre seus poros. Os principais fatores que influenciam o processo de adsorção são a estrutura porosa do sólido, sua heterogeneidade e suas propriedades químicas superficiais. O fato de a adsorção ser um fenômeno superficial, a área superficial total e sua relação com o tamanho do poro e o volume do poro são determinantes para a efetividade desta técnica (BEMBNOWSKA *et alii*, 2003). Por exemplo, a taxa de adsorção aumenta conforme diminui o tamanho das partículas. Conseqüentemente, quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção. Os diferentes tamanhos de partículas e seus volumes de poro são obtidos pelas matérias-primas utilizadas e, o método de ativação empregado na fabricação (KAMEYA *et alii*, 1997). Os adsorventes possuem tamanhos de poro diferentes, os quais possuem diferentes capacidades de adsorção, uma vez que as moléculas dos contaminantes (em função de seu tamanho), podem ou não penetrar entre os poros. Além disso, o carvão é sensível à umidade, enquanto que os polímeros e zeólitas não. O carvão chega a ser vinte vezes mais barato que os polímeros e zeólitas, em contrapartida, requer um maior número de trocas. É por este motivo que, a princípio, esta tecnologia aparenta ser bastante viável economicamente. No entanto, os custos de disposição final do carvão podem surpreender. Apesar de todos estes fatores, o carvão continua sendo o material mais utilizado em processos envolvendo bombeamento, seguido da adsorção de contaminantes. O carvão granular é ligeiramente mais caro do que o carvão em pó. Em contrapartida, é mais fácil de se manipular, simples e barato para se regenerar, além de possuir propriedades hidráulicas mais avançadas quando se utiliza sistema de fluxo contínuo.

Segundo BEMBNOWSKA *et alii* (2003), o fenômeno da adsorção também depende das diferenças entre as propriedades químicas do solvente e do adsorbato (composto que será adsorvido). O aumento de solubilidade do composto no solvente aumenta a competição para este composto entre o solvente e o adsorvente. Entretanto, a adsorção de compostos orgânicos fracamente solúveis em água leva à completa substituição da água nos microporos.

Esta tecnologia envolve o uso de uma ou mais colunas em série. Em geral, a amostra entra pela parte superior da coluna, sendo retirada por baixo. A Figura 4.13 ilustra o tratamento (USEPA, 2001). A capacidade dos leitos pode ser determinada pela concentração dos contaminantes, pela vazão, pela massa e tipo de adsorvente e capacidade de trabalho do mesmo (USEPA, 1999). Importante dizer, que a capacidade de adsorção afeta significativamente o custo do processo, uma vez que ele determina a quantidade de adsorvente requerida, o volume do leito e o tempo do ciclo de adsorção, ou seja, o tempo de residência (BEMBNOWSKA *et alii*, 2003).

As características químicas e físicas da água também afetam largamente o desempenho do processo. Alta acidez e baixa temperatura tendem a aumentar o desempenho do processo. Além disso, a vazão de operação, a concentração e o tipo dos contaminantes são fatores determinantes, inclusive na escolha do tipo de adsorvente a ser utilizado.

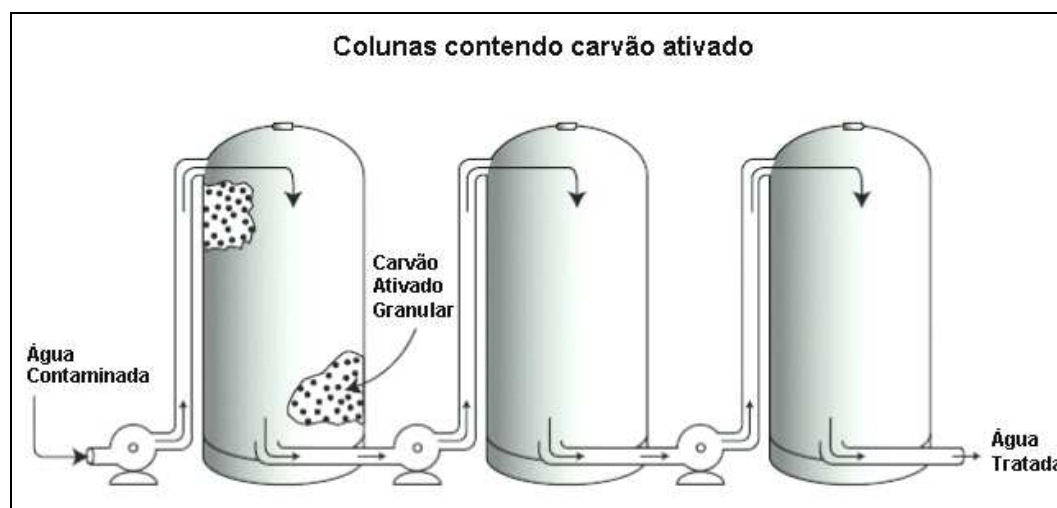


Figura 4.13: Esquema de tratamento de água contaminada através de colunas contendo carvão ativado

A tecnologia de adsorção por carvão ativado vem sendo aplicada com sucesso na remoção de uma diversidade de compostos químicos orgânicos, entre eles: PCB, dioxinas, pesticidas, benzeno, resíduos radioativos e uma diversidade de combustíveis. Ela também remove metais, se presentes em pequenas quantidades. Um inconveniente desta técnica é o fato de não ocorrer a destruição dos compostos. E o carvão,

devidamente saturado, deve ser disposto de acordo com as regulamentações vigentes, sendo a incineração a tecnologia mais utilizada. No entanto, este procedimento pode produzir e liberar para o ar compostos ainda mais tóxicos, tais como as clorodioxinas e clorodibenzofuranos (TOLEDO *et alii*, 2003). Diversas tecnologias de tratamento e regeneração de carvão ativado saturado com compostos clorados vêm sendo estudadas, sendo a aplicação do reagente de Fenton, bastante eficiente e promissora.

Outro inconveniente da técnica é a possibilidade de crescimento bacteriano dentro dos filtros, especialmente quando eles estão saturados com contaminantes orgânicos, que servem de alimento para estes organismos e quando os filtros não são utilizados por um longo período de tempo. Alguns fabricantes têm adicionado prata para evitar o crescimento bacteriano. Este procedimento pode, no entanto, contaminar a água com prata.

A aplicação de uma tecnologia como a do carvão ativado envolve uma série de etapas. A primeira delas é o levantamento de dados de literatura das quantidades que determinado carvão pode adsorver para os contaminantes que se pretende estudar. A título de exemplo, tem-se os dados apresentados na Tabela 4.5. Importante ressaltar que a adsorvidade de misturas complexas não pode ser determinada a partir de dados coletados para cada dos compostos individualmente. Mas é evidente que o conhecimento sobre o comportamento dos componentes puros pode prever o comportamento adsorvido de suas misturas (BENEFIELD *et alii*, 1982).

Tabela 4.5: Quantidade de compostos organoclorados adsorvidos em carvão ativado

Contaminante	Quantidade Adsorvida (mg g ⁻¹)
Hexaclorobenzeno	450
Hexaclorobutadieno	258
Pentaclorofenol	150
Hexacloroetano	97
Tetracloroetileno	51
Tricloroetileno	28
Tetracloroeto de Carbono	11
1,1,1 Tricloroetano	5,8
1,2 Dicloroetano	1,8

A seguir, parte-se para a obtenção de dados preliminares, etapa esta realizada em escala de laboratório. Os ensaios em escala de laboratório com carvão ativado podem ser divididos em duas fases:

- Estudos de viabilidade;
- Obtenção de dados operacionais.

Os estudos de viabilidade consistem na elaboração das isotermas de adsorção. Estas isotermas são determinadas via o contato de uma quantidade conhecida de carvão com o líquido a tratar, em condições de agitação, tempo de contato e temperatura específicas. Em seguida, o carvão é removido por meios adequados de separação e determina-se o teor de contaminante residual. Com os resultados obtidos, elabora-se o gráfico da quantidade de contaminante adsorvido por unidade de carvão versus a concentração residual de contaminante na solução.

A segunda fase consiste na realização de ensaios em coluna, em condições controladas de vazão e tempo de contato, visando o dimensionamento do sistema. A condição ideal para este ensaio é a eluição de um volume de líquido até se atingir o ponto de saturação do carvão – *break through point* (BENEFIELD *et alii*, 1982).

Embora as etapas de estudo pareçam simples, a adsorção em leito fixo é um processo complexo, pois envolve problemas difusionais (caminhos preferenciais, por exemplo), termodinâmicos e cinéticos que resultam em uma série de parâmetros e variáveis a serem estudadas. Simuladores tornam-se necessários para avaliar a eficiência e o tempo de vida de uma coluna em relação à adsorção de organoclorados.

Já o processo de desalogenação reductiva está bem estabelecido na forma de barreiras reativas (item 4.2.2.1). O uso de colunas preenchidas com ferro não é muito comum e exigiria estudos de engenharia para sua implementação, uma vez que da mesma forma que o processo de adsorção por carvão ativado, tem-se a passagem de um líquido por um meio poroso e com isso, problemas difusionais e cinéticos, além da formação de produtos sólidos indesejáveis que podem retardar o processo de tratamento pela sua deposição e acúmulo. A formação desse material sólido é fruto da degradação dos contaminantes e conseqüente oxidação do ferro. No entanto, como já

foi visto neste trabalho, a NASA vem realizando estudos para desenvolver um dispositivo ultra-sônico capaz de retirar o material depositado nas barreiras e assim, garantir a longevidade do uso do ferro.

Apesar destas dificuldades, não se pode esquecer que se trata de uma tecnologia que destrói os contaminantes, sem a geração de passivos ambientais que requerem disposição adequada, como é o caso do carvão ativado saturado com compostos clorados. Além disso, enquanto processos oxidativos requerem a adição constante de insumos e também o controle das condições de tratamento, tais como pH, nível de oxigênio dissolvido, concentração do contaminante, temperatura, etc., o tratamento com ferro elementar não exige monitoramento freqüente. Por outro lado, as condições hidráulicas da barreira ou da coluna, devem ser cuidadosamente controladas.

Em resumo, pode-se concluir que a principal diferença entre o processo que utiliza carvão ativo e aquele que utiliza ferro está no produto final de disposição. Enquanto que o primeiro processo é conservativo, ou seja, há apenas uma transferência de fase do contaminante, gerando um passivo ambiental perigoso e de difícil disposição, o segundo processo é destrutivo, já que promove a desalogenação dos compostos que por consequência, são transformados em produtos inócuos e menos tóxicos para meio ambiente, devido ao baixo grau de halogenação. O produto final para disposição resume-se em óxidos de ferro, cuja disposição é simples, por não se tratarem de compostos perigosos. Além disso, a cinética de ambos processos é diferenciada. Enquanto no processo com carvão ativado a adsorção é instantânea (dependendo apenas do tamanho do poro e do tamanho da molécula do contaminante), no processo de desalogenação redutiva com ferro elementar isto não ocorre. A cada centímetro que a molécula do contaminante percorre a coluna reativa, menos halogenada ela se torna. Daí a importância de se conhecer o volume de poro dessas colunas e definir o tempo de residência ótimo dentro das mesmas.

5 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e metodologias utilizados para a realização deste trabalho. Toda a parte experimental (ensaios e análises) foi realizada nas dependências da RHODIA. Apenas a análise de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) foi realizada no LQA (Laboratório de Química Ambiental) da UNICAMP.

5.1 Reagentes

A Tabela 5.1 apresenta os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 5.1: Reagentes utilizados na realização dos ensaios de remediação

REAGENTE	MARCA
Acetona	Rhodia
Ácido Clorídrico Concentrado 37% (m/m)	Merck
Ácido Nítrico Concentrado 65% (m/m)	Merck
Ácido Sulfúrico Concentrado 98% (m/m)	Merck
Água Oxigenada 29-32% (m/m)	QM
Carbonato de Sódio PA	Merck
Detergente Extran®	Merck
Ferro elementar eletrolítico (100 Mesh)	OMG Américas
n-Hexano	J.T. Baker
Hidróxido de Sódio em lentilhas PA	Carlo Erba
Nitrato de Prata PA	Quimex
Solução Tampão pH 4,01	Digimed
Solução Tampão pH 6,86	Digimed

5.2 Equipamentos e Acessórios

A Tabela 5.2 apresenta os equipamentos e acessórios utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 5.2: Equipamentos e acessórios utilizados na realização dos ensaios de remediação

EQUIPAMENTO E ACESSÓRIOS	MARCA	MODELO
Analizador de COT	Shimadzu	TOC-5000
Balança analítica	Mettler	AE 200
Bomba centrífuga	CEM	-
Bomba peristáltica	Masterflex (Cole Parmer)	7523-37
Bomba peristáltica	Masterflex (Cole Parmer)	7550-62
Bomba pistão	BRAN & LUEBBE	-
Cromatógrafo iônico	Dionex	CMA-2
Coluna	Dionex	Ion Pac AS9 – HC
Pré-coluna	Dionex	Ion Pac AG9 – HC
Injetor Automático	Spectra Sysytem	AS 1000
Cromatógrafo Gasoso	HP	6890
Coluna semi-capilar	LM (São Carlos)	LM5
Coluna semi-capilar	VARIAN	CP Sil 5 CB
Injetor Automático	Agilent	6890
Espectrofotômetro	VARIAN	Cary 1 E
Esterilizador UV	Techfilter	UVMax-F
Geladeira	Rubra	4 portas, aço inox
ICP	ARL	3410
Mangueira	Masterflex	6404-14
pHmetro / mV meter	Denver	UB-10
Eletrodo combinado de Ag/AgCl	Denver	A021605101
Titulador Automático	Methrom	682 Titroprocessor
Eletrodo de prata	Metrohm	6.0404.100

5.3 Amostragem

As amostras de água subterrânea utilizadas neste trabalho foram coletadas em um poço de monitoramento instalado na Usina Química de Cubatão (UQC) – Rhodia. Este poço, denominado PM-11, possui 5,5 m de profundidade (NA – nível d'água – de 0,61 m) e foi escolhido para o estudo em função dos compostos que apresenta e de suas respectivas concentrações.

A Figura 5.1 mostra o PM-11. A Figura 5.2 apresenta a bomba elétrica utilizada para a amostragem. Uma única vez esta bomba apresentou problemas de falta de potência, conseqüentemente, um amostrador de aço inoxidável juntamente com uma mangueira foram utilizados para a amostragem. As coletas subseqüentes foram realizadas com o uso de uma bomba elétrica de maior potência.



Figura 5.1: Vista geral do poço de monitoramento (PM-11) utilizado para coleta da água subterrânea



Figura 5.2: Detalhe superior da bomba elétrica instalada no PM-11

A Figura 5.3 apresenta esquematicamente, a construção de um poço de monitoramento. Os poços de monitoramento devem ser instalados em tubo geomecânico de PVC de duas ou quatro polegadas, com secção filtrante partindo da base até cerca de um metro acima do nível d'água local. O espaço anelar entre a perfuração e o filtro deve ser preenchido com areia granulada lavada, tipo Jacareí, da base da perfuração até aproximadamente 0,5 metro acima da parte superior da secção filtrante. Acima deste nível, o espaço anelar deve ser selado com bentonita, até aproximadamente 0,20 metro abaixo da superfície do solo. Adicionalmente deve ser construído o selo sanitário de concreto, sendo o acabamento feito com a instalação de câmaras de calçada metálicas. Os poços de monitoramento devem ser instalados de acordo com a norma ABNT NBR 13895 (1997) – Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem (TECNOHIDRO, 2005).

As amostras foram acondicionadas em bombonas de polipropileno (especialmente dedicadas para este estudo) e enviadas para o CPP (Centro de Pesquisas de Paulínia) em caixas de isopor com gelo reciclável. Tão logo elas chegavam, eram armazenadas sob refrigeração a 4°C. O pH destas amostras variava entre 3,5 e 4,5. As amostragens foram realizadas utilizando-se de máscaras para vapores orgânicos, luvas de PVC cano longo, capacete, óculos e sapato de couro, assim como determina os procedimentos internos de segurança da RHODIA.



Figura 5.3: Detalhe construtivo de um poço de monitoramento segundo a ABNT

5.4 Limpeza de Material

Toda a vidraria utilizada nas análises e ensaios foi lavada com detergente Extran® neutro a 50% (v/v), acetona e ácido nítrico a 5% (m/m), da seguinte forma:

- Lavagem com detergente Extran neutro a 50% (v/v) utilizando cepilho e esponja, quando necessário.
- Enxágüe com água desmineralizada por 10 vezes.
- Enxágüe com acetona 100% por uma vez.
- Enxágüe com água desmineralizada por 10 vezes.
- Enxágüe com ácido nítrico 5% (m/m).
- Enxágüe com água desmineralizada por 10 vezes.
- Secagem em estufa.

5.5 Procedimentos Analíticos

5.5.1 Carbono Orgânico

O carbono orgânico total (COT ou do inglês, TOC) foi determinado seguindo-se a metodologia padrão ISO 8245 (1999), utilizando-se um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-5000. A determinação do carbono total (CT) é feita através de método de oxidação com aquecimento a 680°C, catalisada por platina adsorvida em óxido de alumínio. O CO₂ (dióxido de carbono) liberado na combustão é quantificado por absorção em infravermelho não-dispersivo, fornecendo a concentração de carbono total. A quantificação de carbono inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos, é quantificado quando a amostra é acidificada e o CO₂ liberado, também medido por um analisador infravermelho não-dispersivo. O COT é determinado pela diferença de CT e CI.

A medida de COT fornece a quantidade de matéria orgânica presente na amostra. No entanto, como a quantidade de material sólido depois do processo de degradação e ajuste de pH³ era grande, todas as análises de COT basearam-se na quantidade de carbono presente na forma dissolvida, uma vez que todo o material sólido formado foi filtrado. Sendo assim, todas as considerações a respeito da quantidade de carbono neste trabalho, serão feitas em termos de COD (carbono orgânico dissolvido).

5.5.2 Espectro na Região UV/VIS

A absorção da radiação foi determinada na amostra bruta e também nas amostras filtradas (pós-tratamentos) em membrana Millipore 0,22µm. O comprimento de onda (λ) para alguns ensaios foi fixado em 254 nm, e para outros uma varredura entre 200 e 400 nm foi realizada. Utilizou-se o espectrofotômetro (UV-Vis) Cary 1E da

³ O pH das amostras era ajustado para não danificar o catalisador do equipamento.

VARIAN, duplo feixe, com cubetas de quartzo e 1 cm de caminho óptico. O objetivo desta medida foi determinar se os intermediários que se formavam durante o processo absorviam radiação, pois poderiam estar competindo pelos fótons emitidos pela fonte luminosa.

5.5.3 pH

As medidas de pH foram feitas no pHmetro DENVER UB-10, utilizando-se eletrodo combinado, sendo o cloreto de potássio (KCl) o eletrólito de referência. Antes das medidas realizava-se a calibração do mesmo em dois pontos, utilizando-se para isso soluções-tampão comerciais com pH 4,01 e 6,86.

5.5.4 Cloreto

As determinações de cloreto foram feitas tanto por potenciometria (no início dos trabalhos) quanto por cromatografia iônica. A troca dos equipamentos ocorreu em função da disponibilidade dos mesmos com relação a outros trabalhos em desenvolvimento na Rhodia. O objetivo desta medida era avaliar o índice de destruição dos compostos organoclorados, levando em consideração que o cloreto é um íon conservativo.

No método potenciométrico com titulador automático Metrohm (682 titroprocessor), 5 mL de amostra foram pesados (cerca de 5g) em béquero e diluídos para aproximadamente 50 mL com água desmineralizada. A seguir, procedeu-se a titulação com AgNO_3 0,01 mol L^{-1} utilizando-se eletrodo combinado de prata. A solução de nitrato de prata foi padronizada com solução padrão de NaCl 0,01 mol L^{-1} (GREENBERG *et alii*, 1985).

A cromatografia iônica foi realizada em um equipamento Dionex, conectado a uma estação de trabalho (microcomputador), o qual possui uma série de métodos armazenados, incluindo o da determinação de cloreto. Opera com um injetor automático (Spectra System AS 1000) e um detetor de condutividade térmica. A coluna DIONEX Ion Pac AS9-HC é precedida por uma pré-coluna (Ion Pac AG9-HC), responsável por

reter as impurezas presentes na amostra. O eluente utilizado na análise era carbonato de sódio ($0,95 \text{ g L}^{-1}$) e, a solução regenerante da membrana supressora de cátions, era H_2SO_4 (2,7 mL de ácido sulfúrico concentrado em 2 litros de água).

O limite de detecção (LD) do equipamento é de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$. A quantificação do cloreto nas amostras foi feita através da curva analítica. Esta curva é construída com uma série de padrões, com concentrações conhecidas de cloreto. A Figura 5.4 ilustra uma curva analítica típica.

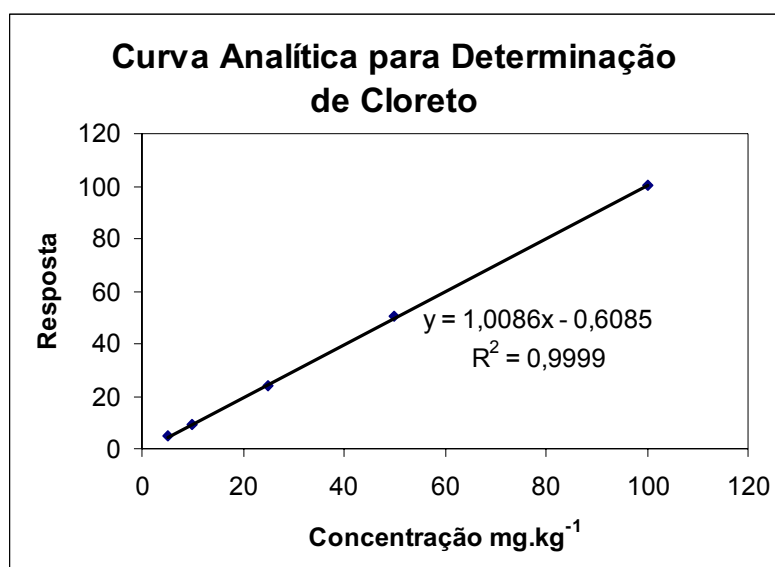


Figura 5.4: Curva analítica para determinação da concentração de cloreto por cromatografia iônica em coluna Dionex

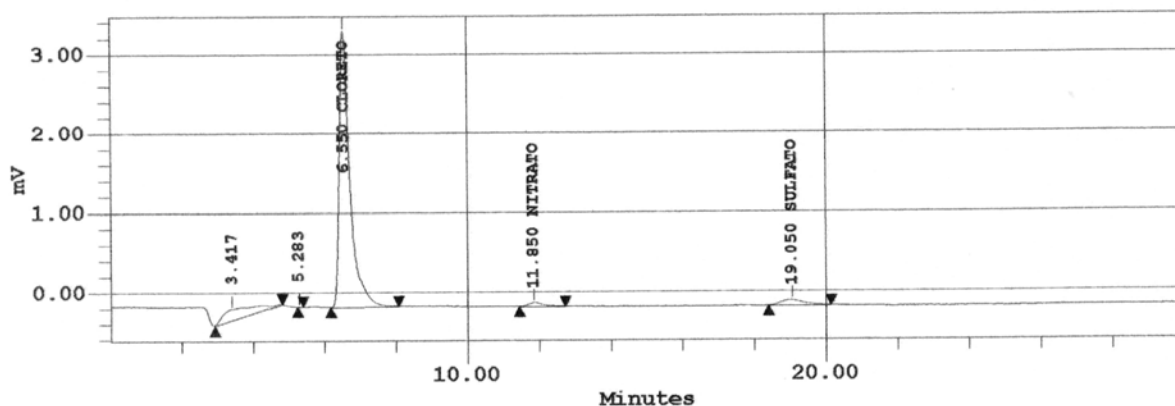


Figura 5.5: Cromatograma típico obtido na determinação de cloreto por cromatografia iônica em coluna Dionex

A Figura 5.5 ilustra um cromatograma típico da determinação de cloreto utilizando-se da coluna Dionex Ion Pac AS9-HC. Observe que o maior pico é a resposta do cloreto, sendo que o tempo de retenção está por volta de 6,5 minutos.

5.5.5 Ferro

A determinação de ferro foi realizada por ICP OES (Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente). Esse parâmetro era avaliado para verificação da concentração de ferro após o tratamento redutivo. De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA 357 (2005), que fixa os padrões para lançamento de efluentes, o ferro pode ser lançado nos corpos d'água em até 15 mg L^{-1} , enquanto pela Portaria 518 do MS (Ministério da Saúde), ele pode estar presente em água potável na concentração máxima de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

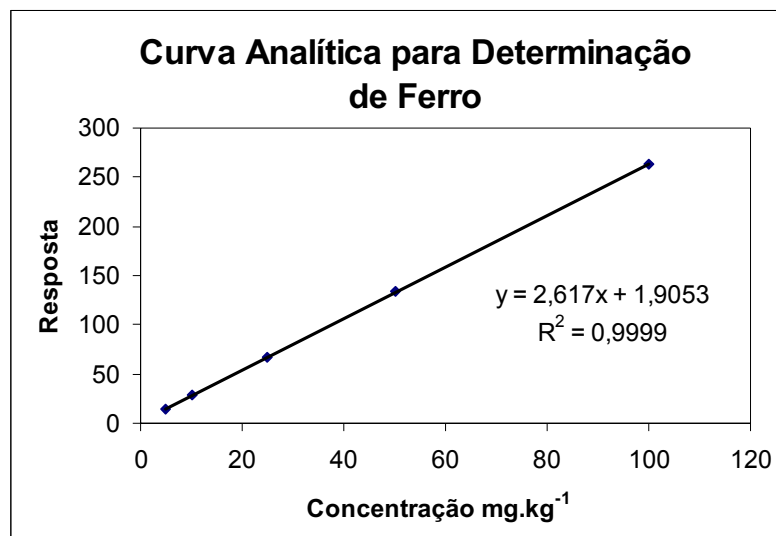


Figura 5.6: Curva analítica para determinação da concentração de ferro utilizando ICP OES

O preparo da amostra envolveu digestão ácida. Uma alíquota de 15 mL da amostra (cerca de 15 g) foi pesada em béquer de 50 mL. Foram adicionados 5 mL de ácido clorídrico concentrado e o recipiente, colocado em chapa de aquecimento a 100-120°C. Quando a solução apresentou aspecto límpido (dissolução total dos sólidos

presentes), ela foi quantitativamente transferida para um balão de 100 mL, completando-se o volume com água desmineralizada (BOCK, 1979). As soluções foram então, diluídas em 10 vezes. O limite de detecção (LD) do aparelho é de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$.

A curva analítica foi construída com padrões cuja concentração variava entre 1 e 100 mg L^{-1} . A Figura 5.6 ilustra uma curva analítica típica. Do mesmo modo que na análise de cloreto, a quantificação de ferro nas amostras é feita a partir dessa curva.

5.5.6 Compostos Organoclorados

5.5.6.1 Padrões de Organoclorados Utilizados

A determinação da concentração dos compostos organoclorados foi realizada por Cromatografia Gasosa (CG). Foi utilizada uma mistura de padrões de organoclorados certificados (mistura “mãe”) com 300 mg L^{-1} de cada um dos seguintes componentes:

- Tetracloreto de carbono (CCl_4); Tricloroetileno (C_2HCl_3); Tetracloroetileno (C_2Cl_4); Hexacloroetano (C_2Cl_6); Hexaclorobutadieno (C_4Cl_6); Tetraclorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$); Pentaclorobenzeno (C_6HCl_5); Hexaclorobenzeno (C_6Cl_6).

Para alguns ensaios, os seguintes padrões foram adicionados:

- Clorofórmio (CHCl_3); Tricloroetano ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$); Pentaclorofenol ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$).

5.5.6.2 Quantificação dos Compostos

5.5.6.2.1 Ensaios Oxidativos de Destruição

A quantificação dos compostos foi feita seguindo-se um método adaptado da Environmental Protection Agency (EPA 600/S-4-83-052, 1984: Optimization of Liquid-Liquid Extraction Methods for Analysis of Organics in Water).

Trabalhou-se com um cromatógrafo gasoso, marca HP, modelo 6890, e uma coluna semi-capilar, referência LM5 (30 m x 0,53 mm x $2,5 \mu\text{m}$; fase: 5% Fenil – 95% Dimetilsiloxano). Após terem sido estabelecidas as condições de análise, um volume de

1 μL da amostra foi injetado, utilizando-se um injetor automático marca Agilent, modelo 6890. As condições utilizadas estão descritas na Tabela 5.3. A técnica utilizada para a determinação destes compostos em água foi extração com n-hexano (5 minutos de agitação manual / 5 minutos de ultra-som), seguida da determinação por cromatografia gasosa com a utilização de um detetor de captura de elétrons (CIENFUEGOS, 2000; SKOOG, 2002).

Tabela 5.3: Condições de análise do GC-ECD – Ensaios Oxidativos

Gás de Arraste	N ₂ – N50 (99,999%)
Vazão do gás de arraste	10 mL/min
Gás “make-up”	N ₂ – N50 (99,999%)
Vazão do gás “make-up”	50 mL/min
Volume e método de injeção	1 μL , Automático
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	310°C
RAMPA DE AQUECIMENTO	
Temperatura inicial	40°C
Tempo inicial	7 min
Programa de temperatura	4°C/min até 70°C 8°C/min até 220°C
Temperatura final	220°C
Tempo final	15 min

5.5.6.2.2 Ensaios Redutivos de Destruição

Tabela 5.4: Condições de análise do GC-ECD – Ensaios redutivos

Gás de Arraste	N ₂ – N50 (99,999%)
Vazão do gás de arraste	10 mL/min
Gás “make-up”	N ₂ – N50 (99,999%)
Vazão do gás “make-up”	50 mL/min
Volume e método de injeção	1 μL , Automático
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	270°C
RAMPA DE AQUECIMENTO	
Temperatura inicial	45°C
Tempo inicial	7 min
Programa de temperatura	4°C/min até 70°C 8°C/min até 230°C
Temperatura final	230°C
Tempo final	20 min

A quantificação dos compostos foi feita utilizando-se o mesmo método dos ensaios oxidativos de destruição (item 5.5.6.2.1). Embora o equipamento utilizado tenha sido o mesmo a coluna foi trocada por uma de filme mais grosso (coluna semi capilar, referência CP Sil 5 CB – 30m x 0,53mm x 5 μ m; fase: 5% Fenil – 95% Dimetilsiloxano), proporcionando a quantificação de compostos mais leves. Dessa maneira, as condições de temperatura foram alteradas (Tabela 5.4).

5.5.6.3 Curvas Analíticas

Não foram realizadas curvas analíticas para avaliar a linearidade da metodologia empregada. Esse procedimento foi desenvolvido e validado pela Rhodia há mais de 15 anos, sendo devidamente aprovado pela CETESB quando se iniciaram os trabalhos de remediação nos sítios da Baixada Santista. A faixa de linearidade está compreendida entre 1 e 10000 μ g L⁻¹.

O procedimento hoje realizado é a análise da mistura-mãe, com uma concentração conhecida de organoclorados, toda vez que o equipamento é utilizado para uma nova batelada de análises (Figura 5.6). As concentrações das amostras são obtidas pela área dos picos em relação à mistura-mãe (padronização externa).

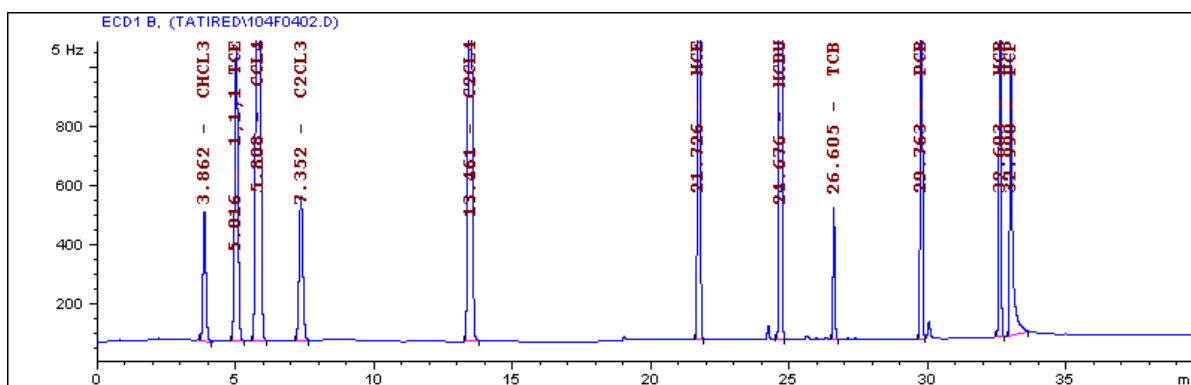


Figura 5.6: Cromatograma típico do padrão de organoclorados (mistura-mãe)

As Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam cromatogramas típicos das amostras antes dos tratamentos (amostra bruta), após o tratamento oxidativo e, após o tratamento

redutivo, respectivamente. É possível observar que o tratamento oxidativo gera alguns compostos intermediários, os quais não foram identificados neste trabalho.

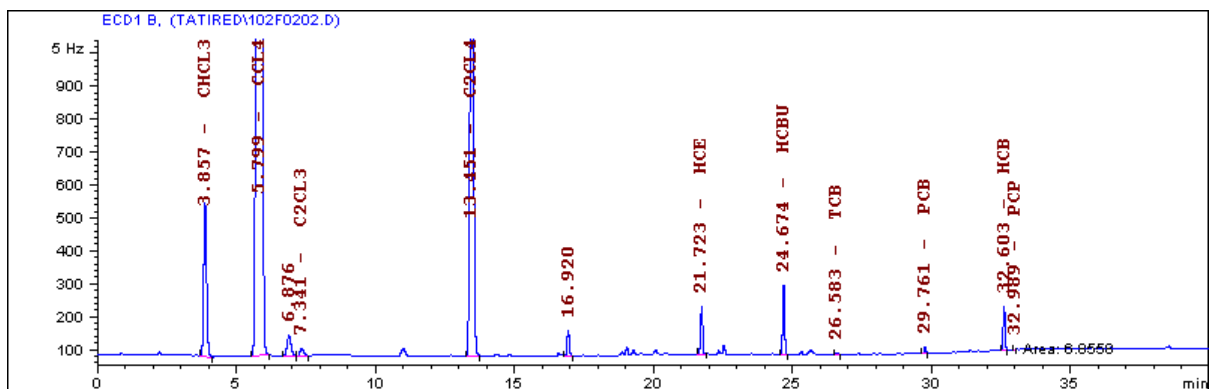


Figura 5.7: Cromatograma típico da amostra bruta (antes de qualquer tratamento)

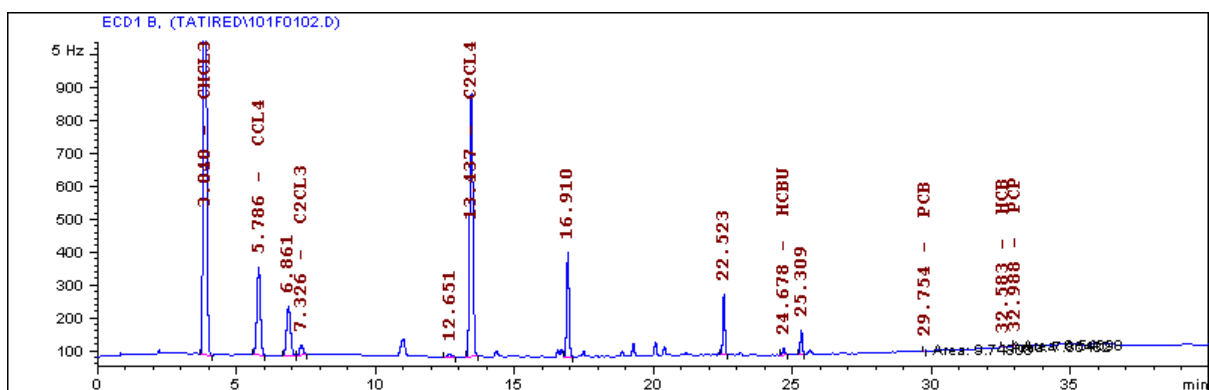


Figura 5.8: Cromatograma típico da amostra após o tratamento redutivo

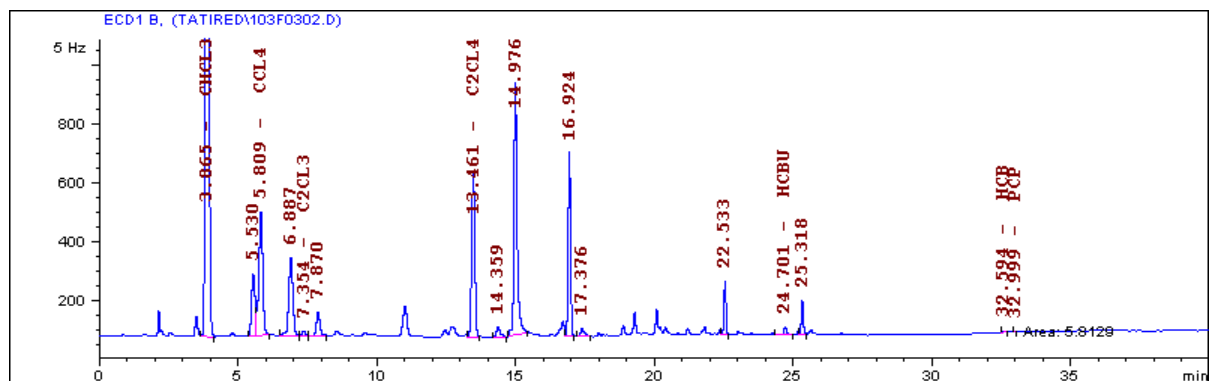


Figura 5.9: Cromatograma típico da amostra após o tratamento oxidativo

5.6 Estudo para Degradação dos Organoclorados

5.6.1 Ensaios Oxidativos de Destruição

5.6.1.1 Reator Fotoquímico

O sistema utilizado para o ensaio de fotólise era composto por um reator de aço inoxidável – Trojan UVMax™ – com 8,9 cm de diâmetro, 110 cm de comprimento e volume útil de 4,8 L, contendo em seu interior uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, com pico de emissão em 253.7 nm e 102 W de potência. Com 95% de UVT (transmissão de ultravioleta na água), esta lâmpada transmite 30.000 micro watts-segundo/cm².

Como acessório do reator fotoquímico, um painel de controle da fonte luminosa garante o pleno funcionamento da lâmpada, pois as luzes verde e vermelha, indicam, respectivamente se o reator está em pleno funcionamento ou se existe algum tipo de problema. O marcador digital, por sua vez, indica por quanto tempo a lâmpada já foi usada. Antes de iniciar o experimento, a lâmpada foi aquecida durante 5 minutos. A Figura 5.10 mostra o reator fixado verticalmente a um suporte metálico da maneira como foi utilizado para os ensaios de recirculação.

5.6.1.2 Amostras

As amostras de água subterrânea foram utilizadas tal qual foram recebidas. Um volume de recirculação de 9,6 L (duas vezes o volume do reator)⁴ foi utilizado para cada um dos ensaios.

As amostras foram irradiadas ininterruptamente durante 9 horas. Alíquotas de 50 mL foram retiradas a cada hora, sendo o pH ajustado para a região alcalina com NaOH

⁴ O volume e vazão de recirculação foram escolhidos em função de trabalhos anteriormente desenvolvidos no LQA (Laboratório de Química Ambiental).

1 mol L⁻¹. A seguir, a amostra foi filtrada em papel qualitativo faixa preta (Framex® 389¹).

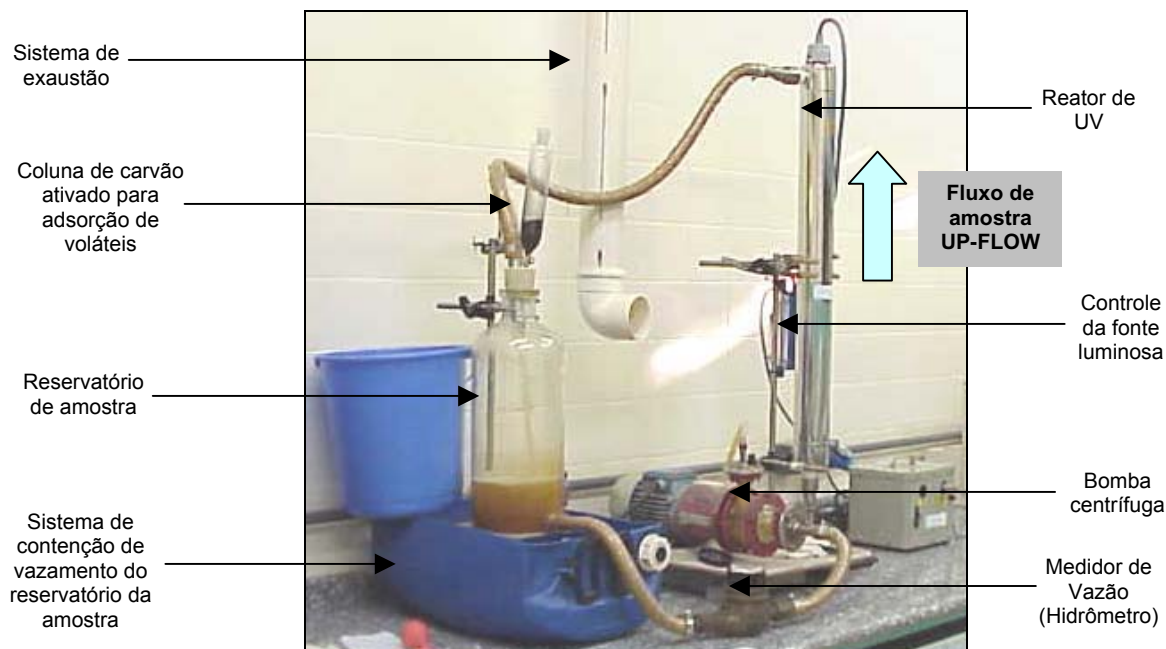


Figura 5.10: Foto ilustrativa do sistema oxidativo de destruição utilizando sistema em recirculação

5.6.1.3 Condições dos Ensaios utilizando o Reator Trojan UV-MAX

Os ensaios foram realizados em batelada, com vazão de recirculação de 16 L min⁻¹. Foi utilizada uma bomba centrífuga para se atingir esta vazão de recirculação, propiciando bombeamento contínuo da amostra entre o reator e o reservatório de armazenagem. A operação foi feita em fluxo ascendente (para promover um impacto direto da amostra com a radiação UV – alteração da hidrodinâmica do reator), e a vazão foi medida através de um hidrômetro, instalado entre o reservatório de amostra e a bomba centrífuga, conforme mostra a Figura 5.10.

5.6.1.4 Ensaio de Controle (Branco)

Este ensaio de controle foi realizado de acordo com as condições descritas no item 5.6.1.3, com a lâmpada UV do reator fotoquímico apagada, para verificação de perdas por aquecimento e turbulência (volatilização).

5.6.1.5 Ensaio UV (Fotólise)

Este experimento foi realizado de acordo com as condições descritas no item 5.6.1.3, com a lâmpada UV do reator fotoquímico acesa, objetivando verificar os efeitos da radiação UV na destruição dos compostos orgânicos clorados.

5.6.1.6 Ensaio para Teste da Influência da Concentração de H_2O_2

Este experimento foi realizado de acordo com as condições descritas no item 5.6.1.3 adicionando-se H_2O_2 em diferentes concentrações, sempre de forma única no reator, ou seja, sempre no início de cada experimento. A variação na concentração de peróxido de hidrogênio tinha por objetivo avaliar se este composto proporcionava um aumento na eficiência do tratamento da água. Foram realizados ensaios em proporções mássicas de 1:10 e 1:100 (COD: H_2O_2).

5.6.2 Ensaios Redutivos de Destruição com Ferro Elementar (Fe^0)

5.6.2.1 Ensaios com Recirculação

Foram realizados ensaios de redução visando a destruição de compostos voláteis não passíveis de oxidação por UV. O sistema com recirculação era composto por uma coluna de vidro preenchida com ferro elementar e um reservatório com capacidade para 1 L de amostra. Uma bomba peristáltica foi utilizada para propiciar a

circulação da amostra entre o reservatório e a coluna de ferro. As amostras foram retiradas a cada 6 horas para análise.

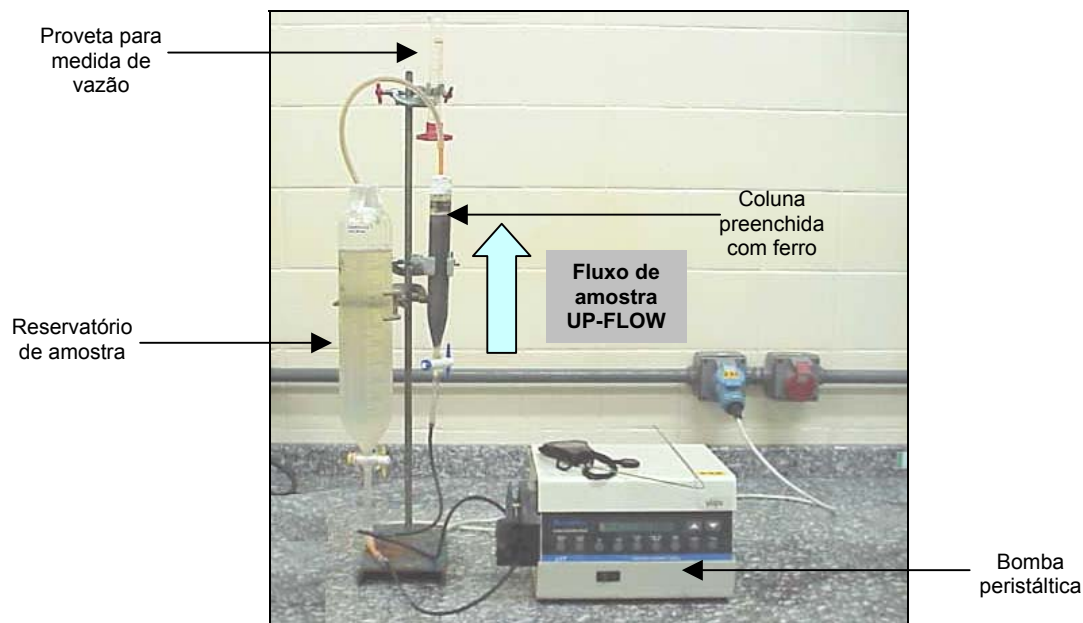


Figura 5.11: Foto ilustrativa do sistema redutivo de destruição com reciclo da amostra (sistema fechado)

5.6.2.2 Ensaios com Passagem Única

Um segundo tipo de ensaio com ferro foi realizado. Neste sistema a amostra tinha passagem única, em diferentes vazões, por uma coluna de vidro preenchida com ferro. Uma bomba peristáltica foi utilizada. As amostras eram retiradas a cada volume de poro⁵ que passava.

⁵ A definição “volume de poro” também pode ser encontrada na literatura como porosidade do leito.

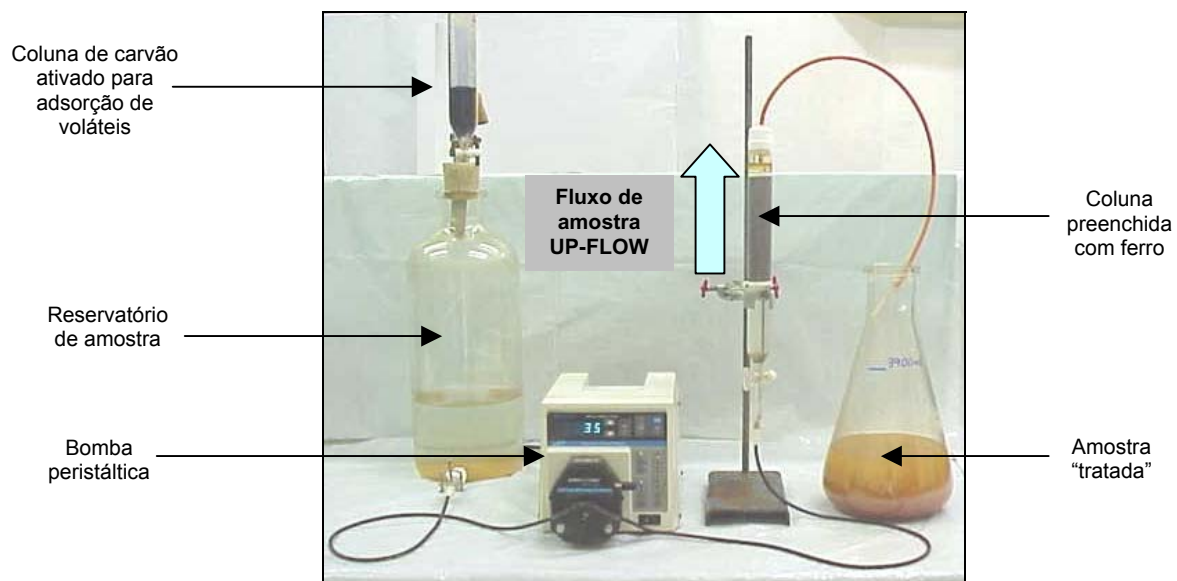


Figura 5.12: Foto ilustrativa do sistema redutivo de destruição com passagem única (sistema aberto)

6 Resultados e Discussões

Os resultados e discussões dos experimentos serão realizados de acordo com a ordem em que foram testados no laboratório.

- Primeiramente serão relatados os ensaios de degradação em que os contaminantes de interesse são destruídos via oxidação;
- Posteriormente, os resultados dos ensaios de degradação em que os contaminantes de interesse são destruídos via redução. Neste caso, o relato é dividido em duas partes:
 - Os resultados dos ensaios com recirculação;
 - Os resultados dos ensaios com passagem única.

Todos os processos foram avaliados em relação a sua eficiência, que é representada pela quantidade de organoclorados mineralizados em função do tempo de ensaio⁶.

6.1 Características da Amostra em Estudo

A Tabela 6.1 apresenta as principais características da amostra em estudo, segundo a Portaria 518 do Ministério da Saúde (2004). A Tabela completa, contendo todas as características da amostra, encontra-se no APÊNDICE.

A amostra deste poço de monitoramento reagia imediatamente à adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – utilizado no ensaio de fotólise, formando um precipitado bastante escuro, o qual ia clareando com o passar do tempo. Como essa amostra possuía certa quantidade de ferro, como se observa na Tabela 6.1, atribui-se esse precipitado à hidróxidos de ferro e/ou óxidos de manganês, além de compostos oriundos da reação com a matéria orgânica. Este mesmo fenômeno ocorria quando a

⁶ As Tabelas com os resultados das análises de organoclorados se encontram no APÊNDICE.

amostra, na ausência de H_2O_2 , era irradiada com UV, no entanto, o precipitado formado era menos escuro. A Figura 6.1 retrata o fenômeno descrito e comprova o relato do item 5.5.1. A foto que apresenta o frasco após 5 minutos da adição de H_2O_2 e também, após a adição de NaOH, mostra uma reação com formação de gás.

Tabela 6.1: Principais características da água subterrânea segundo a Portaria 518 do Ministério da Saúde – Potabilidade (£)

Parâmetros	Unidade	Limite de Quantificação	Resultados Analíticos	Valor Máximo Permitido
Substâncias Orgânicas que Representam Risco à Saúde				
Cloreto de Vinila	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	< 5	5
1,2-Dicloroetano	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	787	10
1,1-Dicloroetano	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	< 5	30
Diclorometano	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	406	20
Tetracloroeto de Carbono	$\mu\text{g L}^{-1}$	2	39600	2
Tetracloroetano	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	21295	40
Triclorobenzenos	$\mu\text{g L}^{-1}$	10	41	20
Tricloroetano	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	1102	70
Agrotóxicos que Representam Risco à Saúde				
Hexaclorobenzeno	$\mu\text{g L}^{-1}$	1000	2600	1
Pentaclorofenol	$\mu\text{g L}^{-1}$	9	< 9	9
Desinfetantes e Produtos Secundários para Água Potável				
2,4,6-Triclorofenol	mg L^{-1}	0,005	< 0,005	0,2
Trihalometanos Totais	mg L^{-1}	0,02	7,8	0,1
Padrão de Aceitação para Consumo Humano				
pH	-	0 - 14	3,5	6,0 - 9,5
Cloreto	mg L^{-1}	1	528	250
Ferro	mg L^{-1}	0,05	150	0,3
Manganês	mg L^{-1}	0,05	2,05	0,1
Monoclorobenzeno	mg L^{-1}	0,005	< 0,005	0,12

(£) Resultados obtidos para a amostra coletada em 08.11.2004

Além do precipitado que se formava pela ação da radiação UV e da reação com o H_2O_2 , a adição de NaOH 1 mol L^{-1} para ajuste do pH da amostra – que se encontrava em pH ácido – promovia a precipitação por coadsorção e, conseqüentemente, redução do valor de COT. A formação deste precipitado levava à necessidade de filtração da amostra e, por este motivo as medidas de COT para estas amostras, correspondem na realidade, à medida de COD. Tipicamente, as amostras após neutralização, apresentavam o aspecto apresentado nas Figuras 6.2 e 6.3.



Figura 6.1: Detalhe do comportamento da amostra frente ao H_2O_2

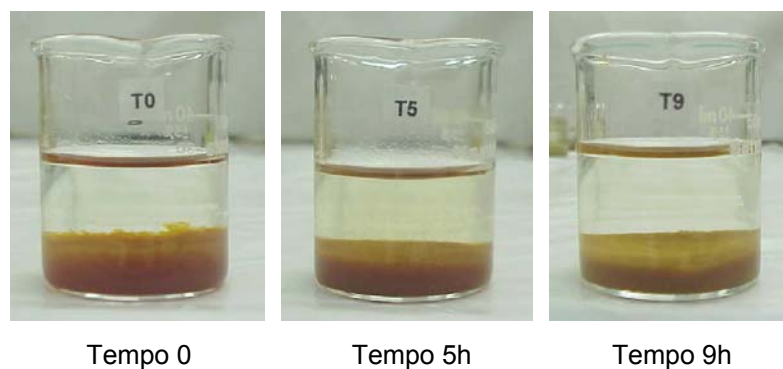


Figura 6.2: Detalhe do comportamento das amostras em diferentes tempos de reação após adição de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (Ensaio UV)

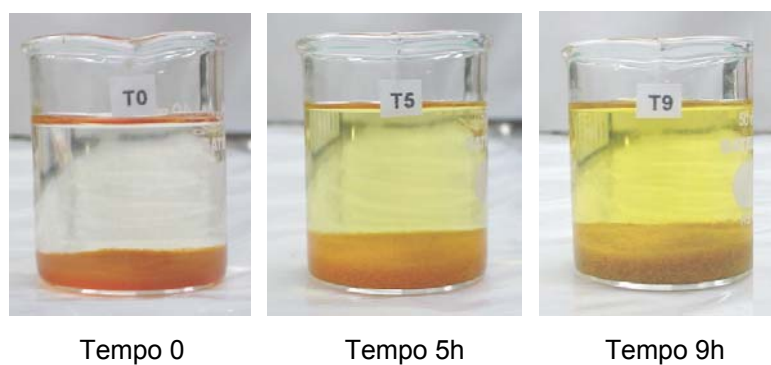


Figura 6.3: Detalhe do comportamento das amostras em diferentes tempos de reação após adição de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (Ensaio UV/ H_2O_2 1:100)

6.2 Ensaios de Fotólise

A Figura 6.4 apresenta esquematicamente, o sistema utilizado nos ensaios de fotólise e fotooxidação.

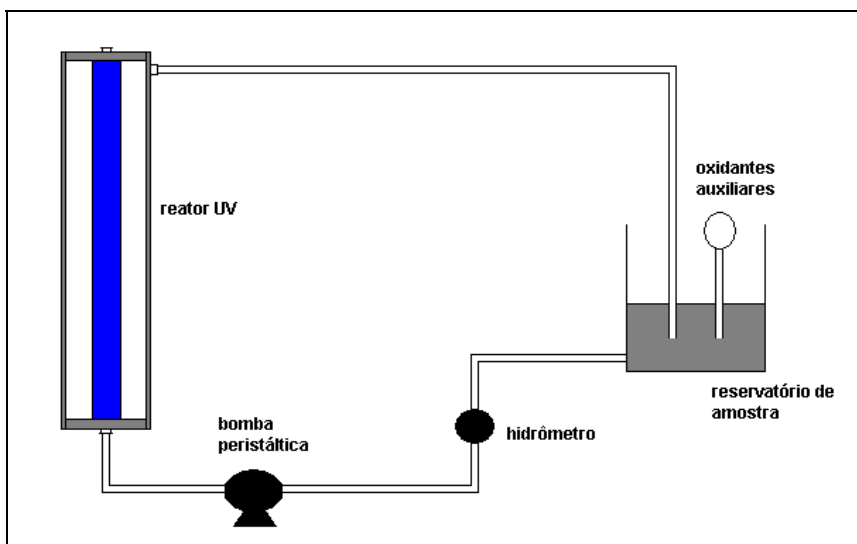


Figura 6.4: Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação fotooxidativa com reciclo de amostra (sistema fechado)

6.2.1 Ensaio de Controle

Os ensaios de degradação por fotólise foram feitas conforme descrito no item 5.6.1.3, com a lâmpada UV do reator fotoquímico apagada, uma vez que o contato da amostra em constante recirculação pelo reator fotoquímico provocava turbulência, além de um acréscimo de temperatura, e conseqüentemente, perdas por volatilização. A Tabela 4.2 apresenta os pontos de ebulição e também os dados de pressão de vapor que reforçam o comportamento esperado para a maioria dos compostos em estudo.

O fenômeno de volatilização deve ser criteriosamente avaliado quando se prevê um processo de remediação em que a maioria dos compostos tem alta pressão de vapor. Neste caso, além de se estar promovendo apenas a transferência de fase do contaminante (da água para o ar), não remediando, portanto, o sítio, compromete-se a saúde dos trabalhadores que operam o processo e também a da população residente

próximo ao local, uma vez que a presença destes compostos no ar pode ser prejudicial à saúde das pessoas. No caso particular deste estudo o problema, no entanto, está relacionado com o desempenho do processo. Uma vez que a avaliação é feita por balanço de massa em função do íon cloreto, a perda por volatilização não nos permite fechar o balanço mássico se essa quantidade de voláteis não for quantificada. Fica a dúvida se o cloreto que falta para fechar o balanço está na forma de intermediários ou se foi volatilizado.

Os resultados do ensaio de controle são apresentados na Tabela 6.2, onde se nota um decréscimo de 67,4% no valor de COD que pode tanto estar associado à degradação dos compostos como também, a sua volatilização. Este ensaio foi o único em que as amostras não tiveram seu pH ajustado com NaOH. No entanto, constatou-se a deterioração do catalisador do TOC-5000, indicando a necessidade de neutralização das amostras dos ensaios posteriores.

Tabela 6.2: Resultados de pH, COD, cloreto e absorbância do ensaio de controle

Identificação da amostra	Tempo (h)	pH	COD (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Absorbância 254 nm
T0	0	3,55	258,2	409,4	0,260
T1	1	3,58	-	413,0	0,293
T2	2	3,57	-	419,0	0,324
T3	3	3,58	-	413,3	0,258
T4	4	3,59	-	414,9	0,366
T5	5	3,59	117,8	413,1	0,394
T6	6	3,60	-	413,5	0,411
T7	7	3,61	-	412,8	0,432
T8	8	3,61	-	414,2	0,432
T9	9	3,63	84,26	415,2	0,444

Levando em conta que se trata de um ensaio branco, no qual não se esperava qualquer tipo de degradação, e que a quantidade de íon cloreto gerada é pequena, conclui-se que os compostos foram volatilizados por ação da turbulência e também, do acréscimo da temperatura, uma vez que a amostra estava em constante recirculação a uma vazão de 16 L min⁻¹. Os dados da concentração de cloreto revelam que cerca de 5,9 mg L⁻¹ (T9-T0) deste íon foram gerados no meio reacional, o que caracteriza degradação de algum composto apenas pela ação do calor, visto que a temperatura chegava por volta de 40°C. Os dados de absorbância revelam um acréscimo de

absorção no comprimento de onda de 254 nm. Isso permite concluir sobre a geração de intermediários (não identificados neste trabalho) que absorvem radiação neste comprimento de onda.

A Figura 6.5 ilustra o comportamento degradativo. Notam-se perdas acima de 99% para alguns compostos (Tabela 6.3), resultado considerado preocupante uma vez que estas perdas ocorreram por volatilização.

Tabela 6.3: Perdas por volatilização no ensaio de controle

Contaminantes de Interesse	% da perda
Tetracloroeto de Carbono	96,8
Tricloroetileno	81,6
Tetracloroetileno	99,2
Hexacloroetano	98,8
Hexaclorobutadieno	99,8
Pentaclorobenzeno	> 99,9
Hexaclorobenzeno	89,8

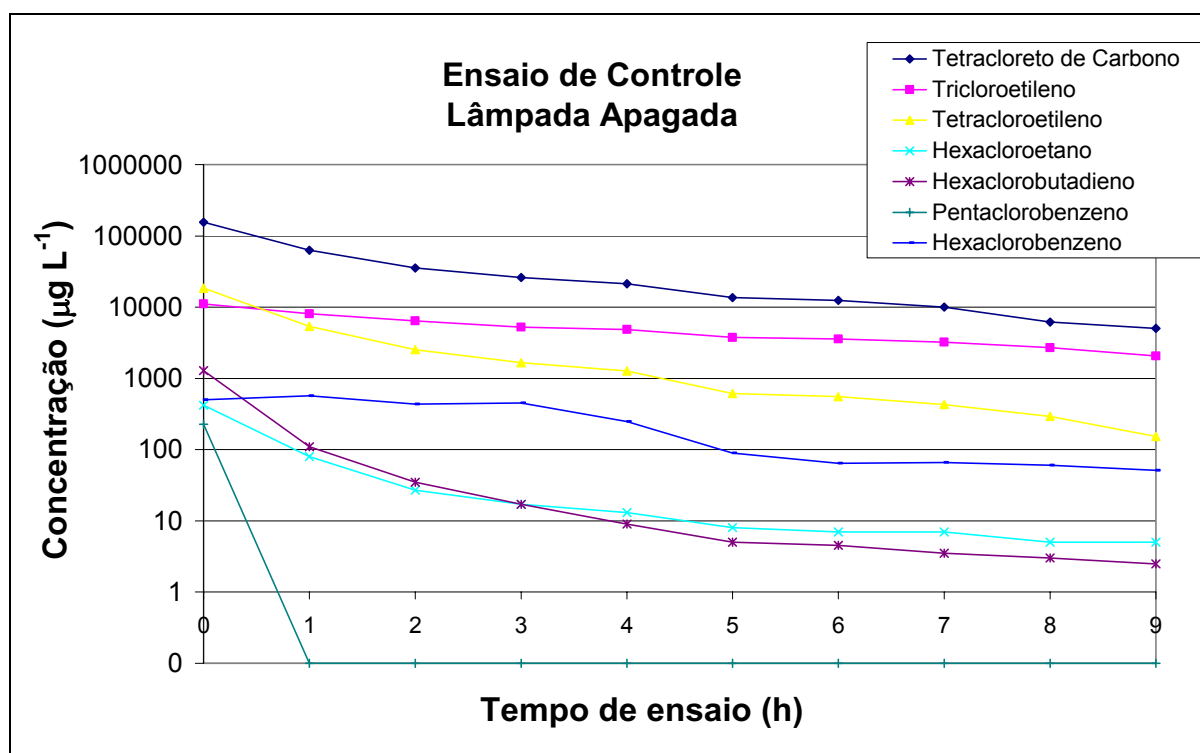


Figura 6.5: Redução na concentração dos compostos organoclorados durante o ensaio controle, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão apagada

Com base nos resultados obtidos procedeu-se um cálculo para se determinar a porcentagem de destruição ocorrida no ensaio. Calculou-se a quantidade de cloreto que deveria ser gerada no meio reacional se todos os compostos fossem 100% oxidados, considerando-se o volume de 9,6 L colocados no reservatório da amostra. Uma observação a se fazer neste item é que o tetracloreto de carbono não é degradado via oxidação (apenas por processos redutivos) e, por este motivo, todo o cloreto relativo a este composto, não foi considerado para este cálculo.

Se considerado que para o ensaio de controle 5,9 mg L⁻¹ foram gerados no meio reacional durante as nove horas de ensaio, é possível concluir que 2,3% dos compostos foram destruídos neste ensaio e que o restante da perda é devido à volatilização dos compostos.

6.2.2 Ensaio UV

Este ensaio objetivou avaliar os efeitos da radiação ultravioleta (fotólise) na degradação dos compostos orgânicos. Os resultados do ensaio UV são apresentados na Tabela 6.4. Os dados revelam decréscimo de 55,1% no valor de COD, que da mesma maneira que no ensaio anterior, pode tanto estar associado à degradação dos compostos como também à sua volatilização.

Tabela 6.4: Resultados de pH, COD e cloreto do ensaio UV

Identificação da amostra	Tempo (h)	pH	pH após ajuste com NaOH	COD (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)
T0	0	3,74	-	239,9	1110
T1	1	-	11,80	-	1200
T2	2	-	11,74	-	1604
T3	3	-	11,12	-	1255
T4	4	-	12,17	-	1507
T5	5	9,23	12,32	142,3	1312
T6	6	-	12,16	-	1256
T7	7	-	12,18	-	1681
T8	8	-	12,29	-	1591
T9	9	6,45	12,30	107,7	1488

Analisando-se a concentração de cloreto gerado, cerca de 379 mg L⁻¹ (T9-T0), conclui-se que 39,6% dos compostos foram destruídos, uma vez que a quantidade total

de cloreto a ser gerada considerando-se 100% de degradação para todos os compostos, seria de 955 mg L^{-1} . A variação do teor de cloreto ao longo do experimento pode ser explicada pela destruição e fotogeração de novos compostos.

Neste ensaio não se determinou a medida da absorbância em comprimento de onda fixo, no caso 254 nm. Preferiu-se realizar uma varredura entre 200 e 400 nm com o objetivo de se avaliar de forma ampla a geração de intermediários. Na Figura 6.6 é possível observar que as amostras T2 e T3 apresentam forte banda de absorção entre 300 e 400 nm. Este comportamento significa a geração de intermediários (provavelmente fenólicos) que absorvem nesta faixa de comprimento de onda, mas que foram sendo destruídos ao longo do tratamento.

A destruição dos compostos de interesse assim como de seus intermediários pode ter sido largamente prejudicada pelo precipitado que se formava a partir da reação da amostra com a radiação UV. Este fato é considerado relevante na medida em que estes compostos provocam uma diminuição no aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa, devido a problemas de espalhamento e, conseqüentemente, atrapalham a degradação dos contaminantes de interesse (BACHMAN e PATTERSON, 1999). Além disso, este mesmo precipitado também poderia favorecer a adsorção dos contaminantes de interesse, prejudicando o tratamento.

A Figura 6.7 ilustra o comportamento degradativo dos compostos em estudo. Note, de uma forma geral, que os alquenos clorados oxidam-se muito mais facilmente do que os alcanos clorados (SUNDSTROM *et alii*, 1989; GLAZE *et alii*, 1995) e, que além do tetracloreto de carbono (que não é destruído, somente volatilizado), o tricloroetileno (TCE) e o tetracloroetileno (PCE) são os mais recalcitrantes.

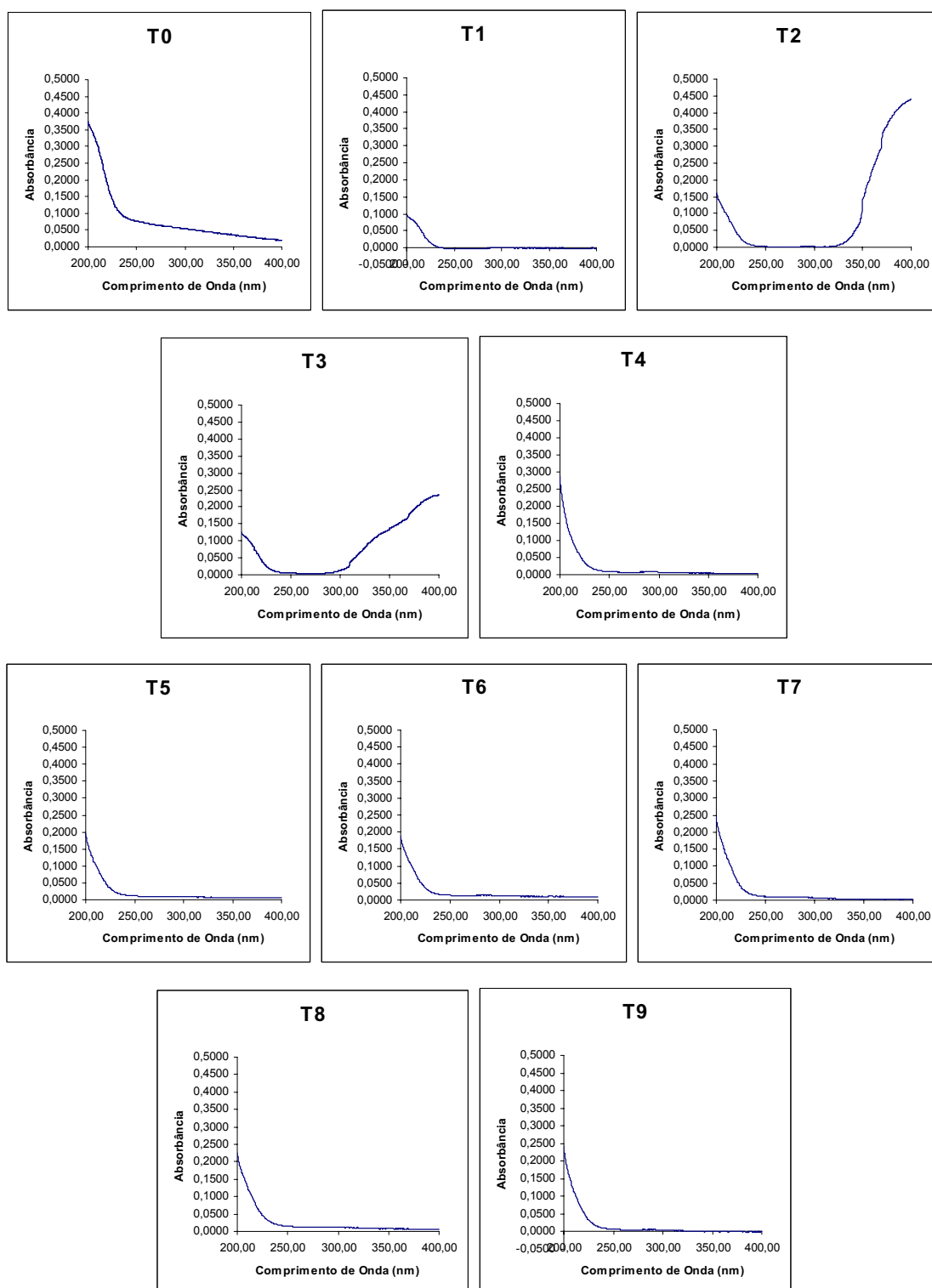


Figura 6.6: Espectros de absorção (200-400nm) obtidos para as amostras no ensaio UV

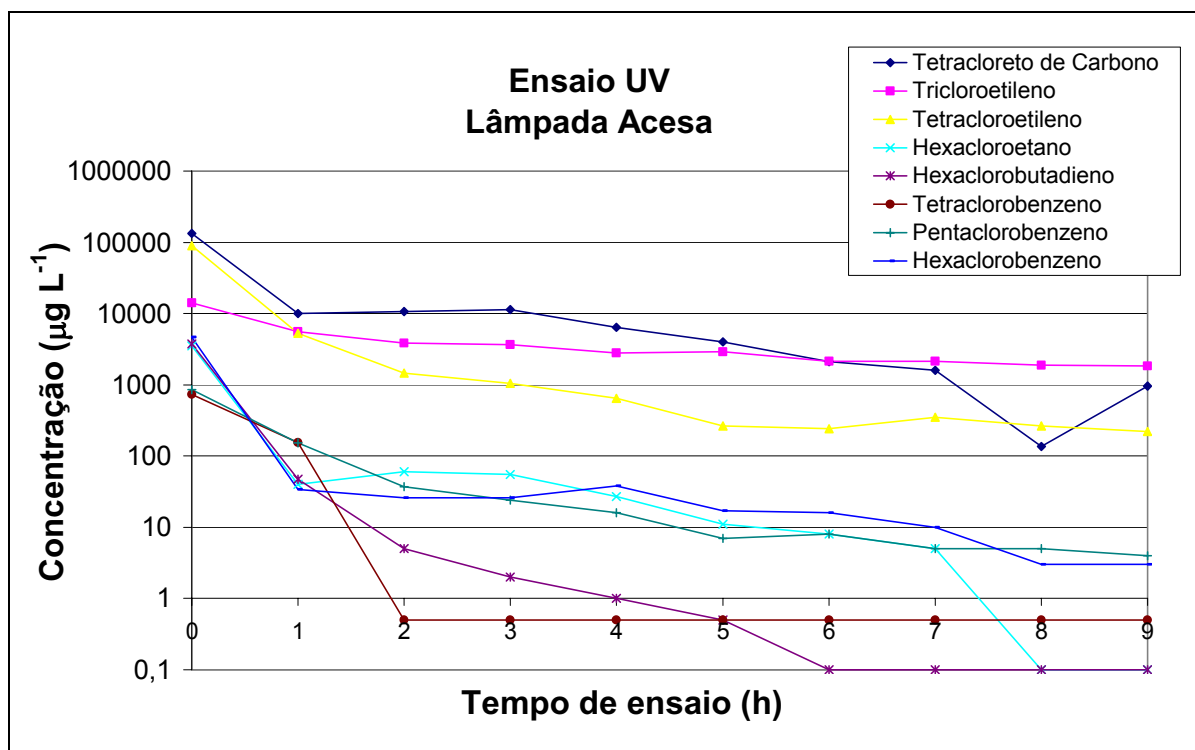


Figura 6.7: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o ensaio UV, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão acesa

Percebe-se que com 5 horas de ensaio, as amostras já apresentavam teores bastante reduzidos de compostos clorados. Pode-se concluir que a radiação UV produziu um efeito positivo na degradação dos compostos, sendo evidenciado pela geração de cloreto, substancialmente maior do que no ensaio controle (branco). Embora o efeito da temperatura tenha provocado a volatilização dos compostos, a radiação UV competiu com este fenômeno, destruindo os compostos clorados antes mesmo de serem volatilizados. A destruição de compostos clorados pela ação da radiação UV já foi evidenciada por vários autores (BACHMAN e PATTERSON, 1999; MATHEW e KHAN, 1996; LEGRINI *et alii*, 1993; SANTOS e REZENDE, 2002; LOPES *et alii*, 2005; PERA-TITUS *et alii*, 2004; ÇATALKAYA *et alii*, 2003).

6.2.3 Influência da Concentração de H_2O_2

Este ensaio objetivou avaliar o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no meio reacional, em diferentes proporções mássicas com a matéria orgânica 1:10 e 1:100 ($C_{COD} : C_{H_2O_2}$). Os experimentos foram realizados em conjunto com a radiação UV e todo o H_2O_2 foi adicionado no início do processo.

O uso do peróxido de hidrogênio como oxidante apresenta vantagens em comparação a outros métodos químicos ou fotoquímicos de tratamentos de água (TEIXEIRA, 2002). Este composto tem solubilidade infinita em água, não tem problemas de transferência de massa como acontece com gases, gera dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido fotolisada, pode ser estocado no local e os procedimentos de operação são simples. Como desvantagens, tem-se que a velocidade de oxidação química do contaminante é limitada pela velocidade de formação dos radicais hidroxila e, nos casos onde os compostos orgânicos absorvem radiação, ocorre uma diminuição no aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa. Soma-se a isso o fato do processo não ser seletivo e as reações, sempre exotérmicas, podem fugir ao controle.

A Tabela 6.5 apresenta os resultados do ensaio em que o H_2O_2 foi adicionado na proporção de 1:10 ($C_{COD} : C_{H_2O_2}$). Os resultados revelam decréscimo de 17,9% no valor de COD, bastante inferior ao obtido somente com a radiação UV (55,1%), embora 107,4% dos compostos organoclorados foram destruídos, tomando por base o montante de cloreto gerado de aproximadamente $904,8 \text{ mg L}^{-1}$. Evidentemente, este índice de destruição, que supera o limite máximo de 100%, pode estar associado a vários fatores, como por exemplo, uma pequena variação na determinação do seu teor e também, à degradação de outros compostos minoritários que não estão sendo tratados neste estudo. A baixa redução no valor de COD pode ser explicada de duas maneiras. Em primeiro lugar, não se pode descartar a possibilidade de um erro analítico, embora o procedimento utilizado tenha sido o mesmo para todas as análises das amostras de ensaios anteriores e de acordo com o procedimento vigente no LQA. Em segundo lugar, a adição de H_2O_2 pode ter levado a formação de intermediários que não absorvem radiação UV e que, portanto, permanecem no meio reacional sem serem destruídos.

Tabela 6.5: Resultados de pH, COD e cloreto do ensaio UV/H₂O₂ na proporção mássica de 1:10 (COD:H₂O₂)

Identificação da amostra	Tempo (h)	pH	pH após ajuste com NaOH	COD (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)
T0	0	3,89	-	289,4	1161
T1	1	-	6,20	-	2059
T2	2	-	6,24	-	1096
T3	3	-	6,28	-	2126
T4	4	-	6,51	-	1732
T5	5	6,23	6,64	257,5	2053
T6	6	-	6,62	-	1727
T7	7	-	6,61	-	2152
T8	8	-	6,65	-	1701
T9	9	6,07	6,81	237,7	2066

A varredura entre 200 e 400 nm para as amostras coletadas objetivou novamente, avaliar o comportamento destes intermediários durante o processo. Neste ensaio, especificamente, além dos intermediários competirem pelos fótons, eles também competem pelo H₂O₂, reduzindo drasticamente a eficiência do processo. A Figura 6.8 revela que todas as amostras têm comportamento bastante semelhante ao da amostra original (T0). As amostras T3, T7 e T9 apresentam ligeiro acréscimo de absorbância na região de 250 a 320 nm.

A Figura 6.9 ilustra a eficiência na degradação dos compostos organoclorados com o tempo. A linearidade obtida para a maior parte dos compostos revela cinética de pseudo primeira ordem em relação aos contaminantes de interesse. Há casos em que esse comportamento é bastante claro nos primeiros minutos de reação, mas ocorre um decréscimo na velocidade da reação para alguns compostos em tempos maiores sugerindo decréscimo na concentração de H₂O₂ (SUNDSTROM *et alii*, 1989). Esse efeito, no entanto, não foi observado neste ensaio.

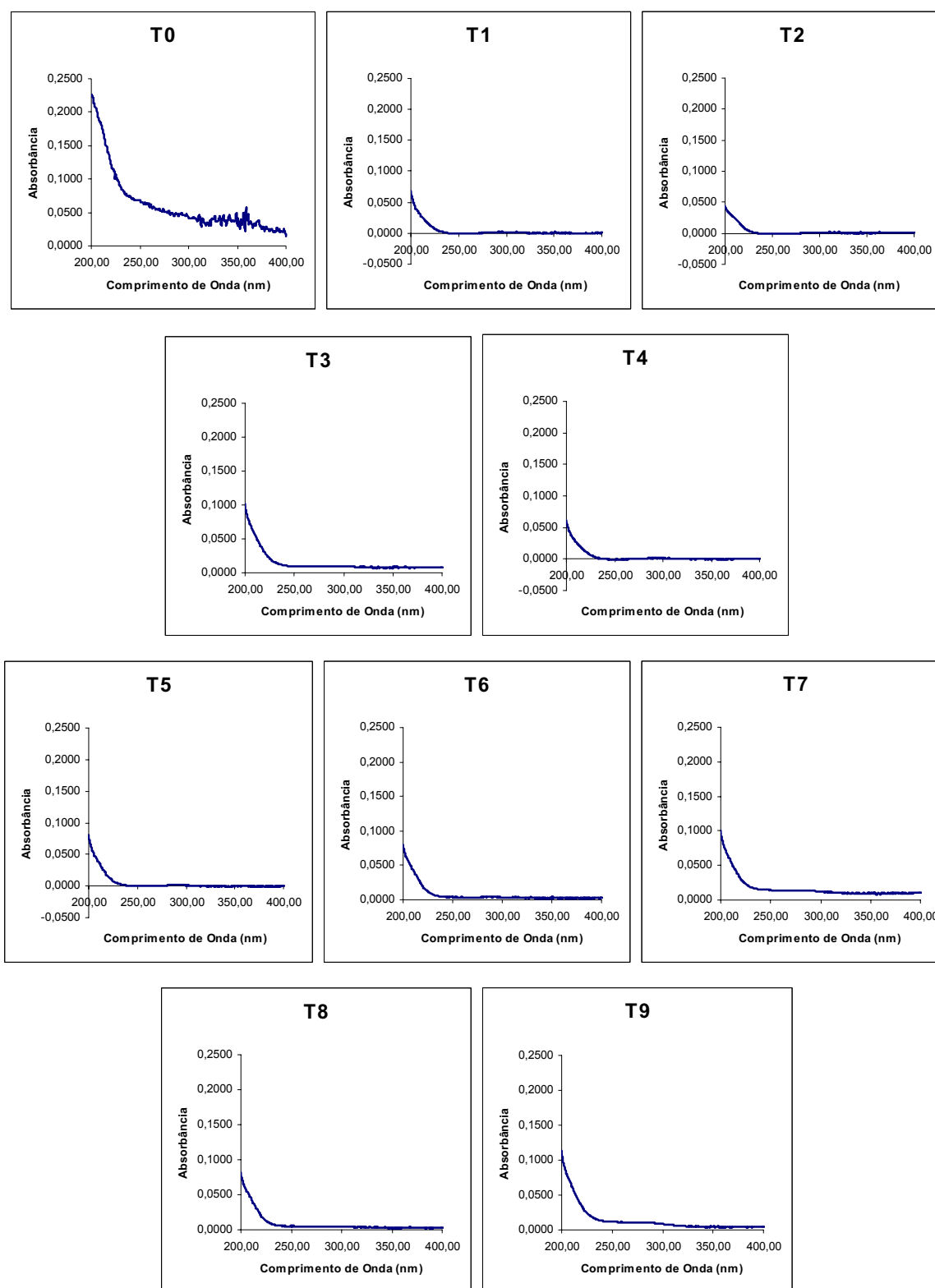


Figura 6.8: Espectros de absorção (200-400nm) obtidos para as amostras no ensaio UV/H₂O₂ 1:10

De acordo com DE LAAT *et alii* (1999), muitos mecanismos devem ser considerados quando se avaliam os resultados de um processo UV/H₂O₂, a saber: fotólise direta do composto, oxidação do composto pelo H₂O₂, oxidação do composto pelo radical hidroxila, oxidação das impurezas presentes, que competem pelo H₂O₂ e pelo radical hidroxila, intensidade da radiação UV, concentração de peróxido de hidrogênio, entre outros.

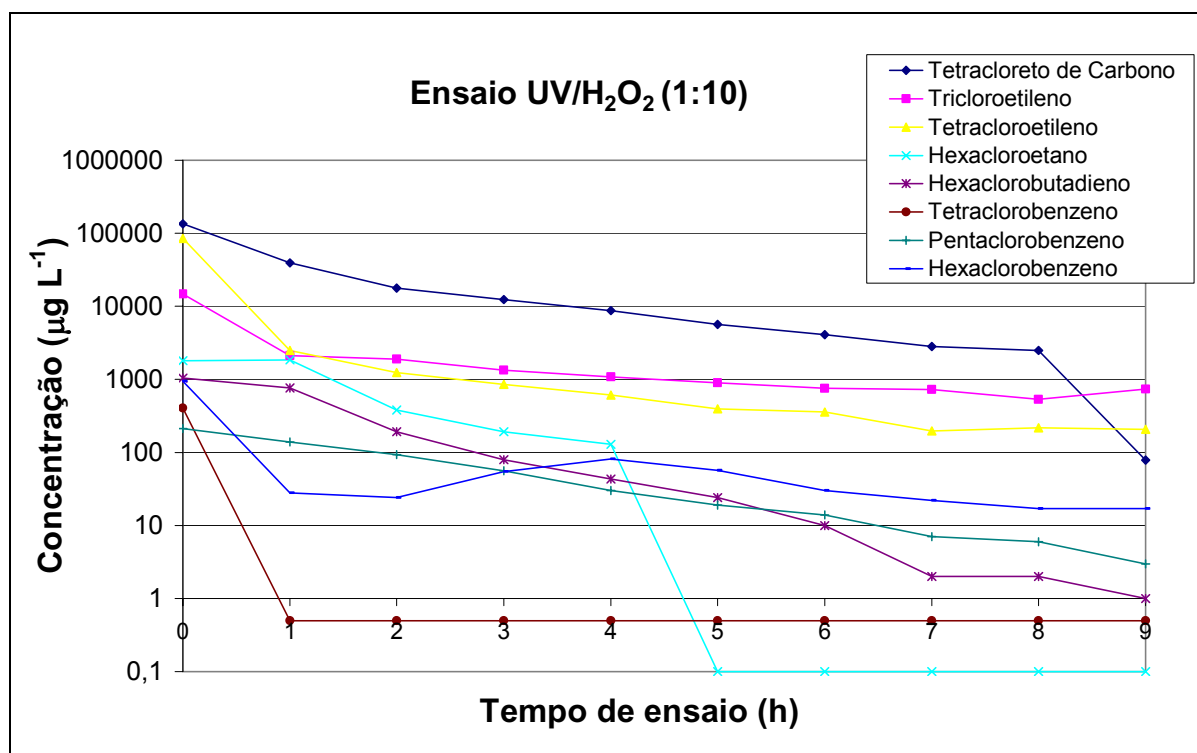


Figura 6.9: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o ensaio UV/H₂O₂ 1:10, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão acesa

Dando continuidade ao ensaio da influência da concentração de H₂O₂, a Tabela 6.6 apresenta os resultados dos ensaios em que o H₂O₂ foi adicionado na proporção de 1:100 (C_{H₂O₂} : C_{COD}). Os dados mostram decréscimo de 68,6% no valor de COD, superior àquele obtido no ensaio UV/H₂O₂ na proporção de 1:10. No entanto, cerca de 87,9% dos compostos foram destruídos neste ensaio, considerando-se que aproximadamente 347 mg L⁻¹ de cloreto foram gerados, sendo que o total (caso

houvesse 100% de oxidação de todos os compostos), seria de 394 mg L⁻¹. Do mesmo modo que nos ensaios anteriores (Controle e UV) ocorreram perdas por volatilização; no entanto, a reação com os radicais hidroxila competiu com este fenômeno.

Tabela 6.6: Resultados de pH, COD e cloreto do ensaio UV/H₂O₂ na proporção mássica de 1:100 (COD:H₂O₂)

Identificação da amostra	Tempo (h)	pH	pH após ajuste com NaOH	COD (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)
T0	0	3,64	-	223,5	462,7
T1	1	-	12,99	-	734,5
T2	2	-	12,87	-	722,3
T3	3	-	12,89	-	844,3
T4	4	-	12,85	-	852,8
T5	5	5,26	12,70	79,71	818,7
T6	6	-	12,81	-	699,5
T7	7	-	12,75	-	617,5
T8	8	-	12,89	-	844,3
T9	9	6,12	12,98	70,25	809,5

Uma comparação entre os resultados dos ensaios UV/H₂O₂ 1:10 e UV/H₂O₂ 1:100 revela que o primeiro ensaio apresentou maior porcentagem de destruição. Este comportamento, que vai contra ao que se espera, ou seja, quanto maior a quantidade de oxidante (H₂O₂), maior a destruição tem como explicação o fato de que quanto maior a concentração de H₂O₂, maior a formação de radicais hidroperoxila (DE, 1999), que são oxidantes menos enérgicos que os radicais hidroxila. Conclui-se, dessa maneira, que a concentração ideal de H₂O₂ neste caso deva estar entre 10 e 100 vezes a matéria orgânica presente nesta amostra, lembrando que parte deste H₂O₂ será consumido diretamente por esta matéria orgânica (Figura 6.1) que, além de promover aumento do custo de tratamento da matriz, diminui o aproveitamento dos fótons devido a problemas de espalhamento.

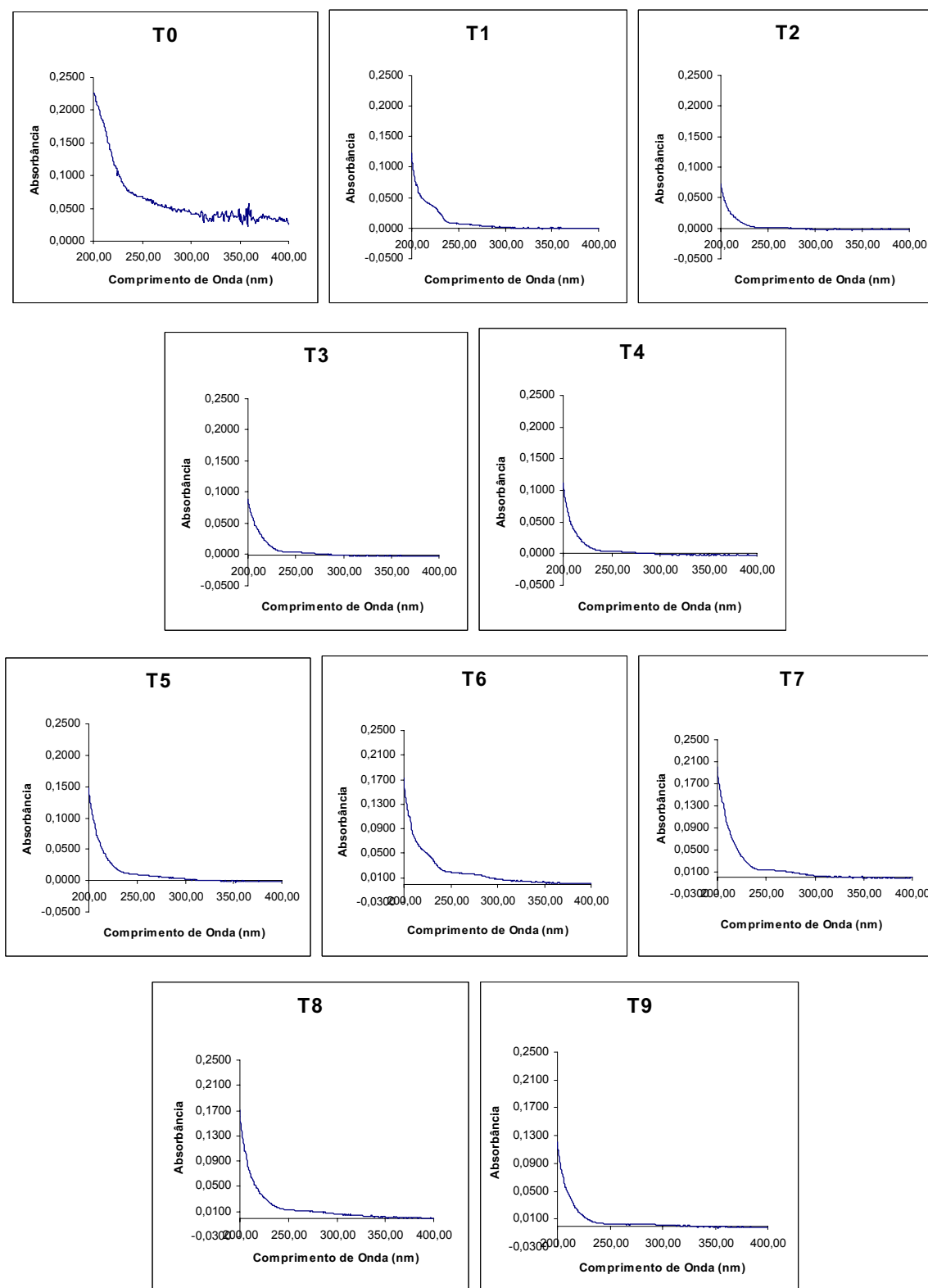


Figura 6.10: Espectros de absorção (200-400nm) obtidos para as amostras no ensaio UV/H₂O₂ 1:100

As varreduras entre 200 e 400 nm (Figura 6.10) revelam que todas as amostras de um modo geral apresentam absorção bastante inferior ao da amostra original em T0, o que revela a destruição de grande parte dos compostos aromáticos clorados, que absorvem radiação na região entre 250 e 300 nm.

A Figura 6.11 ilustra a redução na concentração dos compostos em estudo durante o ensaio UV/H₂O₂ 1:100. Observa-se que para todos os compostos a redução da concentração é rápida na primeira hora de reação, já que a disponibilidade do peróxido de hidrogênio e dos radicais hidroxila é grande. Com o passar do tempo, o processo entra em equilíbrio (sem reduções dos contaminantes), o que prova que o peróxido de hidrogênio compete com os contaminantes de interesse pelos radicais hidroxila, diminuindo a velocidade das reações de destruição. Este comportamento prejudica o tratamento e, por este motivo a quantidade de H₂O₂ deve estar abaixo desta concentração para o tratamento desta matriz.

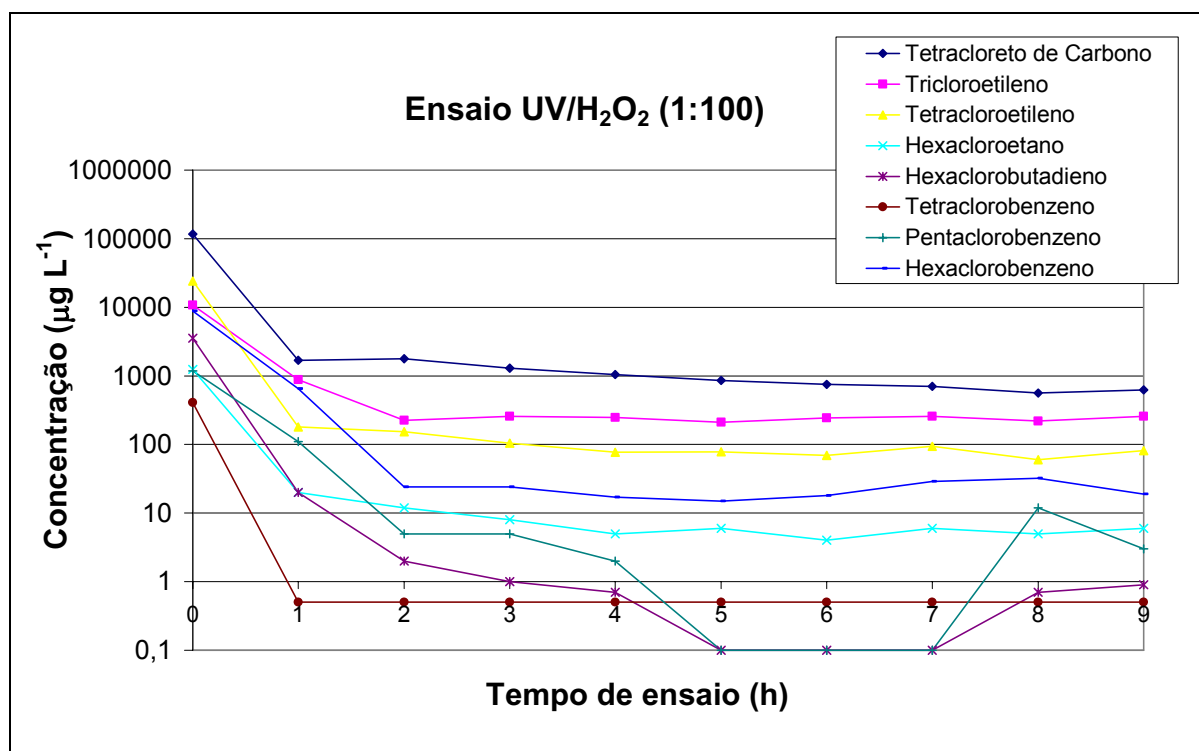


Figura 6.11: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o ensaio UV/H₂O₂ 1:100, realizado com a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão acesa

6.3 Resumo dos Ensaios Destrutivos Via Oxidação

Levando em consideração os resultados de todos os tratamentos oxidativos realizados, chega-se à conclusão de que nem sempre a porcentagem de redução de COD é proporcional à porcentagem de destruição dos contaminantes de interesse (Tabela 6.7).

Tabela 6.7: Resumo dos ensaios de destruição via oxidação

Ensaio	COD inicial (mg L ⁻¹)	COD final (mg L ⁻¹)	% de redução de COD	% de Destruição de organoclorados
Controle	258,2	84,26	67,4	2,29
UV	239,9	107,7	55,1	39,6
UV/H ₂ O ₂ (1:10)	289,4	237,7	17,9	107,4
UV/H ₂ O ₂ (1:100)	223,5	70,25	68,6	87,9

Uma explicação para este fenômeno é o fato da fonte luminosa em questão apresentar uma forte linha de emissão com comprimento de onda na região de 253.7 nm, que é absorvida por alguns compostos, provocando sua fotólise, o que muitas vezes gera outros intermediários orgânicos e não, certamente, dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

Embora a vazão de recirculação em todos os ensaios tenha sido mantida constante em 16 L min⁻¹, sabe-se que esta exerce um papel fundamental na eficiência do processo de degradação. O aumento da velocidade com que a solução passa através do reator aumenta a turbulência do sistema e, conseqüentemente, altera sua hidrodinâmica. Tendo em vista que se trata de um reator tubular no qual o ângulo central é o emissor de fótons, é necessário que se busque as melhores condições para que estes sejam aproveitados não apenas na vizinhança da lâmpada, mas em todo o seio da solução. Neste caso, é necessário encontrar a vazão ótima de operação, que é largamente dependente do tipo de reator que se está utilizando, ou ainda, aumentar o tempo de residência pelo aumento do número de reatores em série, simulação esta realizada quando se opera com sistemas que permitam o reciclo da amostra.

6.4 Ensaios com Ferro Elementar

Os ensaios com ferro vieram da necessidade de se destruir compostos não passíveis de tratamento oxidativo, como é o caso do tetracloreto de carbono. O ferro elementar (100 Mesh) utilizado neste experimento possuía as seguintes características:

Tabela 6.8: Composição do ferro elementar (Fonte: OMG Americas)

Composição	%
Ferro	99,60
Carbono	0,02
Manganês	0,003
Fósforo	0,002
Silicone	0,003
Enxofre	0,008
Outros	0,060

Antes do ensaio foi necessário conhecer o volume de vazios da coluna de ferro, ou seja, o volume de poro, ou ainda, a porosidade do leito. Este volume corresponde ao espaço não ocupado pelas partículas de ferro. Para esta determinação procedeu-se da seguinte maneira (Tabela 6.9):

- Completou-se com ferro elementar a coluna a ser usada como leito para 100 cm³.
- Pesou-se em balança analítica.
- Preencheu-se com água, até 100 cm³.
- Pesou-se novamente em balança analítica.

A diferença entre o segundo e o primeiro peso, é o volume de poro, considerando-se a densidade da água igual a 1 g/cm³.

Tabela 6.9: Dados para determinação do volume de poro

Massa da Coluna de Vidro	109,10 g
Massa da Coluna de Vidro + Ferro (A)	356,83 g
Massa da Coluna de Vidro + Ferro + Água (B)	396,32 g
Volume de Poro = (B – A)	39,49 g → 39 mL

O conhecimento sobre o volume de poro é muito importante quando se prevê o uso de colunas reativas, na medida em que o “volume de vazios” é o volume “morto” da coluna o que influencia diretamente o tempo de residência da molécula contaminante nessa coluna.

6.4.1 Ensaios com Recirculação

Após determinação do volume de poro, realizaram-se os ensaios de degradação redutiva de acordo com o esquema apresentado na Figura 6.12. O primeiro deles foi realizado a uma vazão de $2,8 \text{ mL min}^{-1}$, apenas com o acompanhamento da concentração dos compostos organoclorados. A Figura 6.13 ilustra o comportamento dos compostos durante todo o ensaio. É possível observar que o tratamento foi efetivo não só para o tetracloreto de carbono, mas para todos os compostos presentes nesta amostra.

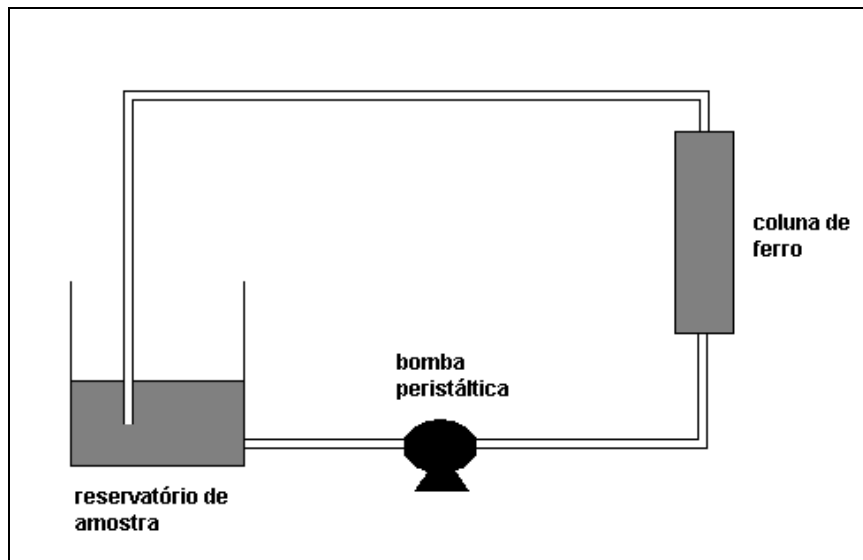


Figura 6.12: Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação redutiva com recirculação

Com base nos bons resultados obtidos no primeiro ensaio, decidiu-se proceder um novo ensaio nas mesmas condições, porém desta vez, avaliando-se a liberação de íons cloreto e o acompanhamento da concentração do ferro. A Tabela 6.10 mostra os

resultados obtidos e a Figura 6.14 ilustra a degradação. Importante ressaltar que neste ensaio obteve-se, pela primeira vez, a quantificação de outros compostos, tais como o clorofórmio e o pentaclorofenol, já que a coluna cromatográfica que se estava utilizando, foi substituída por outra de filme mais grosso. O 1,2-dicloropropano, se presente, é quantificado juntamente com o TCE (tricloroetileno).

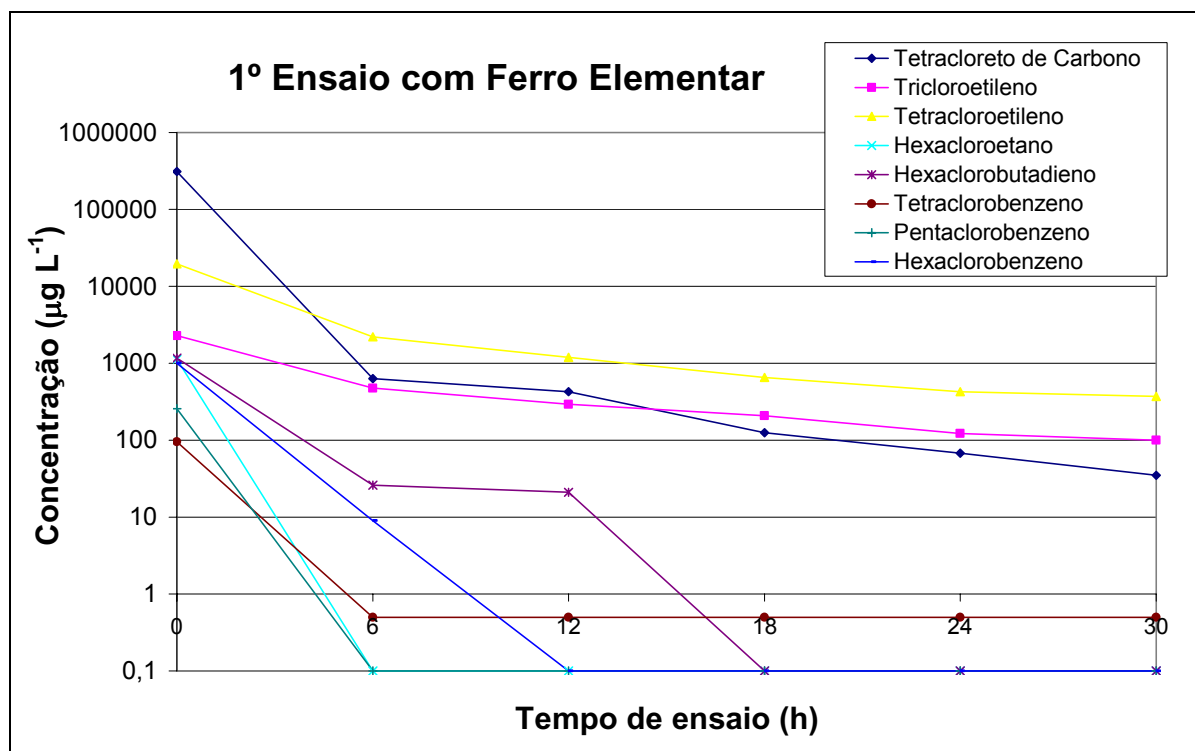


Figura 6.13: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o primeiro ensaio com ferro elementar, realizado a uma vazão de 2,8 mL min⁻¹

Pela Tabela 6.10 observa-se o aumento de pH durante o tratamento. Como visto pela reação (49), a liberação de íons Fe²⁺ libera concomitantemente, íons OH⁻. Além disso, nota-se um acréscimo de 286 mg L⁻¹ de ferro e redução de 73,6% no valor de COD. Evidentemente, esta concentração de ferro supera o limite máximo permitido para a emissão de efluentes no corpo receptor – Resolução CONAMA 357 (2005) –, que é de 15 mg L⁻¹ e também o valor máximo permitido pela potabilidade – Portaria 518 do MS (2004), que é de 0,3 mg L⁻¹. No entanto, este elemento apresenta ocorrência natural

bastante significativa, aparecendo como constituinte subsidiário em quase todas as rochas, bem como nos seres vivos, vegetais e animais. Encontra-se ainda em águas naturais, às vezes em quantidade apreciável (NAUTILUS, 2005). Não se trata de um elemento tóxico, sua limitação baseia-se apenas no fato de conferir gosto e cor às águas (UNIVERSIDADE DA ÁGUA, 2005). Além disso, ele pode ser facilmente retirado das águas com o ajuste de pH para a região alcalina, precipitando na forma de hidróxido que, se comparado com os produtos originais a serem destruídos, apresenta baixo risco à saúde humana.

Tabela 6.10: Resultados de pH, COD, ferro e cloreto do segundo ensaio com ferro elementar realizado a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$

Identificação da Amostra	Tempo (horas)	pH	COD (mg L^{-1})	Ferro (mg kg^{-1})	Cloreto (mg kg^{-1})
T0	0	3,79	254,9	556	1480
T1	6	6*	113,1	869	1470
T2	12	6*	89,39	827	1470
T3	18	6*	80,62	819	1440
T4	24	6*	76,61	817	1470
T5	30	5,84	67,29	842	1500

* Leitura em papel universal de pH

Como ilustra a Figura 6.14, apenas o clorofórmio, o tetracloroetileno e hexaclorobutadieno não atingiram o valor máximo permissível para o CONAMA 357/05 e CONAMA 21/86 que é de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para o clorofórmio e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para os outros dois compostos.

Através da análise das curvas pode-se observar uma reação de pseudo primeira ordem em relação ao contaminante de interesse e, que nas seis primeiras horas de reação, o coeficiente angular é bastante acentuado, o que revela que a velocidade da reação durante este período é bastante elevada. O patamar apresentado pelo hexacloroetano indica que a concentração deste composto já está abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado para análise. O comportamento de desalogenação redutiva com ferro elementar já foi observado por diversos autores (MATHESON e TRATNYEK, 1994; FARREL *et alii*, 2000; ALOWITZ *et alii*, 2002; SATAPANAJARU *et alii*, 2003). Observa-se também que após as primeiras horas de reação a cinética do processo tende a atingir um equilíbrio desviando-se ligeiramente de uma reação de

pseudo primeira ordem, provavelmente pelo aumento da passivação da superfície do ferro.

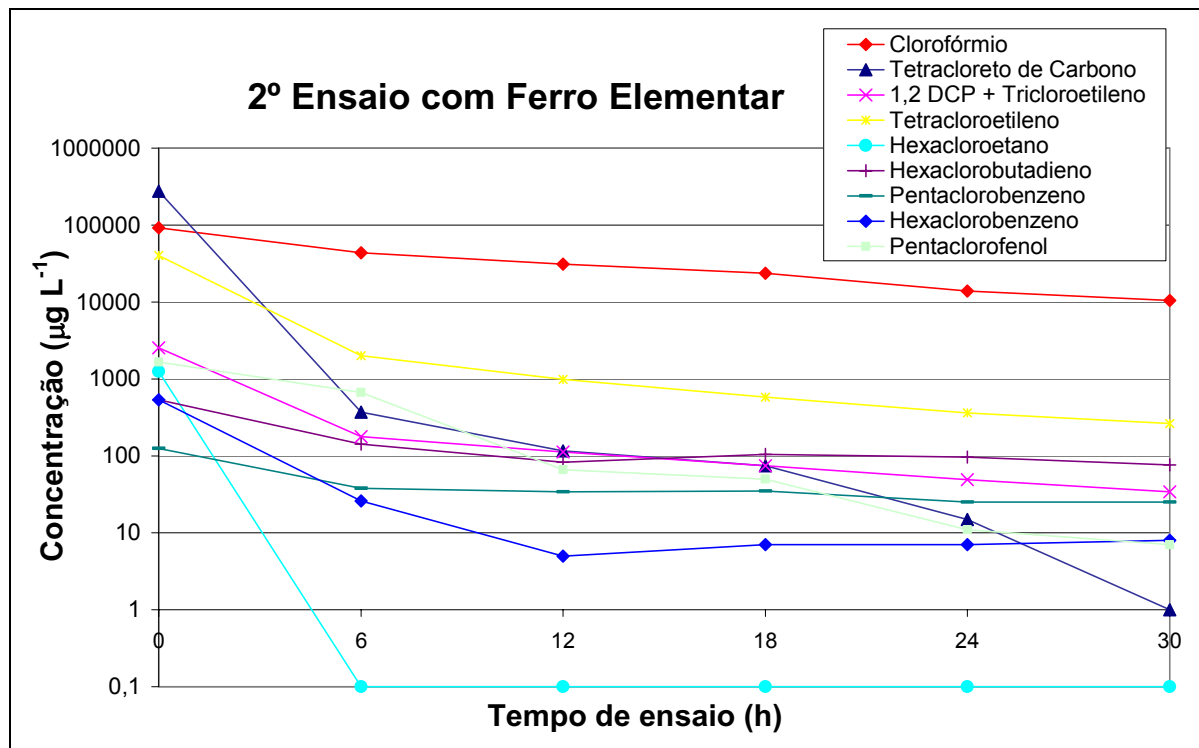


Figura 6.14: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o segundo ensaio com ferro elementar, realizado a uma vazão de 2,8 mL min⁻¹

Conclui-se com isso que o envolvimento direto do ferro como reagente na reação (47) implica no envolvimento de sítios reativos no metal e, desta forma, que as condições e a quantidade de superfície metálica no sistema influenciam fortemente a desalogenação. É por isso que alguns autores relatam que em experimentos realizados com ferro, a lavagem do mesmo com solução diluída de HCl fornece uma descloração mais rápida, visto que esse procedimento resulta em uma superfície limpa, mais bem definida e reproduzível (MATHESON e TRATNYEK, 1994; FARREL *et alii*, 2000; PEREIRA e FREIRE, 2005). Apesar disso, o ferro utilizado nestes dois experimentos não sofreu qualquer tipo de pré-tratamento. Uma explicação para a obtenção de melhores resultados com a lavagem do ferro é a liberação de óxidos e outros

compostos orgânicos que possam estar recobrando o grão de ferro, impedindo sua corrosão e, conseqüentemente, a redução do haleto de alquila.

Em contrapartida, já foi relatado que camadas de óxido podem acelerar a desalogenação de compostos clorados. Conforme relatado por FARREL *et alii* (2000), sob condições anaeróbias ocorre a formação de Fe(OH)_2 amorfo, que é o primeiro produto de corrosão formado pela redução dos compostos clorados. A oxidação do Fe(OH)_2 gera magnetita (Fe_3O_4), que em condições neutras de pH, podem formar os conhecidos “*green rust*”, que são sais de valência mista $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, intermediários da formação de magnetita. Os *green rust* são estáveis apenas em baixos potenciais redox e sua oxidação leva a formação de magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou lepidocrocita (FeO(OH)). Análises espectroscópicas de superfícies passivadas mostraram que a superfície do ferro é coberta com uma camada interna de magnetita e uma externa, de magemita. Embora a magnetita seja um semicondutor, a pequena energia de *bandgap* entre a banda de valência e a banda de condução, proporciona condutividade elétrica próxima a dos metais. Dessa forma, a magnetita não é considerada um óxido de passivação. Ao contrário disso, a magemita tem uma grande energia de *bandgap* sendo considerada um óxido passivante. Este mesmo comportamento foi observado por SATAPANAJARU *et alii* (2003) que relatou que se a superfície de ferro está coberta com um oxi-hidróxido de Fe^{3+} (formado em condições aeróbias) a transferência de elétrons cessa, enquanto que a presença de óxidos mistos permite que a destruição do contaminante continue.

Objetivando conhecer um pouco mais sobre os problemas de transferência de massa relativos ao processo, ou seja, o modo de operação do leito reativo, procedeu-se à realização de um terceiro ensaio, porém a uma vazão duas vezes superior ao dos ensaios anteriores ($5,6 \text{ mL min}^{-1}$). A Tabela 6.11 mostra os resultados obtidos. Nota-se, da mesma forma que no ensaio anterior, acréscimo nos valores de pH, decréscimo de 68,2% no valor de COD, aumento de 249 mg L^{-1} na concentração de ferro e aumento de 104 mg L^{-1} na concentração de cloreto.

Tabela 6.11: Resultados de pH, COD, ferro e cloreto do terceiro ensaio com ferro elementar realizado a $5,6 \text{ mL min}^{-1}$

Identificação da Amostra	pH	COD (mg L^{-1})	Ferro (mg kg^{-1})	Cloreto (mg kg^{-1})
T0 – 0h	4,41	217,9	273	711
T1 – 3h	6*	131,1	531	788
T2 – 6h	6*	85,24	508	767
T3 – 9h	6,07	69,32	522	815

* Leitura em papel universal de pH

Este ensaio (similarmente aos anteriores) previa a coleta de seis amostras. No entanto, o experimento foi perdido entre 9 e 12 horas. O mesmo aconteceu nos dois ensaios anteriores, na vazão de $2,8 \text{ mL min}^{-1}$. O que se observava era uma evolução significativa de hidrogênio (Figura 4.5), proveniente da corrosão aeróbia do Fe^{2+} , que provocava a formação de bolhas de ar ao longo da coluna, e conseqüentemente, a perda do ferro pela parte de cima da coluna, já que o experimento era realizado sob fluxo ascendente (*up-flow*). Nos dois primeiros ensaios, este problema era contornado compactando-se a coluna de ferro de tempos em tempos por meio de leve batida em sua lateral. No entanto, quando a vazão mudou de $2,8$ para $5,6 \text{ mL min}^{-1}$ a compactação tinha que ser mais constante e, entre a coleta de uma amostra e outra, o ensaio foi perdido. Apesar disso, o tempo de residência de 9 horas permitiu realizar uma boa avaliação dos resultados.

A Figura 6.15 revela que o regime de escoamento é importante no tratamento com ferro elementar. Isso acontece porque o aumento da vazão provoca um aumento de turbulência no sistema, e por conseqüência, um maior cisalhamento entre as partículas. Como a desalogenação redutiva com ferro é um fenômeno superficial, o aumento da vazão poderia promover maior cisalhamento e conseqüente limpeza da superfície do ferro, o que aumentaria o rendimento na desalogenação dos contaminantes. No entanto, este mesmo aumento no regime de escoamento pode vir a prejudicar o processo, se por outro lado, a cinética da reação for lenta.

Observando-se as concentrações de cada um dos compostos nos dois últimos ensaios percebe-se que os resultados dos ensaios são bastante semelhantes entre nove horas (vazão de $5,6 \text{ mL min}^{-1}$) e seis horas (vazão de $2,8 \text{ mL min}^{-1}$), não havendo reduções significativas entre esses períodos. No entanto, um dos compostos que

parece resistir à redução, ou seja, que precisa de um período de residência maior para seu tratamento é o clorofórmio. Conforme relatado por ELSNER (2000), o clorofórmio é muito recalcitrante em ambientes redutores. A desalogenação de tetracloreto de carbono, por exemplo, pode levar à sua rápida destoxificação, produzindo CO, CO₂ e HCOH. No entanto, dependendo das condições, produtos de hidrogenólise tais como CHCl₃ também podem ser formados. Isso acontece uma vez que a transferência de dois elétrons e quebra simultânea de duas ligações C-Cl não acontece. Desta maneira, as altas concentrações de CHCl₃ no final do teste e o acréscimo deste composto ao longo do ensaio (Figura 6.15) também podem ser devido a intermediários provenientes da destruição de CCl₄.

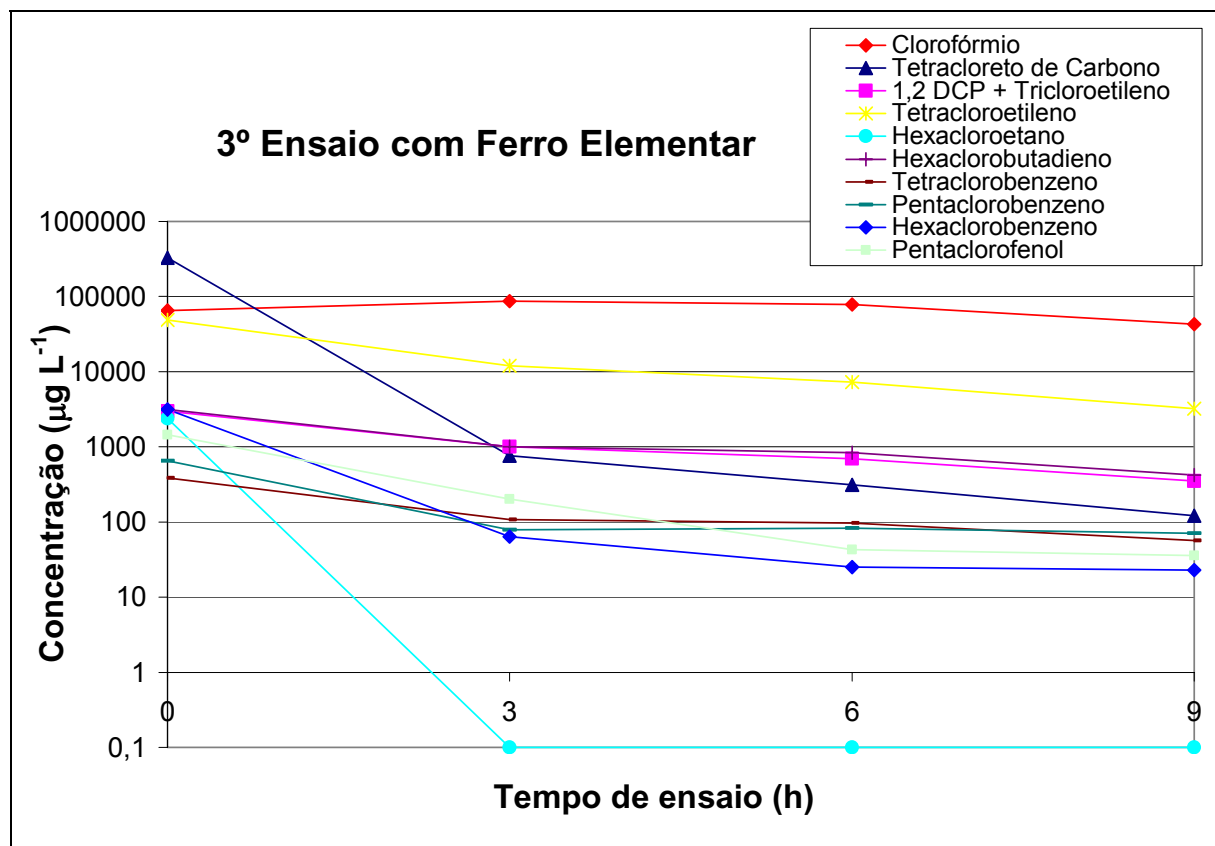


Figura 6.15: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do tempo, durante o terceiro ensaio com ferro elementar, realizado a uma vazão de 5,6 mL min⁻¹

A instalação para um tratamento posterior via oxidação para o clorofórmio deve ser bem estudada já que este composto apresenta alta pressão de vapor (Tabela 4.2) e poderia ser perdido por volatilização durante o processo. O tratamento posterior via carvão ativado também continua sendo uma alternativa interessante, embora o tempo de residência tenha que ser bastante elevado uma vez que devido sua solubilidade em água ocorre um decréscimo de afinidade entre a superfície hidrofóbica do carvão com o aumento da solubilidade do contaminante, refletindo a competição pelo soluto entre o solvente e o adsorvente (BEMBNOWSKA *et alii*, 2003). No entanto, a vida útil da coluna de carvão seria bastante superior, uma vez que grande parte dos compostos já teria sido tratada via redução.

6.4.2 Ensaios com Passagem Única

Como um dos objetivos deste trabalho era o estudo de viabilidade técnica e econômica da tecnologia proposta, uma avaliação de desempenho do processo com passagem única se fez necessária. Foram testadas quatro vazões de tratamento: 100 mL min⁻¹, 39 mL min⁻¹, 10 mL min⁻¹ e 1 mL min⁻¹, sendo as amostras retiradas em função do volume de poro que passava pela coluna, neste caso 1, 10 e 100 vezes o volume de poro, além da amostra inicial. Vale lembrar que o volume de poro encontrado para o ferro utilizado neste trabalho foi de 39 mL para cada 100 mL (39%). O ensaio realizado em 1 mL min⁻¹ foi estendido até sete dias após a coleta das amostras listadas acima, retirando-se amostras a cada 24 horas para análises de cloreto, COD e organoclorados. Após uma e duas semanas do lançamento do teste, amostras também foram coletadas, avaliando-se apenas, a carga orgânica presente nestas, com a finalidade de saber se a coluna ainda operava bem.

Os ensaios foram realizados de acordo com o esquema apresentado na Figura 6.16.

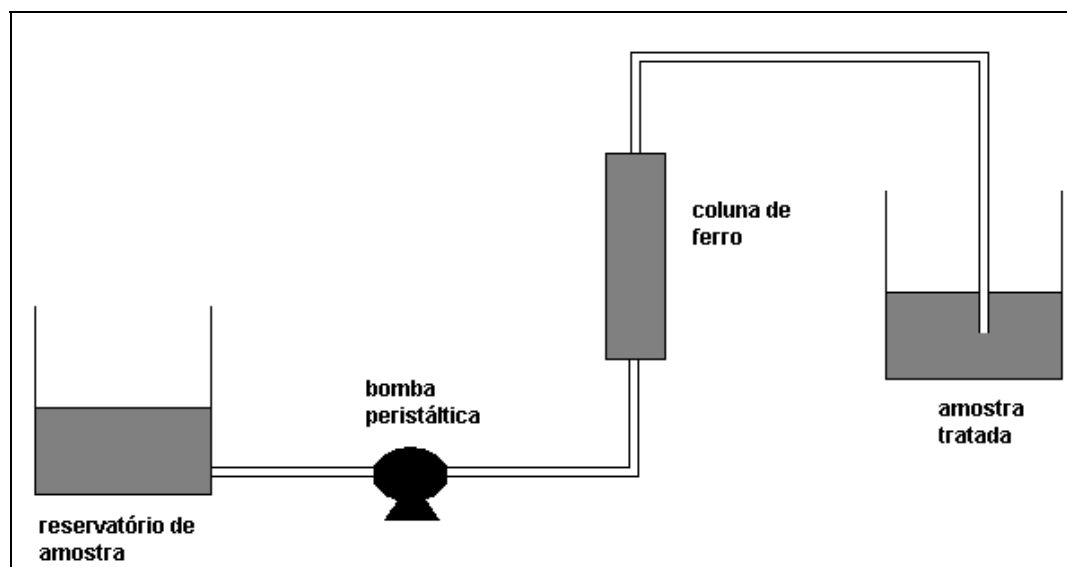


Figura 6.16: Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação redutiva com passagem única (sistema aberto)

Na realidade os ensaios com passagem única são uma reprodução dos experimentos realizados em batelada. No entanto, eles ilustram de maneira mais clara, que o tempo de residência é fundamental para o tratamento.

Os resultados de todos os ensaios estão apresentados na Tabela 6.12. As Figuras 6.17, 6.18, 6.19 e 6.20 ilustram as degradações.

Tabela 6.12: Resultados de pH, COD, ferro e cloreto dos ensaios com ferro elementar com passagem única realizado em diferentes vazões

Vazão	Identificação da Amostra	pH	COD	Ferro	Cloreto
100 mL min ⁻¹	T0	3,5*	167,5	882	2622
	1 Vp	5*	166,2	1457	2580
	10 Vp	5*	188,4	1372	2591
	100 Vp	5,23	152,6	926	2612
39 mL min ⁻¹	T0	3,5*	191,9	1012	2959
	1 Vp	5*	148,6	1837	2684
	10 Vp	5*	187,4	1747	3037
	100 Vp	5,39	183,1	1471	3019
10 mL min ⁻¹	T0	3,5*	201,2	355	1055
	1 Vp	5*	165,8	657	1070
	10 Vp	5*	156,0	746	1145
	100 Vp	5,87	158,8	502	1097
1 mL min ⁻¹	T0	3,5*	237,0	268	807
	1Vp	5*	147,7	450	923
	10 Vp	6*	75,93	454	871
	100 Vp	6,14	82,21	492	823
	89 h	6*	70,19	492	850
	113 h	6*	54,87	455	888
	137 h	6*	57,90	445	898
	161 h	6,58	64,84	449	896
	305 h	-	59,08	-	-
	473 h	-	76,56	-	-

* Leitura em papel universal de pH

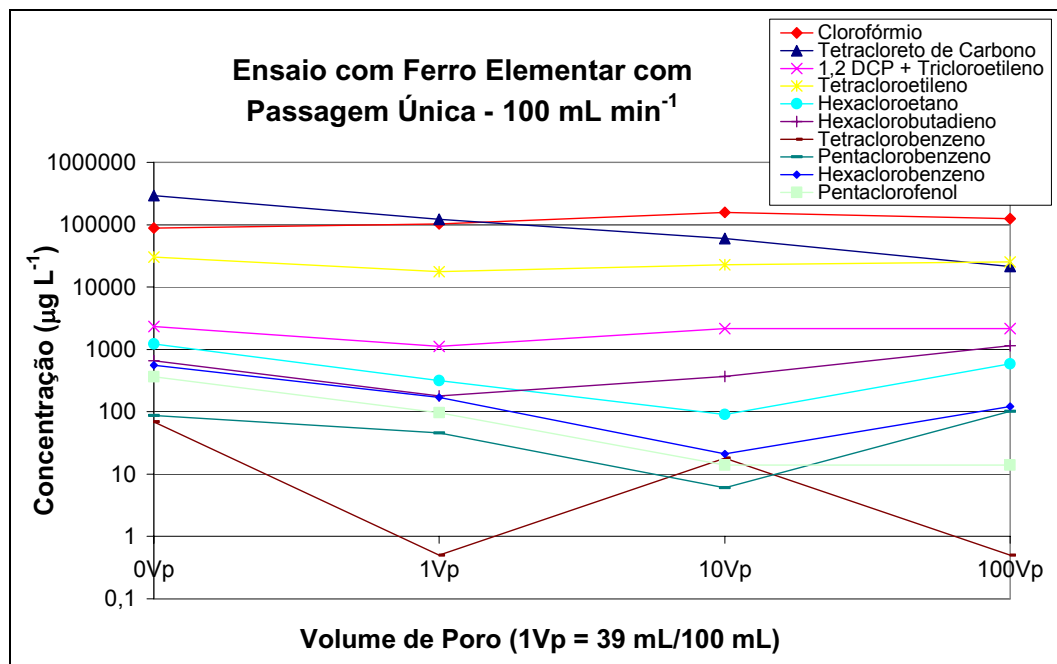


Figura 6.17: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 100 mL min⁻¹

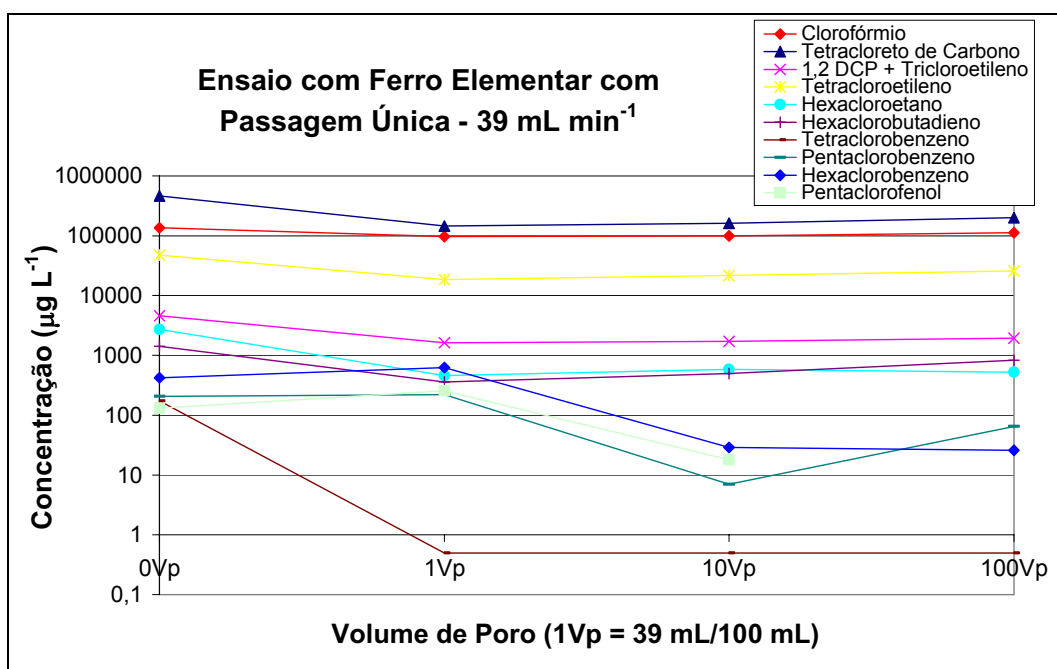


Figura 6.18: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 39 mL min⁻¹

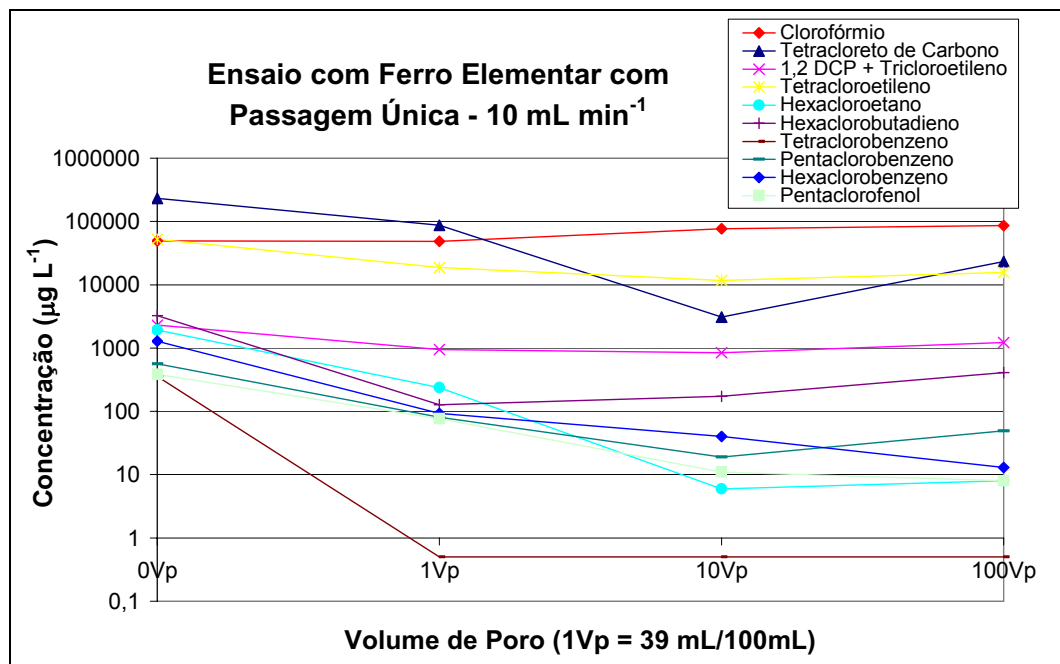


Figura 6.19: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 10 mL min⁻¹

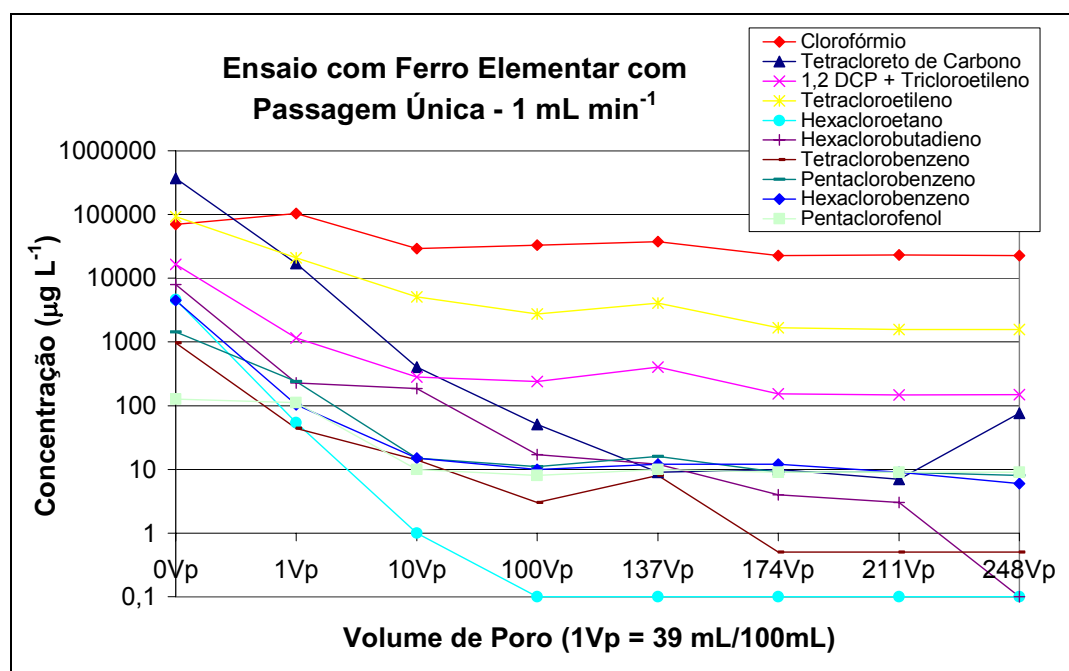


Figura 6.20: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 1 mL min⁻¹

Os resultados revelam que esse processo é limitado pela cinética da reação, uma vez que à medida que o tempo de residência aumenta, os resultados de degradação são melhores (Tabela 6.13; Figura 6.21). Dessa maneira, é possível determinar o tempo de residência ótimo em função do objetivo que se quer alcançar, ou seja, onde se pretende chegar em termos de concentração final. Isso torna o tratamento mais rápido ou mais lento. O uso de reatores em série pode aumentar esse período de residência, permitindo maior porcentagem de degradação da amostra.

Tabela 6.13: Resumo dos ensaios de destruição via redução com passagem única

Ensaio	COD inicial (mg L ⁻¹)	COD final (mg L ⁻¹)	% de redução de COD
100 mL min ⁻¹	167,5	152,6	8,9
39 mL min ⁻¹	191,9	183,1	4,6
10 mL min ⁻¹	201,2	158,8	21,1
1 mL min ⁻¹	237,0	82,21	65,3

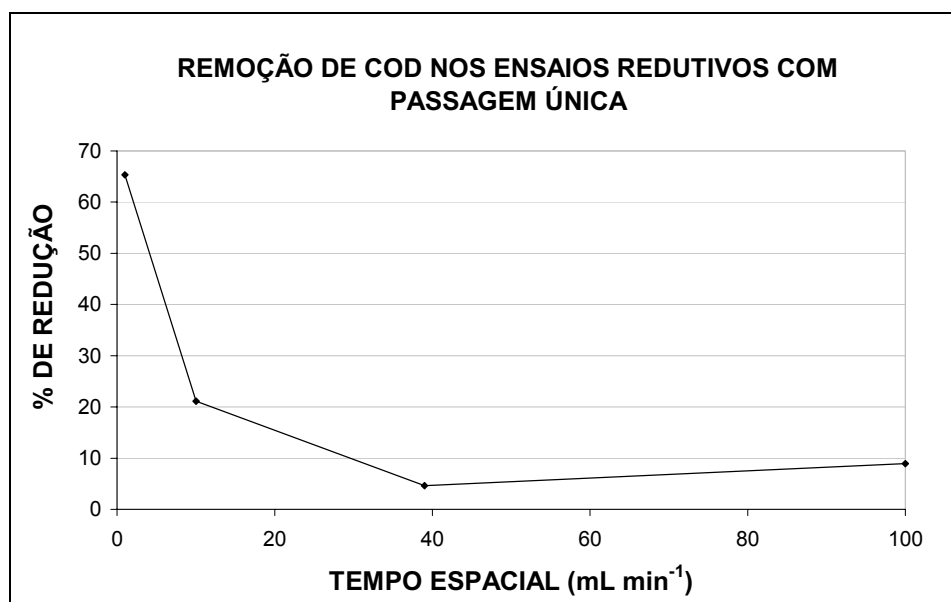


Figura 6.21: Porcentagem de remoção de COD nos ensaios de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única

Uma observação a se fazer com relação aos resultados apresentados na Tabela 6.13 é a porcentagem de redução de COD no ensaio a 100 mL min⁻¹, que foi ligeiramente maior do que no ensaio a 39 mL min⁻¹. Neste caso não se pode descartar a perda por volatilização de alguns compostos em função da alta turbulência do sistema.

Os resultados dos ensaios com passagem única também revelam outros dados. É possível observar que no ensaio de 100 mL min^{-1} as curvas são bastante horizontais para quase todos os compostos (o que revela a não degradação). No entanto, quando se avalia os resultados dos ensaios de 10 e especialmente de 1 mL min^{-1} , as degradações são evidentes. Nota-se que a amostra vai sendo degradada até que o processo entra em regime, permanecendo em equilíbrio até que a saturação do ferro se inicie (este ponto não foi determinado neste trabalho). Nos ensaios realizados a 10 e 1 mL min^{-1} , percebe-se que o período em que o sistema entra em regime está situado entre 10 e 100 vezes o volume de poro (10 e 100 Vp).

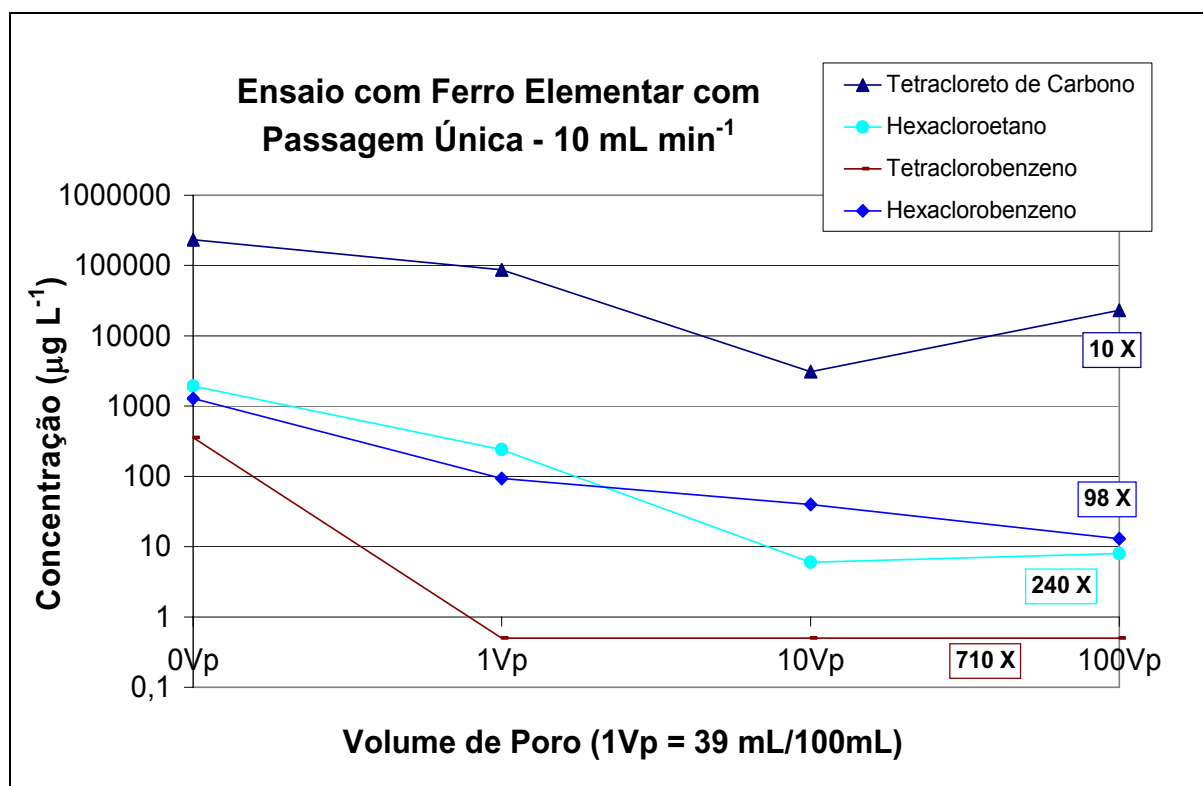


Figura 6.22: Detalhe da redução da concentração de alguns compostos organoclorados durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 10 mL min^{-1} . Os valores dentro dos quadros representam a relação entre a concentração final e a concentração inicial

Pela dificuldade de visualização de escalas logarítmicas construiu-se as curvas ilustradas pelas Figuras 6.22 e 6.23, objetivando mostrar o índice de destruição para

alguns compostos. No ensaio realizado a 10 mL min^{-1} , percebe-se reduções de até 710 vezes, ao passo que no ensaio de 1 mL min^{-1} reduções de até 79000 vezes, aproximadamente. A extrapolação do ensaio para sete dias (Figura 6.23) permite visualizar o perfeito equilíbrio (100Vp) atingido pela coluna e, que a partir deste, as porcentagens de degradação são bastante similares para todos os compostos.

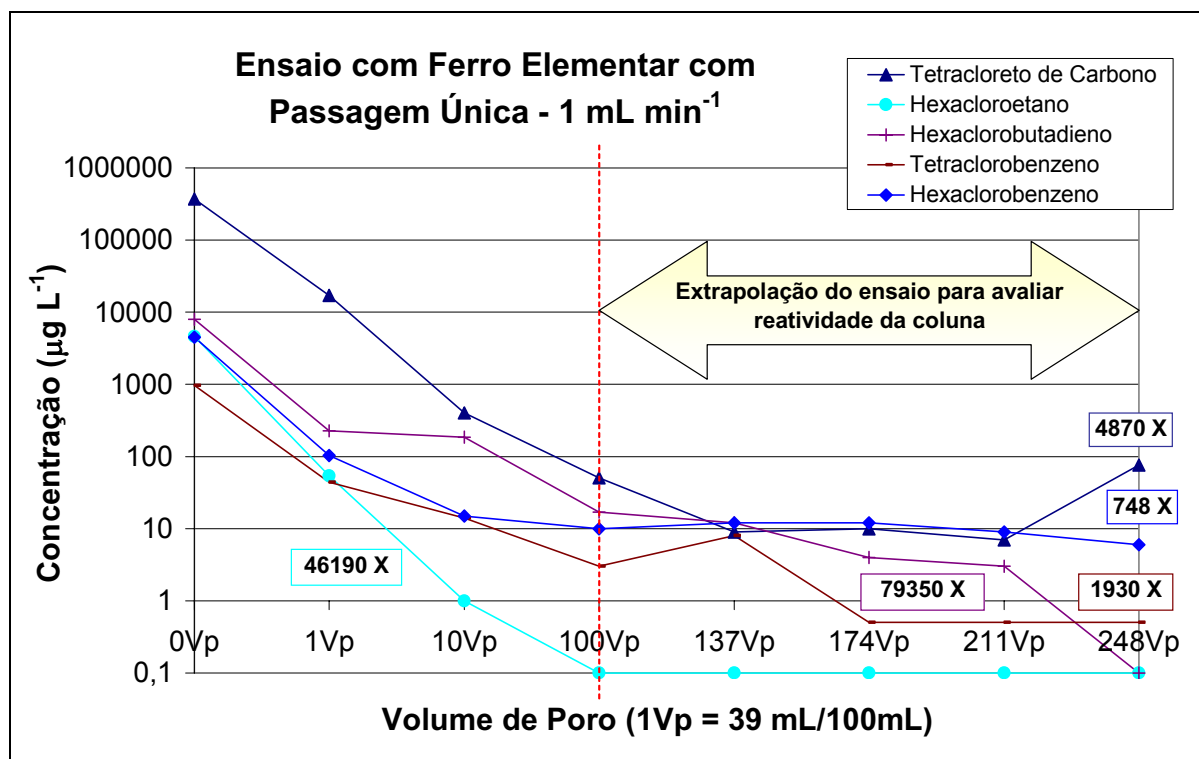


Figura 6.23: Detalhe da redução na concentração de alguns compostos organoclorados durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 1 mL min^{-1} . Os valores dentro dos quadros representam a relação entre a concentração final e a concentração inicial

Apesar da degradação ter sido eficiente em todos os tratamentos, os resultados das análises de cloreto (Tabela 6.12) não permitiam fechar o balanço mássico, ou seja, as quantidades de cloreto geradas durante o ensaio eram tão pequenas que não refletiam a degradação que se estava obtendo. Três hipóteses foram levantadas para explicar este efeito:

- Metodologia analítica;
- Perda por volatilização;
- Íon cloreto fica retido no $\text{Fe}(\text{OH})_2$ da coluna e, portanto, não seria um íon conservativo.

O aspecto da coluna após o tratamento (Figura 6.24) não garantia que esse fenômeno de adsorção acontecia, uma vez que não se observava uma precipitação tão evidente de óxidos de ferro no interior da coluna.

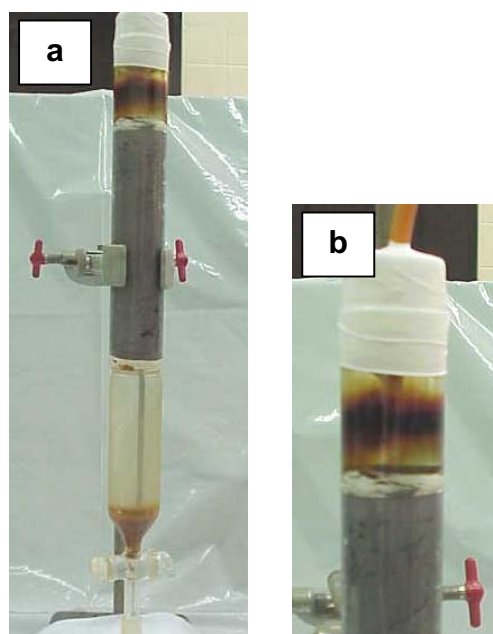


Figura 6.24: a) Coluna após o ensaio realizado a vazão 1 mL min^{-1} ; b) Detalhe da parte superior da coluna

Apesar disso, atacou-se a coluna de ferro com HNO_3 concentrado e analisou-se o teor de cloreto; cerca de 590 mg L^{-1} deste íon foram encontrados. No entanto, não se sabe ainda o motivo deste fenômeno acontecer e, se a longo prazo, ele prejudica o desempenho na degradação dos compostos.

Avaliando todos os ensaios com passagem única, inclusive o que apresentou a melhor de degradação para todos os compostos, neste caso na vazão de 1 mL min^{-1} , percebe-se que o clorofórmio e o tetracloroetileno ainda estão fora dos padrões exigidos pelo CONAMA, lembrando que o clorofórmio é bastante recalcitrante em

ambientes redutores. Com base nisso, procedeu-se uma segunda etapa de tratamento. Realizou-se um ensaio de desalogenação redutiva a 5 mL min^{-1} seguido de um processo oxidativo avançado com a adição de H_2O_2 a 100 mg L^{-1} , na tentativa de destruir estes compostos via oxidação. Foram analisadas apenas três amostras: T0 (inicial), 100 Vp (após passagem de 100 volumes de poro de amostra) e a oxidada (após a adição do peróxido de hidrogênio). Não foi feita a adição de ferro neste caso, pois a amostra já possuía grande quantidade deste elemento, produto da dissolução (corrosão) do Fe^0 a Fe^{2+} . De qualquer maneira, o processo oxidativo pode ser denominado de Fenton. A Figura 6.25 apresenta o detalhe de como a amostra se apresentava antes e após a adição de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 .

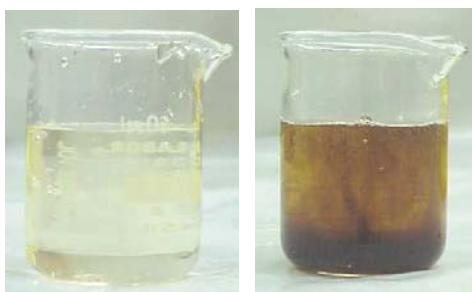


Figura 6.25: Detalhe da amostra antes e após a adição de peróxido de hidrogênio, respectivamente

Os resultados do ensaio redutivo combinado com o oxidativo estão apresentados na Tabela 6.14 (Figura 6.26). Nota-se que o clorofórmio e o tetracloroetileno ainda continuam fora dos padrões exigidos pelo CONAMA, embora o processo oxidativo tenha contribuído para uma redução significativa de até 1/3 na concentração do tetracloroetileno após o ensaio redutivo.

Tabela 6.14: Resultados de pH e COD para o ensaio com ferro elementar com passagem única realizado a 5 mL min^{-1}

Identificação da Amostra	pH	COD (mg L^{-1})
T0	3,43	239,8
100 Vp	5,78	137,3
Oxidada	3,82	133,7

Os valores de pH revelam que após o tratamento oxidativo há uma redução significativa de duas unidades de pH, ocasionada pela geração de íons H^+ , de acordo com a reação (2), que representa a regeneração do íon Fe^{3+} a Fe^{2+} no processo de Fenton.

Mesmo não se atingindo o objetivo proposto para dois compostos, não se pode esquecer que para todos os outros contaminantes a tecnologia proposta se mostrou bastante eficaz e, que, além disso, a geração de passivos ambientais que exigem, posteriormente, uma etapa de incineração, estaria sendo bastante reduzida.

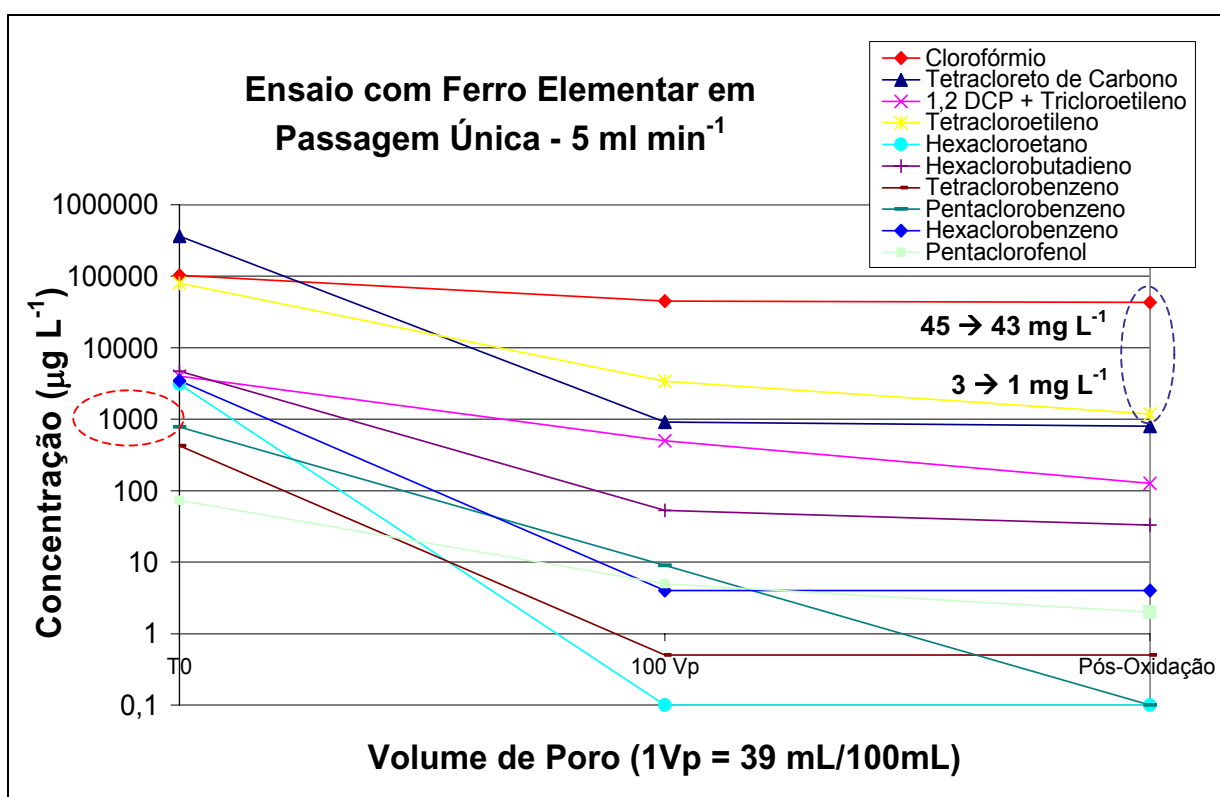


Figura 6.26: Redução na concentração dos compostos organoclorados em função do volume de poro, durante o ensaio de degradação redutiva com ferro elementar com passagem única, realizado em vazão de 5 mL min⁻¹. O valor de 1000 µg L⁻¹ indica o padrão segundo o CONAMA para o clorofórmio. Os valores indicados com a seta, correspondem às concentrações antes e após o tratamento oxidativo com Fenton

6.5 Estimativa de Custo da Aplicação da Tecnologia com Ferro Elementar

Estudos de tratabilidade em escala de laboratório ou piloto são fundamentais para a realização de qualquer tipo de remediação, assim como para a estimativa de seu custo. Através destes ensaios é possível extrair uma variedade de informações tais como, tamanho do reator, capacidade de trabalho, frequência de monitoramento, tempo de remediação, entre outros.

Por outro lado, não se pode precisar estas informações sem proceder com a caracterização da área que será remediada, ou seja, um modelo conceitual que contenha o tamanho e a direção da pluma de contaminação (massa de contaminante) e o volume a ser tratado.

Neste trabalho, a idéia sobre o uso de colunas preenchidas com ferro, veio da necessidade de se manter as instalações já existentes, além de tornar o processo mais conservativo em termos de perdas por volatilização.

Cálculos realizados⁷ com base nos ensaios com passagem única revelam que um reator contendo 340 litros de ferro é suficiente para tratar uma ETAS (Estação de Tratamento de Água Subterrânea) operando a $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, nas concentrações testadas neste trabalho. Sabendo que o custo desse ferro está por volta de US\$ 4,05/lb e, sabendo que 340 litros desse ferro correspondem a 918 kg de ferro, o custo deste insumo seria de US\$ 8.189, excluindo o custo da coluna em que o mesmo será acondicionado.

Não se pode precisar, no entanto, em quanto tempo essa coluna deveria ser trocada, uma vez que não foi determinada sua vida útil. A informação que se tem, no entanto, é que a operação de uma coluna como esta em até 21 dias de experimento, revelou decréscimos da ordem de 67% no valor de COD, chegando até 75%, em 14 dias de tratamento.

⁷ O detalhe de todos os cálculos realizados encontra-se nos Apêndices IV e V.

As ETAS da Rhodia trabalham com vazões que vão de 1,8 até 11 m³ h⁻¹, sendo que apenas uma delas trata concentrações da ordem de magnitude deste trabalho e, as demais, concentrações que não chegam à metade do que foi estudado, sendo ainda, que não apresentam a presença dos compostos mais leves como o clorofórmio, o tetracloreto de carbono, 1,2-dicloropropano e tricloroetileno, motivos estes que levam a concluir a possibilidade de tratá-las apenas pelo processo redutivo. Além disso, estima-se em média, a substituição anual de 14 colunas contendo cerca de 1 tonelada de carvão, que partem para incineração, gerando um custo anual de R\$ 35.000,00. O custo de uma coluna nova varia de acordo com o sítio, podendo chegar até R\$ 20.000,00. Estima-se que o custo anual de substituição esteja em R\$ 230.000,00 o que representam R\$ 265.000,00 para o funcionamento anual das ETAS.

Levando em consideração a disponibilidade destes dados, pode-se fazer dois tipos de abordagem para estimar os custos da tecnologia:

- 1) Considerando que a instalação das ETAS terá, obrigatoriamente, quatro colunas de ferro em série e, que as concentrações tratadas sejam da mesma ordem de magnitude deste trabalho (cálculo conservador);
- 2) Considerando que a instalação das ETAS variar-se-á o número de colunas tendo como base as concentrações dos compostos a serem tratados numa razão comparativa às concentrações estudadas neste trabalho.

No primeiro caso, duas hipóteses podem ser consideradas. Na pior delas, ou seja, que a tecnologia proposta tem o mesmo tempo de “saturação” e, conseqüentemente, necessidade de troca das colunas contendo ferro (duas colunas por sítio por ano), estima-se que o custo anual de substituição das colunas seja de R\$ 412.000,00 e, portanto, o custo de funcionamento anual das ETAS, uma vez que não mais haverá o custo de incineração destas colunas, visto que o processo é destrutivo. Por outro lado, se uma segunda hipótese for considerada, ou seja, que apenas uma coluna de ferro por sítio por ano fosse trocada, o custo anual de substituição das colunas seja de R\$ 206.000,00 o que gera uma economia anual de R\$ 59.000,00 que, se considerado um tempo de remediação de 20 anos, seria de aproximadamente 1,2 milhões de reais.

No segundo caso, outras três hipóteses podem ser consideradas. Na hipótese 1, a mais conservadora, a substituição de todas as colunas em todos os sítios a cada ano (R\$ 311.270,00); na segunda hipótese, a substituição de 1 a 2 colunas por sítio por ano (R\$ 220.730,00); e na terceira hipótese a substituição de 1 coluna por sítio por ano (R\$ 131.520,00). Portanto, uma economia anual de R\$ 134.500,00 que, se considerado um tempo de remediação de 20 anos, seria de aproximadamente 2,7 milhões de reais.

7 Conclusões e Discussão Geral

A oxidação de poluentes orgânicos por processos fotoquímicos depende de vários fatores, tais como as características do reator UV (volume, comprimento), o tipo de fonte fotônica (lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e alta pressão e sua intensidade), composição da solução (pH, concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, turbidez, absorbância no UV, etc.), concentração dos reagentes oxidantes (H_2O_2 , Fe^{2+}) e a reatividade dos radicais hidroxila com os contaminantes de interesse e com outros solutos presentes na água. Em função disso, cada um dos trabalhos que se conhece da literatura comparam diferentes tipos de tratamento em diferentes tipos de matrizes o que dificulta a extrapolação de sua aplicabilidade para outros tipos de contaminação.

Sistemas comuns de tratamento, tais como o método de “*pump-and-treat*” (bombeamento e tratamento), que removem solventes clorados de matrizes aquosas com bastante eficiência, têm sido largamente empregados até que dados preliminares para outros tratamentos sejam levantados. Por este método a água é bombeada para a superfície e então, os contaminantes são oxidados ou removidos por um sistema de “*air stripping*”, adsorção em carvão ativado, entre outros. Isso evidentemente acontece como fruto de pressões do órgão ambiental e do poder público, que esperam medidas imediatas de remediação. No entanto, o que se tem visto na prática é que essa ferramenta tem se mostrado efetiva apenas para captura de plumas de contaminação e que hoje, o alto custo para operação e manutenção desses processos de “transferência” tem dificultado seu uso quando se fala em grandes quantidades de efluentes ou águas subterrâneas.

Neste trabalho, o uso dos POA (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) mostrou-se eficiente no tratamento da água subterrânea contaminada com compostos organoclorados. Os ensaios oxidativos de destruição mostraram reduções significativas para alguns compostos, especialmente no sistema foto-Fenton na proporção mássica de 1:10 (COD: H_2O_2), que produziu um efeito sinérgico quando comparado ao uso isolado da radiação ultra-violeta (UV). Por outro lado, em função da turbulência do reator que operava em reciclo nos sistemas oxidativos, as perdas por volatilização

foram consideráveis e o sistema redutivo, mais conservador, foi testado, apresentando bons resultados. Neste último, a cinética de degradação observada foi de pseudo primeira ordem em relação ao contaminante e dependente do tempo de residência da amostra na coluna. O ensaio oxidativo com reagente de Fenton, posterior ao tratamento redutivo, mostrou que a concentração do C_2Cl_4 , um dos compostos mais recalcitrantes do sistema, além do CCl_4 , reduziu sua concentração em 1/3 (um terço), quando considerada àquela após o ensaio redutivo.

Com estes dados, conclui-se que o ferro elementar, assim como os POA, é uma ferramenta bastante promissora no tratamento de compostos clorados. Evidentemente, muito se tem a estudar, pois da mesma maneira que os processos oxidativos, têm-se uma série de fatores que poderá influenciar positiva ou negativamente o processo, tais como: o tipo de ferro empregado (diferenças em sua granulometria, área superficial e volume de poro), tempo de contato, produtos de corrosão, longevidade das colunas e/ou barreiras contendo ferro entre outros, de onde se extrai diversas possibilidades para trabalhos futuros.

O que se pode dizer, no entanto, é que o processo redutivo pode apresentar um custo-benefício bastante interessante quando se considera que tecnologias de transferência envolvem uma etapa posterior ao tratamento bastante trabalhosa. A solicitação de CADRI (Certificado de Aprovação para Destinação de Resíduos Industriais) junto ao órgão ambiental, além da busca por empresas capazes de realizar o transporte desses resíduos perigosos dispendem tempo, além de acréscimo de trabalho. Adicionalmente tem-se a escolha de empresas sérias que possuam bons incineradores, de maneira a garantir a destruição do passivo ambiental sem a geração para o ar, de compostos mais tóxicos. Neste ponto, a desalogenação redutiva que destrói os compostos, torna-se atrativa, tanto pela não geração de passivos perigosos como também, pelos ganhos econômicos que pode trazer.

8 Referências Bibliográficas

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) – NBR 13895: Jun/1997 – **Construção de poços de monitoramento e amostragem – Procedimento**
- AGENDA 21 (1992)** Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, Rio de Janeiro-RJ.
- AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. (2002) **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminosilicatos**, *Química Nova*, vol. 25(6B), p. 1145-1154.
- ALEXANDER, M. (1994) **Biodegradation and Bioremediation**, Academic Press Inc., 525 B Street, Suite 1900, San Diego, California, 302p.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. (2004) **Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio**, *Química Nova*, vol. 27 (5), p. 818-824.
- ALOWITZ, M. J.; SCHERER, M. M. (2002) **Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal**, *Environmental Science & Technology*, vol. 36(3), p.299-306.
- AMONETTE, J. E.; WORKMAN, D. J.; KENNEDY, D. W.; FRUCHTER, J. S.; GORBY, Y. A. (2000) **Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Fe(II) Associated with Goethite**, *Environmental Science & Technology*, vol. 34, p. 4606-4613.
- ARSLAN, I.; BALCIOĞLU, I. A. (2001) **Advanced Oxidation of Raw and Biotreated Textile Industry Wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their Sequential Application**, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, p. 53-60.
- BACHMAN, J.; PATTERSON, H. H.; (1999) **Photodecomposition of the Carbamate Pesticide Carbofuran: Kinetics and the Influence of Dissolved Organic Matter**, *Environmental Science & Technology*, vol. 33(6), p. 874-881.

- BALCIOĞLU I. A.; ARSLAN, I. (2001) **Partial Oxidation of Reactive Dyes and Synthetic Textile Dye-Bath by the O_3 and O_3/H_2O_2 Processes**, *Water Science and Technology*, vol. 43 (2), p. 221-228.
- BEMBNOWSKA, A.; PELECH, R.; MILCHERT, E. (2003) **Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons**, *Journal of Colloidal and Interface Science*, vol. 265, p. 276-282.
- BENEFIELD, L. D. ; JUDKINS, J. F.; WEAND, B. L. (1982) **Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment**, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632, p. 365-404.
- Brasil, **Portaria nº 518 de 25 de Março de 2004** – MINISTÉRIO DA SAÚDE - Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, Distrito Federal, 26 de Março de 2004, Seção 1, p. 266-270. (Revoga a Portaria nº1469, de 29 de dezembro de 2000).
- Brasil, **Resolução CONAMA Nº 357 de 17 de Março de 2005** - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação no **Diário Oficial da União**: 18/03/2005. (Revoga a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986).
- BOCK, R. (1979) **A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry**, 1st Edition, International Textbook Company, 450 Edgware Group Road, London W2 1EG, p 198.
- ÇATALKAYA, E. Ç.; BALI, U.; SENGÜL, F. (2003) **Photochemical Degradation and Mineralization of 4-Chlorophenol**, *ESPR – Environmental Science and Pollution Research*, vol 10 (2), p. 113-120.

- CGR – Center for Groundwater Research. **Chemistry of Contaminant Reduction with Zero-Valent Iron Metal**. Disponível em: <<http://cgr.ese.ogi.edu/iron/>>. Acesso em 13 de Julho de 2004.
- CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **O que são áreas contaminadas**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp>. Acesso em 16 de julho de 2004.
- CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Rios e Reservatórios. Informações**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Aqua/rios/informacoes.asp>>. Acesso em 20 de julho de 2004.
- CHRIS** – Chemical Hazard Response Information System. Disponível em: <<http://www.chrismanual.com/findform.htm>>. Acesso em 04 de novembro de 2004.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. (2000) **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, p. 221-275.
- DE, A. K.; CHAUDHURI, B.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. K. (1999) **Estimation of •OH Radical Reaction Rate Constants for Phenol and Chlorinated Phenols Using UV/H₂O₂ Photo-Oxidation**, *Journal of Hazardous Materials*, B64, p. 91-104.
- DE LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. (1999) **Comparative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂**, *Chemosphere*, vol. 39(15), p. 2693-2706.
- DONAIRE, P. P. R. (2001) **Desinfecção de Águas utilizando Radiação Ultravioleta e Fotocatálise Heterogênea**, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas, SP.
- ELSNER, M. (2002) **Reductive Dehalogenation of Chlorinated Hydrocarbons by Surface-Bound Fe(II) – Kinetic and Mechanistic Aspects** – Dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zürich for the degree of Doctor of Natural Sciences, ETH n°14 955, Zürich.

- FABER, K. (1997) **Biotransformations in Organic Chemistry: A textbook**, 3rd edition Springer-Verlag, Mercedesdruck, Berlin, Germany, 402p.
- FARRELL, J.; KASON, M.; MELITAS, N.; LI, T. (2000) **Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene**. *Environmental Science & Technology*, vol. 34(3), p.514-521.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. (2000) **Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas**, *Química Nova*, vol. 23 (4), p. 504-511.
- GHISELLI, G. (2001) **Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados Utilizando Reagente de Fenton**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP.
- GLAZE, W. H.; LAY, Y.; KANG, J. (1995) **Advanced Oxidation Processes. A Kinetic Model for the Oxidation of 1,2-Dibromo-3-chloropropane in Water by the Combination of Hydrogen Peroxide and UV Radiation**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, p. 2314-2323.
- GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R.; CLESCERI, L. S. (1985) **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 16th edition, American Public Health Association, 1015 Fifteenth Street NW, Washington, DC 20005, p. 290-292.
- GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. (1987) **The Chemistry of Water Treatment Process Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation**, *Ozone: Science & Engineering*, v.9, p. 335-352.
- HIGARASHI, M. M. (1999) **Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP.
- HSDB (Hazardous Substances Data Bank), Thomson Micromedex, Last Revision Date: 29th August, 2003.

HSDB (Hazardous Substances Data Bank), **Thomson Micromedex**, Last Revision Date: 05th March, 2003.

HSDB (Hazardous Substances Data Bank), **Thomson Micromedex**, Last Revision Date: 27th March, 2003.

HSDB (Hazardous Substances Data Bank), **Thomson Micromedex**, Last Revision Date: 14th February, 2003.

HSDB (Hazardous Substances Data Bank), **Thomson Micromedex**, Last Revision Date: 11th November, 2002.

IMAMURA, K.; HIRAMATSU, A.; IMADA, M.; SAKIYAMA, T.; TANAKA, A.; YAMADA, Y.; NAKANISHI, K. (2000) **Development of Novel Advanced Oxidation System Using Combined UV/H₂O₂ Technique and Kinetic Analysis for Decomposition of Dye Solutions**, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 33(2), p. 253-261.

RHODIA INTRANET. **Cubatão. Recuperação Ambiental de Cubatão**. Disponível em: <<http://cenesp>> (Acesso em 10/03/2004).

ISO 14001:1996 – International Standardization for Organization – Environmental management systems – Specification with guidance for use – Fornece os requisitos para um sistema de gerenciamento ambiental, a fim de permitir que uma organização possa desenvolver uma política e objetivos, levando em consideração requisitos legislativos e informação sobre impactos ambientais significativos.

ISO 8245:1999 – International Standardization for Organization – *Water Quality*. – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).

KAMEYA, T.; HADA, T.; URANO, K. (1997) **Changes of Adsorption Capacity and Pore Distribution of Biological Activated Carbon on Advanced Water Treatment**, *Water Science & Technology*; vol. 35 (7), p. 155-162.

- LEE, J. D. (1999) **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, 5ª edição, São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda, p. 381.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. BRAUN, A. M. (1993) **Photochemical Processes for Water Treatment**. *Chemical Reviews*, vol. 93 (2), p. 671-698.
- LEGUBE, B.; LANGLAIS, B.; SOHM, B.; DORE, M. (1981) **Identification of Ozonation Products of Aromatic Hydrocarbons Micropollutants: Effect on Chlorination and Biological Filtration**, *Ozone: Science & Engineering*, vol. 3, p. 33-48.
- LEI DE CRIMES AMBIENTAIS nº9.605 de 12 fevereiro de 1998 – **Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente**.
- LOPES, E.R.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. (2005) **Degradação de BTXs Via Processos Oxidativos**, *Química Nova*, vol. 28 (1), p. 61-64.
- MACHADO, K. M. G. (1998) **Biodegradação de Pentaclorofenol por Fungos Basidiomicetos Lignocelulíticos em Solos Contaminados com Resíduos Industriais**, Tese de Doutorado, Instituto de Biociências, UNESP, Rio Claro, SP.
- MAILLARD, C.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. (1992) **Comparative Effects of the TiO₂ - UV, H₂O₂ - UV, H₂O₂ - Fe²⁺ Systems on the Disappearance Rate of Benzamide and 4-Hydroxybenzamide in Water**, *Chemosphere*, vol. 24 (8), p.1085-1094.
- MATHESON, L. J.; TRATNYEK, P. G. (1994) **Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal**, *Environmental Science & Technology*, vol. 28, p.2045-2053.
- MATHEUS, D. R. (1998) **Biorremediação de Solos Contaminados com Compostos Organoclorados e Biodegradação de Hexaclorobenzeno por Basidiomicetos Brasileiros**, Tese de Mestrado, Instituto de Biociências, UNESP, Rio Claro, SP.

- MATHEW, R.; KHAN, S.U. (1996) **Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents**, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 44 (12), p. 3996-4000.
- MESQUITA, A. C. (2004) **Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Recalcitrantes**, Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
- MORAES, S. G. (1999) **Processo Fotocatalítico Combinado com Sistemas Biológicos no Tratamento de Efluente Têxteis**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP.
- NAUTILUS HOMEPAGE – **Ferro: Ocorrência**. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02620.html>>. Acesso em 09 de Abril de 2005).
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. (1996) **TiO₂-Fixed-Bed Reactions for water Decontamination Using Solar Light**, *Solar Energy*, v. 56 (5), p. 471-477.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. (1998) **A Fotocatálise Heterogênea e a sua Aplicação Ambiental**, *Química Nova*, vol. 21 (1), p. 69-72.
- PARRA, S.; OLIVERO, J.; PACHECO, L.; PULGARIN, C. (2003) **Structural Properties and Photoreactivity of Substituted Phenols in TiO₂ suspensions**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 43, p. 293-301.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. (2004) **Degradation of Chlorophenols by Means Advanced Oxidation Processes: A General Review**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 47, p. 219-256.
- RTDF – Remediation Technologies Development Forum. **Permeable Reactive Barriers Action Team**. Disponível em: <<http://www.rtdf.org/public/permbarr/>>. Acesso em 13 de Julho de 2004.

- PHILLIPS, D. H.; GU, B.; WATSON, D. B.; ROH, Y.; LIANG, L.; LEE, S. Y. (2000) **Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics**, *Environmental Science & Technology*, vol. 34, p. 4169-4176.
- PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. (2005) **Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes**, *Química Nova*, vol. 28(1), p. 130-136.
- RAHUMAN, M.; PISTONE, L.; TRIFIRÓ, F.; MIERTUS, S. (2000) **Destruction Technologies for Polychlorinated Biphenyls (PCBs)**, *ICS (International Centre for Science and High Technology) - Unido Publications*, Padriciano 99, 34012 Trieste, Italy.
- RIVM – Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu - (2000) **ANNEXES - Circular target values and intervention values for soil remediation**, Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Version february 4th 2000, 51 p.
- SANTOS, F. F.; REZENDE, M. O. O. (2002) **Influência do Meio Reacional no Comportamento Fotoquímico do Inseticida Paration Etílico**, *Química Nova*, vol. 25 (1), p. 53-58.
- SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; DE LUIS, A. M^a.; VARONA, F. (2003) **UV/H₂O₂ Chemical Oxidation for High Loaded Effluents: a Degradation Kinetic Study of LAS Surfactant Wastwaters**, *Environmental Technology*, vol. 24, p. 903-911.
- SATAPANAJARU, T.; COMFORT, S. D.; SHEA, P. J. (2003) **Enhancing Metolachlor Destruction Rates with Aluminum and Iron Salts during Zerovalent Iron Treatment**, *Journal of Environmental Quality*, vol. 32, p. 1726-1734.
- SATO, C.; HARTENSTEIN, S. D.; MOTES, W. (2001) **Photosonolysis of TCA, TCE, and PCE in Flow-Through Reactor System**, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 127 (7), p.620-629.

- SHEEHAN, D. (1997) **Methods in Biotechnology™: Bioremediation Protocols**, Humana Press Inc., Riverview Drive, Suite 208, Towota, New Jersey, 339p.
- SIEGRIST, R. L.; URYNOWICZ, M. A.; WEST, O. R.; CRIMI, M. L.; LOEW, K. S. (2001) **Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation using Permanganate**, Battelle Press, 505 King Avenue, Columbus, Ohio, 348p.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. (2002) **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição, Porto Alegre: Bookman, p. 620-638.
- SUNDSTROM, D.W.; WEIR, B. A.; KLEI, H.E. (1989) **Destruction of Aromatic Pollutants by UV Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide**, *Environmental Progress*, vol. 8(1), p. 6-11.
- SWEENEY, K. H.; and FISCHER, J. R. (1972) **Reductive degradation of halogenated pesticides**. *U.S. Patent* No. 3640821. Feb. 8, 1972.
- TECNOHIDRO – **Projetos Ambientais**. Disponível em: <<http://www.tecnohidro.com.br/atuacao.htm>>. Acesso em 10 de Abril de 2005.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. (1997) **Destruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogênea**, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas, SP.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. (2002) **Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas, SP.
- TOLEDO, L. C.; SILVA, A. C. B.; AUGUSTI, R.; LAGO, R. M. (2003) **Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds**, *Chemosphere*, vol. 50, p. 1049-1054.

TOMLIN, C. D. S. (1997) **The Pesticide Manual**. 11th edition British Crop Protection Council, 49 Downing Street, Farnham, Surrey GU9 7PH, UK, 1606p.

TORRES, A. (2003) **II Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados**. Livro de Resumos: CC-09. Campinas, 25-27 de Agosto.

Universidade da Água – **Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://www.uniagua.org.br/default.asp?tp=3&pag=qualidade.htm>>. Acesso em 09 de Abril de 2005.

U.S. Environmental Protection Agency (1998) **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**, EPA/625/R-98/004.

U.S. Environmental Protection Agency (1996) **A Citizen's Guide to Chemical Dehalogenation**, EPA/542/F-96/004.

U.S. Environmental Protection Agency (2001) **A Citizen's Guide to Chemical Dehalogenation**, EPA/542/F-01/010.

U.S. Environmental Protection Agency (1992) **Chemical Dehalogenation Treatability Studies Under CERCLA: An Overview**, EPA/540/R-92/013b.

U.S. Environmental Protection Agency (1992) **Guide for Conducting Treatability Studies under CERCLA**, EPA/540/R-92/013a.

U.S. Environmental Protection Agency (1991) **Ground Water Issue: Reductive Dehalogenation of Organic Compounds in Soils and Ground Water**, EPA/540/4-90/054.

U.S. Environmental Protection Agency (1999) **Technical Bulletin: Choosing and Adsorption System for VOC: Carbon, Zeolite, or Polymers?**, *CATC (Clean Air Technology Center)*, EPA-456/F-99-004.

U.S. Environmental Protection Agency (2001) **A Citizen's Guide to Activated Carbon Treatment**, EPA/542/F-01/020.

Zero Valent Iron – **Manufacturing Process**. Disponível em:
<<http://www.zerovalentirom.com>>. Acesso em 09 de abril de 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Tabela IA: Características da Água Subterrânea segundo a Portaria 518 MS –
Potabilidade

Parâmetros	Unidade	Limite de Quantificação	Resultados Analíticos	Valor Máximo Permitido
Padrão Microbiológico de Potabilidade da Água para Consumo Humano				
Coliforme Totais	NMP / 100 mL	ausente	ausente	ausente
Coliforme Fecais	NMP / 100 mL	ausente	ausente	Ausente
Contagem Padrão de Bactérias	UFC / mL	1	< 1	500
Substâncias Inorgânicas que Representam Risco à Saúde				
Antimônio	mg L ⁻¹	0,005	< 0,005	0,005
Arsênio	mg L ⁻¹	0,01	< 0,01	0,01
Bário	mg L ⁻¹	0,05	0,14	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,001	< 0,001	0,005
Cianeto	mg L ⁻¹	0,05	< 0,05	0,07
Chumbo	mg L ⁻¹	0,01	0,05	0,01
Cobre	mg L ⁻¹	0,05	0,06	2
Cromo	mg L ⁻¹	0,01	0,02	0,05
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,1	0,3	1,5
Mercurio	mg L ⁻¹	0,001	< 0,001	0,001
Nitrato (como N)	mg L ⁻¹	0,1	0,2	10
Nitrito (como N)	mg L ⁻¹	0,02	0,04	1
Selênio	mg L ⁻¹	0,01	< 0,01	0,01
Substâncias Orgânicas que Representam Risco à Saúde				
Acrilamida	µg L ⁻¹	25	< 25	0,5
Benzeno	µg L ⁻¹	5	< 5	5
Benzo-a-pireno	µg L ⁻¹	6,3	< 6,3	0,7
Cloreto de Vinila	µg L ⁻¹	5	< 5	5
1,2-Dicloroetano	µg L ⁻¹	5	787	10
1,1-Dicloroetano	µg L ⁻¹	5	< 5	30
Diclorometano	µg L ⁻¹	5	406	20
Estireno	µg L ⁻¹	5	< 5	20
Tetracloroeto de Carbono	µg L ⁻¹	2	39600	2
Tetracloroetano	µg L ⁻¹	5	21295	40
Triclorobenzenos	µg L ⁻¹	10	41	20
Tricloroetano	µg L ⁻¹	5	1102	70
Agrotóxicos que Representam Risco à Saúde				
Alaclor	µg L ⁻¹	20	< 20	20
Aldrin e Dieldrin	µg L ⁻¹	1,5	< 1,5	0,03
Atrazina	µg L ⁻¹	2	< 2	2
Bentazona	µg L ⁻¹	300	< 300	300
Clordano (isômeros)	µg L ⁻¹	1,5	< 1,5	0,2
2,4-D	µg L ⁻¹	30	< 30	30
DDT (isômeros)	µg L ⁻¹	6,3	< 6,3	2
Endossulfan	µg L ⁻¹	20	< 20	20
Endrin	µg L ⁻¹	5	< 5	0,6
Glifosato	µg L ⁻¹	200	< 200	500
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	µg L ⁻¹	1,5	< 1,5	0,03
Hexaclorobenzeno	µg L ⁻¹	1000	2600	1
Lindano (g-BHC)	µg L ⁻¹	2	< 2	2
Metalacloro	µg L ⁻¹	10	< 10	10
Metoxicloro	µg L ⁻¹	20	< 20	20
Molinato	µg L ⁻¹	6	< 6	6

Tabela IA: Características da Água Subterrânea segundo a Portaria 518 MS –
Potabilidade (Continuação)

Parâmetros	Unidade	Limite de Quantificação	Resultados Analíticos	Valor Máximo Permitido
Pendimetalina	$\mu\text{g L}^{-1}$	20	< 20	20
Pentaclorofenol	$\mu\text{g L}^{-1}$	9	< 9	9
Permetrina	$\mu\text{g L}^{-1}$	20	< 20	20
Propanil	$\mu\text{g L}^{-1}$	20	< 20	20
Simazina	$\mu\text{g L}^{-1}$	6,3	< 6,3	2
Trifluralina	$\mu\text{g L}^{-1}$	20	< 20	20
Cianotoxinas				
Microcistinas	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	< 0,5	1
Desinfetantes e Produtos Secundários para Água Potável				
Bromato	mg L^{-1}	0,005	< 0,005	0,025
Clorito	mg L^{-1}	0,1	< 0,1	0,2
Cloro Residual	mg L^{-1}	0,1	0,8	0,2 - 5
Monocloramina	mg L^{-1}	0,1	< 0,1	3
2,4,6-Triclorofenol	mg L^{-1}	0,005	< 0,005	0,2
Trihalometanos Totais	mg L^{-1}	0,02	7,815	0,1
Padrão de Radioatividade para Água Potável				
Radioatividade Alfa Global	Bq / L	0,1	< 0,1	0,1
Radioatividade Beta Global	Bq / L	1	< 1	1,0
Padrão de Aceitação para Consumo Humano				
pH	-	0 - 14	3,5	6,0 - 9,5
Alumínio	mg L^{-1}	0,05	19,1	0,2
Amônia (como NH_3)	mg L^{-1}	0,1	0,9	1,5
Cloreto	mg L^{-1}	1	528	250
Cor Aparente	Hazen	5	242	15
Dureza	mg L^{-1}	5	614	500
Etil Benzeno	mg L^{-1}	0,005	< 0,005	0,2
Ferro	mg L^{-1}	0,05	150	0,3
Manganês	mg L^{-1}	0,05	2,05	0,1
Monoclorobenzeno	mg L^{-1}	0,005	< 0,005	0,12
Odor	-	-	objetável	não objetável
Gosto	-	-	objetável	não objetável
Sódio	mg L^{-1}	0,05	15,3	200
Sólidos Totais Dissolvidos	mg L^{-1}	5	1340	1000
Sulfato	mg L^{-1}	1	229	250
Sulfeto de Hidrogênio	mg L^{-1}	0,05	< 0,05	0,05
Surfactantes	mg L^{-1}	0,1	0,2	0,5
Tolueno	mg L^{-1}	0,005	< 0,005	0,17
Turbidez	UNT	0,1	12	5
Zinco	mg L^{-1}	0,05	1,57	5
Xileno	mg L^{-1}	0,01	< 0,01	0,3

APÊNDICE II

RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE ORGANOCLORADOS NOS ENSAIOS OXIDATIVOS DE DESTRUIÇÃO

Tabela IIA: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio controle

Identificação da amostra	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	CCl_4	C_2HCl_3	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6
T0	155260	11132	18404	421	1281	< 0,5	228	500
T1	62752	8047	5390	80	110	< 0,5	< 0,1	572
T2	35570	6387	2524	27	35	< 0,5	< 0,1	435
T3	25937	5240	1660	17	17	< 0,5	< 0,1	451
T4	21229	4822	1275	13	9	< 0,5	< 0,1	249
T5	13522	3776	614	8	5	< 0,5	< 0,1	90
T6	12449	3551	552	7	5	< 0,5	< 0,1	64
T7	9980	3218	432	7	4	< 0,5	< 0,1	66
T8	6177	2686	293	5	3	< 0,5	< 0,1	60
T9	5012	2052	153	5	3	< 0,5	< 0,1	51

Tabela IIB: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio controle

Contaminantes de Interesse	Cloreto ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Tetracloreto de Carbono	-
Tricloroetileno	86,55
Tetracloroetileno	151,13
Hexacloroetano	3,63
Hexaclorobutadieno	10,04
Tetraclorobenzeno	-
Pentaclorobenzeno	1,55
Hexaclorobenzeno	3,59
TOTAL	256,49

Tabela IIC: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio UV

Identificação da amostra	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	CCl_4	C_2HCl_3	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6
T0	134142	14142	90331	3520	3773	731	860	4650
T1	10032	5549	5326	40	47	154	152	34
T2	10692	3866	1469	60	5	< 0,5	37	26
T3	11339	3652	1053	55	2	< 0,5	24	26
T4	6413	2807	648	27	1	< 0,5	16	38
T5	3996	2916	265	11	0,5	< 0,5	7	17
T6	2102	2154	241	8	< 0,1	< 0,5	8	16
T7	1598	2139	350	5	< 0,1	< 0,5	5	10
T8	137	1887	266	< 0,1	< 0,1	< 0,5	5	3
T9	959	1849	222	< 0,1	< 0,1	< 0,5	4	3

Tabela IID: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio UV

Contaminantes de Interesse	Cloreto ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Tetracloreto de Carbono	-
Tricloroetileno	109,95
Tetracloroetileno	741,80
Hexacloroetano	30,37
Hexaclorobutadieno	29,56
Tetraclorobenzeno	4,61
Pentaclorobenzeno	5,85
Hexaclorobenzeno	33,36
TOTAL	955,51

Tabela IIE: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio UV/H₂O₂ 1:10

Identificação da amostra	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₆	C ₄ Cl ₆	C ₆ H ₂ Cl ₄	C ₆ HCl ₅	C ₆ Cl ₆
T0	134840	14687	84798	1804	1040	406	212	946
T1	39611	2125	2506	1852	767	< 0,5	140	28
T2	17853	1906	1239	380	193	< 0,5	93	24
T3	12389	1345	852	192	80	< 0,5	56	55
T4	8784	1087	612	129	43	< 0,5	30	82
T5	5684	903	396	< 0,1	24	< 0,5	19	57
T6	4118	755	358	< 0,1	10	< 0,5	14	30
T7	2824	730	197	< 0,1	2	< 0,5	7	22
T8	2507	530	217	< 0,1	2	< 0,5	6	17
T9	79	736	206	< 0,1	1	< 0,5	3	17

Tabela IIF: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio UV/H₂O₂ 1:10

Contaminantes de Interesse	Cloreto ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Tetracloreto de Carbono	-
Tricloroetileno	114,19
Tetracloroetileno	696,37
Hexacloroetano	15,56
Hexaclorobutadieno	8,15
Tetraclorobenzeno	2,56
Pentaclorobenzeno	1,44
Hexaclorobenzeno	6,79
TOTAL	842,50

Tabela IIG: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio UV/H₂O₂ 1:100

Identificação da amostra	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₆	C ₄ Cl ₆	C ₆ H ₂ Cl ₄	C ₆ HCl ₅	C ₆ Cl ₆
T0	116959	10797	24342	1242	3569	411	1187	8888
T1	168	88	18	2	2	< 0,5	11	65
T2	1784	227	153	12	2	< 0,5	5	24
T3	1297	258	104	8	1	< 0,5	5	24
T4	1055	249	77	5	0,7	< 0,5	2	17
T5	863	212	78	6	< 0,1	< 0,5	< 0,1	15
T6	755	244	69	4	< 0,1	< 0,5	< 0,1	18
T7	708	258	94	6	< 0,1	< 0,5	< 0,1	29
T8	562	220	60	5	0,7	< 0,5	12	32
T9	622	259	81	6	0,9	< 0,5	3	19

Tabela IIH: Concentração de cloreto esperada pelo balanço mássico no ensaio UV/H₂O₂ 1:100

Contaminantes de Interesse	Cloreto ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Tetracloroeto de Carbono	-
Tricloroetileno	83,95
Tetracloroetileno	199,90
Hexacloroetano	10,72
Hexaclorobutadieno	27,96
Tetraclorobenzeno	2,59
Pentaclorobenzeno	8,07
Hexaclorobenzeno	63,77
TOTAL	394,36

APÊNDICE III

RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE ORGANOCLORADOS NOS ENSAIOS REDUTIVOS DE DEGRADAÇÃO

Tabela IIIA: Concentração dos compostos organoclorados no primeiro ensaio com ferro
elementar realizado a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$

Tempo (horas)	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	CCl_4	C_2HCl_3	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6
0	310888	2278	19632	1123	1163	95	258	999
6	634	474	2206	< 0,1	26	< 0,5	< 0,1	9
12	427	293	1198	< 0,1	21	< 0,5	< 0,1	< 0,1
18	125	208	657	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 0,1
24	68	122	428	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 0,1
30	35	100	370	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 0,1

Tabela IIIB: Concentração dos compostos organoclorados no segundo ensaio com ferro
elementar realizado a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$

Tempo (horas)	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	CHCl_3	CCl_4	$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$
0	91908	277388	2536	40126	1257	537	< 0,5	125	532	1670
6	43755	369	179	2007	< 0,1	142	< 0,5	38	26	670
12	30988	117	112	984	< 0,1	83	< 0,5	34	5	66
18	23769	74	74	582	< 0,1	105	< 0,5	35	7	50
24	13860	15	49	364	< 0,1	97	< 0,5	25	7	11
30	10492	1	34	264	< 0,1	76	< 0,5	25	8	7

Tabela IIIC: Concentração dos compostos organoclorados no terceiro ensaio com ferro
elementar realizado a $5,6 \text{ mL min}^{-1}$

Tempo (horas)	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	CHCl_3	CCl_4	$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$
0	65139	325814	2983	48934	2380	3158	384	650	3161	1453
3	87301	757	1008	12012	< 0,1	1001	108	79	64	202
6	78396	312	696	7253	< 0,1	838	97	83	25	43
9	42882	122	349	3242	< 0,1	420	57	71	23	36

Tabela IIID: Concentração dos compostos organoclorados nos ensaios com ferro elementar com passagem única em diferentes vazões

Vazão	Identificação da Amostra	Compostos Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
		CHCl_3	CCl_4	$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$
100 mL min ⁻¹	T0	135672	464286	4575	47218	2726	1430	173	208	425	131
	1 Vp	97150	144370	1621	18536	459	361	< 0,5	221	626	258
	10 Vp	99240	160839	1709	21722	586	499	< 0,5	7	29	18
	100 Vp	111859	199671	1940	25693	524	834	< 0,5	65	26	16
39 mL min ⁻¹	T0	88188	292462	2339	30216	1230	658	69	87	558	364
	1 Vp	102793	121503	1119	17620	315	180	< 0,5	46	171	96
	10 Vp	158689	60067	2172	22727	90	371	18	6	21	14
	100 Vp	125541	21330	2172	25410	586	1141	< 0,5	102	122	14
10 mL min ⁻¹	T0	49388	233543	2317	52192	1930	3267	355	565	1279	384
	1 Vp	48394	87188	944	18799	239	128	< 0,5	81	93	77
	10 Vp	76519	3095	845	11661	6	172	< 0,5	19	40	11
	100 Vp	86585	23212	1228	15647	8	409	< 0,5	49	13	8
1 mL min ⁻¹	T0	70602	370178	16553	92362	4619	7935	966	1442	4485	126
	1 Vp	104419	17129	1158	21008	54	227	44	240	103	111
	10 Vp	29287	404	282	5148	1	185	14	15	15	10
	100 Vp	33273	51	238	2746	< 0,1	17	3	11	10	8
	89h	37798	9	403	4095	< 0,1	12	8	16	12	10
	113 h	22709	10	153	1666	< 0,1	4	< 0,5	9	12	9
	137 h	23185	7	147	1560	< 0,1	3	< 0,5	9	9	9
	161 h	22642	76	149	1568	< 0,1	< 0,1	< 0,5	8	6	9

Tabela IIIE: Concentração dos compostos organoclorados no ensaio com ferro
elementar realizado a 5 mL min^{-1}

Tempo (horas)	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	CHCl_3	CCl_4	$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$
T0	102714	366147	3987	80110	3086	4714	424	778	3454	73
100 Vp	45125	914	501	3428	< 0,1	53	< 0,5	9	4	5
Oxidada	43168	794	127	1183	< 0,1	33	< 0,5	0,1	4	2

APÊNDICE IV

Avaliação Econômica da Tecnologia Proposta (nº01)

SÍTIOS DA RHODIA	Vazão de Operação (m ³ h ⁻¹)	Custo Coluna (Milhares de reais)	Custo Carvão (Milhares de Reais)	Implementação do Carvão (Milhares de Reais)	Substituição Anual do Carvão (Milhares de Reais)	Incineração (Média de 2 colunas por sítio) (Milhares de Reais)
Sítio nº01	3	6,70	2,34	36,16	18,08	5
Sítio nº02	1,8	6,70	2,34	36,16	18,08	5
Sítio nº03	3,8	6,70	2,34	36,16	18,08	5
Sítio nº04	10	17,04	5,04	88,32	44,16	5
Sítio nº05	6	17,04	5,04	88,32	44,16	5
Sítio nº06	11	17,04	5,04	88,32	44,16	5
Sítio nº07	1,8	17,04	5,04	88,32	44,16	5
			TOTAL	461,76	230,88	35
						265,88

CUSTO ANUAL DAS ETAS COM CARVÃO (já considerado o custo da incineração)

SÍTIOS DA RHODIA	Vazão de Operação (m ³ h ⁻¹)	Custo Coluna (Milhares de Reais)	Custo do Ferro (Milhares de Reais)	Implementação do Ferro (Milhares de Reais)	Substituição de 2 colunas por ano/sítio (Hipótese 1) (Milhares de Reais)	Substituição de 1 coluna por ano/sítio (Hipótese 2) (Milhares de Reais)
Sítio nº01	3	6,70	13,06	79,04	39,52	19,76
Sítio nº02	1,8	6,70	13,06	79,04	39,52	19,76
Sítio nº03	3,8	6,70	13,06	79,04	39,52	19,76
Sítio nº04	10	17,04	19,74	147,10	73,55	36,78
Sítio nº05	6	17,04	19,74	147,10	73,55	36,78
Sítio nº06	11	17,04	19,74	147,10	73,55	36,78
Sítio nº07	1,8	17,04	19,74	147,10	73,55	36,78
			TOTAL	825,54	412,77	206,39

CUSTO ANUAL DAS ETAS COM FERRO

Dados utilizados para cálculo:

Custo Ferro	US\$ 4,05 / lb
Cotação do dólar	R\$ ~2,41
Custo Coluna 800 mm	R\$ 6700
Custo Coluna 1200 mm	R\$ 17040
Custo Carvão Coluna 800	R\$ 2340
Custo Carvão Coluna 1200	R\$ 5040
Custo Incineração	R\$ 2500 / t
Peso Médio das Colunas	1 t
1 lb (libra)	0,454 kg

Obs 1: Para o custo das colunas de ferro, considerou-se uma coluna contendo 340 e 225 litros de ferro, ou seja, a mesma proporcionalidade existentes nas ETAS operando com carvão.

Obs 2: A coluna de 340 litros de ferro foi dimensionada de acordo com os ensaios de passagem única realizados em laboratório.

Obs 3: Ao que tudo indica, o tamanho dessas colunas vai ser bem menor do que isso para a maioria dos sítios uma vez que a amostra em estudo foi coletada do local que contém a maior concentração de todos os compostos em estudo, além da presença dos leves.

Obs 4: Considerou-se a existência de 4 colunas de carvão em cada sítio

Obs 5: Não se considerou os custos dos insumos utilizados para acerto de pH nos tanques de equalização das ETAS.

Obs 6: Considerado que 270 g de ferro ocupam 100 mL.

ECONOMIA ANUAL SE CONSIDERADA A HIPÓTESE Nº02
R\$ 59.000

APÊNDICE V

Avaliação Econômica da Tecnologia Proposta (nº02)

SÍTIOS DA RHODIA	Vazão de Operação (m ³ h ⁻¹)	Nível Concentrações	Volume Coluna (L)	Custo Coluna (Milhares de Reais)	Custo Carvão (Milhares de Reais)	Implementação do Carvão (Milhares de Reais)	Substituição Colunas de Carvão (Milhares de Reais)	Incineração Média 2 colunas por sítio (Milhares de Reais)
Sítio nº01	3	Testada/4	550	6,70	2,34	36,16	18,08	5
Sítio nº02	1,8	Testada/4	550	6,70	2,34	36,16	18,08	5
Sítio nº03	3,8	Testada/4	550	6,70	2,34	36,16	18,08	5
Sítio nº04	10	Testada/2	800	17,04	5,04	88,32	44,16	5
Sítio nº05	6	Testada/2	800	17,04	5,04	88,32	44,16	5
Sítio nº06	5 + 6 (11)	Testada/2	800	17,04	5,04	88,32	44,16	5
Sítio nº07	1,8	Testada/4	800	17,04	5,04	88,32	44,16	5
TOTAL						461,76	230,88	35
CUSTO ANUAL DAS ETAS COM CARVÃO + INCINERAÇÃO								265,88

SÍTIOS DA RHODIA	Vazão de Operação (L min ⁻¹)	Volume de Poro (L)	Volume do Reator (L)	Nível de Concentração	Volume do Reator	Quantidade/Volume das Colunas	Fator de conversão	Custo das Colunas (Milhares de Reais)	Custo do Ferro (Milhares de Reais)	Implementação Ferro (Milhares de Reais)	Substituição do Ferro (Hipótese 1)	Substituição do Ferro (Hipótese 2)	Substituição do Ferro (Hipótese 3)
Sítio nº01	50	390	1000	Testada/4	250	2 / 125 L	2,20	3,05	14,50	17,55	14,50	8,77	8,77
Sítio nº02	30	234	600	Testada/4	150	1 / 150 L	3,67	1,83	8,70	10,53	8,70	10,53	10,53
Sítio nº03	63	494	1267	Testada/4	317	2 / 150 L	1,74	3,86	18,37	22,22	18,37	11,11	11,11
Sítio nº04	167	1300	3333	Testada/2	1667	4 / 400 L	0,48	35,50	96,67	132,17	96,67	66,08	33,04
Sítio nº05	100	780	2000	Testada/2	1000	4 / 250 L	0,80	21,30	58,00	79,30	58,00	39,65	19,83
Sítio nº06	183	1430	3667	Testada/2	1833	4 / 460 L	0,44	39,05	106,33	145,38	106,33	72,69	36,35
Sítio nº07	30	234	600	Testada/4	150	1 / 150 L	5,33	3,20	8,70	11,90	8,70	11,90	11,90
CUSTO ANUAL DAS ETAS COM FERRO									TOTAL	419,04	311,27	220,73	131,52

Dados utilizados para cálculo:

Custo Ferro	US\$ 4,05 / lb
Cotação do dólar	R\$ ~2,41
Custo Coluna 800 mm	R\$ 6700
Custo Coluna 1200 mm	R\$ 17040
Custo Carvão Coluna 800	R\$ 2340
Custo Carvão Coluna 1200	R\$ 5040
Custo Incineração	R\$ 2500 / t
Peso Médio das Colunas	1 t
1 lb (libra)	0,454 kg

Obs 1: Para o custo das colunas de ferro, considerou-se um FATOR de conversão em função do nível de concentração dos sítios
 Obs 2: O tamanho das colunas foi dimensionado de acordo com os ensaios de passagem única realizados em laboratório e da vazão de operação atual das ETAS.
 Obs 3: Considerou-se a existência de 4 colunas de carvão em cada sítio
 Obs 4: Não se considerou os custos dos insumos utilizados para acerto de pH nos tanques de equalização das ETAS
 Obs 5: Considerado que 270 g de ferro ocupam 100 mL

Hipótese 1: Substituição de todas as colunas todos os anos
 Hipótese 2: Substituição de 1 a 2 colunas por sítio
 Hipótese 3: Substituição de 1 coluna por sítio

ECONOMIA ANUAL CONSIDERADA A HIPÓTESE Nº03
R\$ 134.500