



**Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
Laboratório de Química Ambiental**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Tratamento Oxidativo e Redutivo de Efluentes Industriais visando a destruição de
Percloroetileno (PCE) e Metil Isobutil Cetona (MIBK)**

**Ricardo Buono Rizzo
(aluno)**

**Wilson F. Jardim
(orientador)**

Campinas, 31 de maio de 2005

R529t **Rizzo, Ricardo Bueno.**
Tratamento oxidativo e redutivo de efluentes industriais visando a destruição de Percloroetileno (PCE) e Metil Isobutil Cetona (MIBK) / Ricardo Bueno Rizzo. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Wilson Jardim.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Fenton. 2. Tratamento de efluentes industriais.
3. Ferro. I. Jardim, Wilson. II. Instituto de Química.
III. Título.

Dedicatória

A minha mãe Margarida, pela sua humildade e dedicação aos filhos, incentivando ao estudo mesmo nos momentos mais difíceis...

A minha filha Camila, que apesar de distante, está sempre perto de meu coração...

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, pela orientação e confiança depositada para tornar realidade este trabalho.

Ao meu amigo, e chefe, Dr. Daniel Sindicic pela amizade, incentivo e valorização da continuidade dos estudos como fator de sucesso em minha carreira profissional.

A Elaine, esta pessoa realmente especial, que sempre apoiou e incentivou e sem a qual este trabalho não teria acontecido.

A todo o pessoal, funcionários e professores do Instituto de Química da UNICAMP, que me acolheram no retorno aquela Universidade.

A todos os meus colegas do Laboratório Analítico da Clariant, em especial a Michele pela ajuda na revisão do material.

À minha querida irmã Kátia, que através de sua dedicação incansável, sempre me ajudou nos melhores e nos piores momentos de minha vida... E também ao meu cunhado Sérgio (Gaúcho) que sempre fez tudo por mim... os churrascos...etc

A Clariant, por ter me concedido todo o suporte para a realização de mais este passo em minha carreira.

CURRICULUM VITAE

RICARDO BUONO RIZZO

QUALIFICAÇÕES E EXPERIÊNCIAS

Graduado em Química pela UNICAMP, com 14 anos de experiência na empresa Clariant, onde desenvolvo as seguintes competências:

Coordenação de grupos de trabalho com 30 colaboradores entre: químicos e técnicos;

Responsável pelos serviços analíticos para os diversos setores de produção, pesquisa, marketing e assistência técnica aos clientes nas áreas de: tensoativos (detergentes, cosméticos, têxtil e papel), resinas e polímeros, química fina, incineração, entre outros;

Responsável por todo o monitoramento ambiental do complexo Suzano, bem como contatos com órgãos ambientais;

Atuação na área de controle/garantia da qualidade e apoio técnico aos setores produtivos;

Atuação conjunta com os setores de P&D, no desenvolvimento de novos produtos;

Responsável pela realização trabalhos junto a Universidades (USP, UNICAMP, UNESP), através da troca de serviços;

Realização de processos de certificação ISO 9000/14000/BPL;

Responsável pela realização de estudos de monitoramento ocupacional do ambiente de trabalho;

Conhecimentos de micro-informática, incluindo diversos aplicativos em ambiente Windows e facilidades de pesquisas na Internet;

Inglês fluente e conhecimentos de alemão.

HISTÓRICO PROFISSIONAL

Clariant S.A. (antiga Hoechst do Brasil) - Janeiro/90 até o presente.

Cargo atual: Gerente do Laboratório Analítico.

Cargos anteriores: Químico, Supervisor e Chefe de Laboratório.

Estágios a nível superior na UNICAMP (Química Orgânica e Lab. Quartzo).

Estágios a nível técnico nas empresas: White Martins, Açúcar União e Copersucar.

FORMAÇÃO ESCOLAR

- MBA Empresarial – Fundação Dom Cabral – 2004.
- Especialização em Engenharia do Controle da Poluição Ambiental – FSP-USP – 1999.
- Pós-graduação em Química Analítica - Mestrado – IQ – USP – Incompleto.
- Pós-graduação em Administração Industrial com ênfase em qualidade e produtividade - USP - 1995.
- Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas - UNICAMP -1990.

ALGUNS CURSOS, CONGRESSOS E TREINAMENTOS

- Legislação Ambiental – 2001.
- Encontro sobre Aplicações de Processos Oxidativos Avançados – 2001.
- Gerenciando Falar em Público – 2001.
- Industrial Hygiene Workshop (Clariant) – 1998.
- Técnicas de Liderança e Chefia – SESI – DEMPI – 1997.
- Formação de Auditor Interno - F. Vanzolini – 1996.
- Princípios das Boas Práticas Laboratoriais - FCF-USP – 1996.
- Surfactants in Technical Applications - ABQ – 1996.

TRATAMENTO OXIDATIVO E REDUTIVO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS VISANDO A DESTRUIÇÃO DE PERCLOROETILENO (PCE) E METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK)

Autor: Ricardo Buono Rizzo

Orientador: Wilson F. Jardim

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a eliminação dos solventes Percloroetileno (PCE) e Metil Isobutil Cetona (MIBK), em efluentes líquidos de uma planta industrial. A análise pelo período de 4 meses, mostrou valores médios de 17.565 µg/L de PCE e 41.340 µg/L de MIBK. Como tratamento inicial, foi avaliada a eficiência de um POA empregando o reagente de Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}). No teste inicial, com uma solução sintética a 5.000 µg/L, de PCE, foi obtida uma destruição superior a 99% dentro de um período de 6 horas, empregando uma concentração de 1000 mg/L de H_2O_2 a 60% (m/m), sendo que a reação apresentou uma cinética de 1ª ordem ($k = 1,94 \times 10^{-4} s^{-1}$). Para amostras do efluente, foram obtidas eficiências de destruição variáveis com as concentrações iniciais e dosagens aplicadas dos reagentes. Empregando dosagens de H_2O_2 : Fe^{2+} (9000 mg/L: 900 mg/L), para uma amostra contendo 10.546 µg/L de PCE e 6.704 µg/L de MIBK, foram obtidas eficiências de remoção superiores a 99,9%, dentro de períodos de 3 horas de tratamento, com cinéticas variáveis entre 1ª ordem e 2ª ordem. A otimização dos reagentes demonstrou a necessidade de aplicar dosagem correta para obter a destruição total do PCE e MIBK. Com relação ao pH, foi observado que o ajuste para pH 3,0 promoveu um aumento da eficiência da destruição, contra o teste em pH 2,0. Para a maior dosagem de reagentes, observou-se um aumento de 6% na destruição. Paralelamente foi avaliada a eficiência da eliminação do PCE pelo processo de descloração redutiva por Ferro Zero Valente, com remoções de até 89,4%, e a geração do subproduto tricloroetileno. Finalmente, como proposta de trabalho foi estudada a combinação do processo redutivo (Ferro Zero Valente) e oxidativo (Fenton) como uma alternativa para a maximização da eficiência de tratamento e minimização de custos, visto que possibilita a destruição completa tanto do PCE quanto do MIBK dentro do período de 2 horas de tratamento, eliminando ainda a necessidade da adição de ferro.

OXIDATIVE AND REDUCTIVE TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATERS FOR DESTRUCTION OF PERCHLOROETHYLENE (PCE) AND METHYL ISOBUTYL KETONE (MIBK)

Author: Ricardo Buono Rizzo

Adviser: Wilson F. Jardim

ABSTRACT

This work is about the removal of Perchloroethylene (PCE) and Methylisobutyl Ketone (MIBK) in a liquid effluent from an industrial plant. A 4-month analysis has shown average levels of 17,565 mg/L of PCE and 41,340 mg/L of MIBK. Initially, the AOP using Fenton's reagent (H_2O_2 and Fe^{2+}) was evaluated. First, a synthetic solution containing 5,000 mg L^{-1} of PCE was tested and reached elimination greater than 99% within 6 hours of treatment, using a concentration of 1,000 mg/L of H_2O_2 at 60% (w/w). In this test, a 1st order kinetics ($k = 1,94 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) was observed. For wastewater samples, using dosages of $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ (9000 mg $\text{L}^{-1} : \text{mg L}^{-1}$), an elimination destruction above 99,9% was obtained within 3 hours of treatment, for a sample containing 10,546 mg L^{-1} of PCE and 6,704 mg L^{-1} of MIBK. Data showed variations between 1st and 2nd order kinetics. Optimization of reactant dosage showed that it is necessary to apply the right dosage to get total elimination of PCE and MIBK. Regarding pH, it was observed that adjustment to pH 3 always gives better results than pH 2. For the greatest dosage of chemicals, an improvement of 6% in the destruction was observed. Simultaneously, a PCE elimination by reductive dechlorination using Zero Valent Iron with removal efficiencies up to 89.4% and generation of trichloroethylene as a by-product was evaluated. Finally, a combination of Oxidative (Fenton) and Reductive (Zero Valent Iron) processes was proposed as an alternative to improve the treatment efficiency and reduce costs. The application of this treatment made it possible to reach complete removal of both contaminants within 2 hours of treatment, besides allowing the elimination of the iron added.

ÍNDICE

| | |
|--|------|
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | xii |
| LISTA DE TABELAS | xiii |
| LISTA DE FIGURAS..... | xv |
| 1. OBJETIVOS | 1 |
| 2. INTRODUÇÃO | 2 |
| 2.1. A Legislação Ambiental Brasileira | 3 |
| 2.2. O Tetracloroetileno (PCE) | 6 |
| 2.3. A Metil Isobutil Cetona (MIBK)..... | 7 |
| 2.4. Toxicologia dos Efluentes Estudados | 7 |
| 2.4.1. Percloroetileno (PCE)..... | 8 |
| 2.4.2. Metil Isobutil Cetona (MIBK) | 9 |
| 2.5. Tecnologias de Tratamento de Efluentes | 10 |
| 2.5.1. Tratamento Biológico..... | 11 |
| 2.5.2. Processos Oxidativos Avançados..... | 13 |
| 2.5.3. Tratamento Oxidativo Fenton | 20 |
| 2.5.4. Tratamento Redutivo com Ferro Zero Valente | 26 |
| 2.5.5. Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo | 29 |
| 3. MATERIAIS | 30 |
| 3.1. Efluente. | 30 |
| 3.2. Reagentes, materiais e equipamentos | 30 |
| 4. MÉTODOS | 31 |
| 4.1. Amostragem | 31 |
| 4.2. Tratamento Oxidativo Fenton | 32 |
| 4.2.1. Avaliação do Carbono Orgânico Total (TOC) | 34 |
| 4.3. Tratamento Redutivo com Ferro Zero Valente | 34 |
| 4.4. Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo | 34 |
| 4.5. Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO ₄ | 36 |
| 4.6. Análise cromatográfica – GC/MS | 37 |

| | |
|--|----|
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 5.1. Caracterização Inicial dos Efluentes | 42 |
| 5.2. Tratamento Oxidativo Fenton | 44 |
| 5.2.1. Resultados do Ensaio Preliminar – Amostra Sintética | 44 |
| 5.2.2. Cinética do Tratamento Fenton – Teste Preliminar..... | 46 |
| 5.2.3. Avaliação do Processo Oxidativo Fenton..... | 48 |
| 5.2.4. Otimização da dosagem de peróxido..... | 58 |
| 5.2.5. Influência do pH | 60 |
| 5.2.6. Avaliação da Influência sobre o Carbono Orgânico Total | 62 |
| 5.3. Tratamento Redutivo com Ferro Zero Valente..... | 65 |
| 5.3.1. Subprodutos do Tratamento Redutivo. | 67 |
| 5.3.2. Reprodutibilidade do Tratamento Redutivo..... | 67 |
| 5.4. Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo | 68 |
| 5.5. Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO_4 | 70 |
| 5.6. Avaliação dos custos | 72 |
| 6. CONCLUSÕES | 76 |
| 7. TRABALHOS FUTUROS..... | 78 |
| 8. ANEXOS..... | 79 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 81 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists
Ácido H - Ácido 1-Amino-8-Naftol-3,6-Disulfônico [5460-09-3]
AOP – Advanced Oxidation Processes
AOT - Advanced Oxidation Technologies
DCE – 1,2- Dicloroetileno [540-59-0]
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DOT – U.S. Department of Transportation
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
GC – Gas Chromatograph
HS - Headspace
IARC - International Agency for Research on Cancer
MIBK – Methyl Isobutyl Ketone (Metil Isobutil Cetona) [[108-10-1]
MS – Mass Spectrometer
MSHA - Mine Safety and Health Administration
nd – não detectado
OSHA - Occupational Safety & Health Administration
PCB – Policlorobifenilas, Bifenilas policloradas
PCE – Percloroetileno, Tetracloroetileno [127-18-4]
PCP – Pentaclorofenol [87-86-5]
POA - Processos Oxidativos Avançados
SD – Standard Deviation (Desvio Padrão)
STEL - Short Term Exposure Limit (Limite de Exposição de Curta Duração)
TCDD - Tetracloro Dibenzo Dioxina [1746-01-6]
TCE – Tricloroetileno [79-01-6]
TLV - Threshold Limit Value (Valor Limite de Exposição)
TOC - Total Organic Carbon (Carbono Orgânico Total)
TWA – “Time Weighted Average“(Média Ponderada pelo Tempo)
VOC – Volatile Organic Compounds (Compostos Orgânicos Voláteis)
VC – Vinyl Chloride (Cloreto de Vinila) [75-01-4]
VMP - Valores Máximos Permitidos
WWTP – Wastewater Treatment Plant

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| 1. Comparativo de leis da legislação ambiental aplicáveis a efluentes industriais, apresentando os Valores Máximos Permitidos (VMP) | 3 |
| 2. Limites de emissão para compostos clorados (Conama 20 – Artigo 21)..... | 5 |
| 3. Níveis máximos de contaminação para compostos alifáticos halogenados referente à água potável de acordo com a legislação americana | 8 |
| 4. Valores de EC ₅₀ de diversos poluentes empregados em sistemas de tratamento biológico de efluentes | 13 |
| 5. Remoção Global de Solventes – ETE Biológica SABESP Suzano | 13 |
| 6. Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA)..... | 15 |
| 7. Valores de Eo (Potencial de Oxidação-Redução) de Agentes Oxidantes em relação ao oxigênio (O ₂)..... | 17 |
| 8. Poder oxidante de reagentes comuns em tratamentos oxidativo em relação ao Cl ₂ | 18 |
| 9. Constantes de velocidade (k em L mol ⁻¹ s ⁻¹) do radical hidroxila e do ozônio para alguns compostos orgânicos..... | 20 |
| 10. Reagentes | 31 |
| 11. Materiais | 31 |
| 12. Equipamentos..... | 32 |
| 13. Condições de operação para Cromatógrafo a gás Varian Modelo 3400 Cx | 42 |
| 14. Curvas de calibração e quantificação dos íons característicos para os componentes analisados.. | 42 |
| 15. Condições de operação para Amostrador “headspace” Tekmar Modelo 7000/7050..... | 43 |
| 16. Curvas de calibração e quantificação dos íons característicos para os componentes analisados | 44 |
| 17. Resultados Médios para caracterização inicial..... | 45 |
| 18. Resultados obtidos na análise por “headspace”/GC/MS | 46 |
| 19. Proporções dos reagentes H ₂ O ₂ e FeSO ₄ heptahidratado..... | 50 |
| 20. Resultados dos testes de tratamento oxidativo Fenton para 5 diferentes condições | 51 |
| 21. Resultados obtidos na otimização da dosagem de H ₂ O ₂ e FeSO ₄ | 61 |

| | |
|--|----|
| 22. Remoções dos solventes em função do tempo com ajuste de pH | 63 |
| 23. Eliminação de PCE, MIBK e TOC para a condição do Teste 5 | 65 |
| 24. Resultados dos Tratamentos Redutivos com Ferro Zero Valente | 67 |
| 25. Subprodutos gerados durante o Tratamento Redutivo | 69 |
| 26. Resultados obtidos para reprodutibilidade com Tratamento oxidativo | 70 |
| 27. Resultados obtidos com Tratamento Combinado Redutivo/Oxidativo | 71 |
| 28. Resultados obtidos com o Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO ₄ mediante adição de 6.000 mg/L de H ₂ O ₂ | 72 |
| 29. Resultados obtidos com o Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO ₄ mediante adição de 9.000 mg/L de H ₂ O ₂ | 74 |
| 30. Dados Iniciais de custos | 74 |
| 31. Custos do Tratamento Oxidativo Fenton | 74 |
| 32. Custos do Tratamento Combinado Oxidativo e Redutivo | 75 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| 1. Efeito do pH na reação Fenton | 21 |
| 2. Série de reações de oxidação da matéria orgânica pelos radicais hidroxilas..... | 23 |
| 3. Processos de redução com ferro metálico..... | 27 |
| 4. Caminhos hipotéticos de reação para os etilenos clorados e outros intermediários durante a redução por Fe^0 | 28 |
| 5. Amostrador automático ISCO 6712..... | 33 |
| 6. Analisador de TOC Shimadzu TOC-500..... | 36 |
| 7. Fluxograma para o Processo de Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo | 37 |
| 8. Coluna montada para o tratamento combinado..... | 38 |
| 9. Amostrador “headspace” Tekmar (esquerda) e Cromatógrafo GC/MS Varian 3400 cx/Saturn III (direita) | 39 |
| 10. Cromatograma típico evidenciando picos de interesse | 40 |
| 11. Espectros de Massa de MIBK e PCE, comparados com referência da biblioteca NIST.. | 40 |
| 12. Curvas de Calibração Típica para a MIBK | 40 |
| 13. Redução da concentração do PCE em função do tempo | 47 |
| 14. Redução do PCE (%) em função do tempo..... | 48 |
| 15. Variação da concentração de PCE em relação ao tempo (curva em preto: dados experimentais; curva em vermelho: ajuste) | 49 |
| 16. Variação do $\ln [PCE]$ em relação ao tempo (Curva em preto: dados experimentais; curva em vermelho ajuste da curva experimental) | 49 |
| 17. Remoção de PCE com o Tratamento Oxidativo Fenton (Teste 1)..... | 51 |
| 18. Remoção de MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 1) | 52 |
| 19. Remoção de PCE com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 2)..... | 53 |
| 20. Remoção de MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 2) | 53 |
| 21. Remoção de PCE com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 3)..... | 54 |
| 22. Remoção de MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 3) | 54 |
| 23. Remoção de PCE e MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 5) | 55 |
| 24. Variação de PCE para Teste 2 (Condição 1)..... | 56 |
| 25. Variação de PCE para Teste 2 (Condição 2)..... | 57 |

| | |
|--|----|
| 26. Variação de PCE para Teste 2 (Condição 3)..... | 57 |
| 27. Variação de PCE para Teste 2 (Condição 4)..... | 58 |
| 28. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 1) | 58 |
| 29. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 2) | 59 |
| 30. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 3) | 59 |
| 31. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 4) | 60 |
| 32. Remoção do PCE com a otimização da dosagem de H ₂ O ₂ e FeSO ₄ | 61 |
| 33. Remoção do MIBK com a otimização da dosagem de H ₂ O ₂ e FeSO ₄ | 62 |
| 34. Remoção do PCE com ajuste do pH para diversas condições..... | 63 |
| 35. Remoção de MIBK com ajuste do pH para diversas condições | 64 |
| 36. Remoção de PCE para a condição 5 | 65 |
| 37. Remoção de MIBK para a condição 5 | 66 |
| 38. Remoção do Carbono Orgânico Total (TOC) para a condição 5..... | 66 |
| 39. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Redutivo (Teste 1)..... | 67 |
| 40. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Redutivo (Teste 2)..... | 68 |
| 41. Avaliação de reprodutibilidade com Tratamento Redutivo..... | 70 |
| 42. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Combinado | 71 |
| 43. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Combinado com supressão da adição de FeSO ₄ mediante adição de 6.000 mg/L de H ₂ O ₂ | 73 |
| 44. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Combinado com supressão da adição de FeSO ₄ mediante adição de 9.000 mg/L de H ₂ O ₂ | 73 |

1. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho é avaliar e comparar a utilização de tratamentos combinados Redutivos e Oxidativos empregando o Reagente de Fenton e Ferro Zero Valente para a eliminação dos solventes orgânicos Percloroetileno (PCE) e Metil Isobutil Cetona (MIBK), presentes em efluentes líquidos de uma planta industrial. Associados ao objetivo central, outros interesses do estudo são:

- Utilização dos Processos Oxidativos e Redutivos separadamente, visando avaliar a contribuição individual desses processos na diminuição da carga dos contaminantes de interesse;
- Avaliação da viabilidade técnica e econômica do emprego combinado de Processos Oxidativos Avançados e Redutivos no tratamento de efluentes industriais;
- Atender aos parâmetros de emissão de efluentes exigidos pela Legislação Brasileira, viabilizando a continuidade do funcionamento da planta produtiva.

2. INTRODUÇÃO

A Clariant é uma empresa líder mundial em especialidades químicas, contando com mais de 29.000 colaboradores e com uma receita média anual superior a US\$ 6 bilhões. No Brasil, a Clariant atua com as unidades produtivas da Fábrica Suzano, Fábrica Resende, Fábrica Duque de Caxias além de outras filiais. A instalação de diversas outras empresas, como Dystar, Agfa, Cytec, MBP, Ticona Polymers e Air Liquide no “site” Suzano permitiu a constituição de um condomínio multi-empresarial cuja infra-estrutura, incluindo o Tratamento de Efluentes das empresas hóspedes, é fornecida pela Clariant.

No atual conceito de tratamento, todos os efluentes são coletados nas saídas das plantas produtivas por um sistema de canais os quais são denominados “Canais Anti-Ácidos” e então transportados e combinados na Estação de Tratamentos de Efluentes (ETE) da empresa. A ETE é classificada como sendo do tipo “Físico-Químico” e nesta ocorrem as seguintes etapas (Imhoff e Imhoff, 1996):

- Neutralização através do emprego de suspensão de cal hidratada;
- Homogeneização mediante agitação;
- Decantação do lodo químico;
- Remoção do lodo;
- Adensamento do lodo por centrifugação e filtros prensa;
- Envio do lodo para aterro próprio da empresa (Classe I);
- Retenção dos efluentes em 2 tanques de equalização com 2.300 m³ cada, por um período de 12 horas.
- Envio do efluente final para tratamento biológico na ETE da SABESP – Suzano após análise química de parâmetros selecionados tais como pH, fenóis, espuma, etc (CETESB, 1994).

A vazão média do efluente final é de cerca de 150 m³/h o que corresponde a aproximadamente 8% da vazão tratada pela estação de tratamento biológico da SABESP.

Com a evolução da Legislação Ambiental Brasileira e as conseqüentes pressões exercidas sobre as empresas geradoras de efluentes, o processo de tratamento dos efluentes da Clariant passou a se constituir o objeto de diversos estudos para otimização dos tratamentos, tanto para o efluente final (“end-of-pipe”) como para as saídas das plantas produtivas. Esta ênfase se justifica pelo grande número de processos efetuados

pelas diferentes plantas da Clariant que, somadas às demais empresas do condomínio, traz como resultado uma grande complexidade e variabilidade no efluente final.

Um dos principais problemas nas etapas de tratamento de efluentes reside na presença de traços de solventes orgânicos oriundos dos processos industriais conduzidos no condomínio industrial (Karimi *et alii*, 1997, Nogueira *et alii*, 1997, Pereira & Andrade, 1996), como o Tetracloroetileno (PCE) e a Metil Isobutil Cetona (MIBK). Desta forma, a principal proposta do presente estudo é desenvolver tratamentos viáveis para a eliminação destes solventes durante os processos de tratamento de efluentes.

2.1. A Legislação Ambiental Brasileira

Atualmente, existem no Brasil legislações que estabelecem limites para a presença de hidrocarbonetos halogenados em efluentes líquidos, prevalecendo assim a legislação federal - Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986. Como o efluente da empresa é disposto na rede pública coletora de esgotos, devem ser atendidos os parâmetros estabelecidos na Legislação Estadual, Artigo 19A, acrescentado a Lei Nº 997 de 31/05/1976, pelo Decreto Nº 15.425 de 23/07/1980. Trata-se de uma legislação antiga, que não menciona limites específicos para solventes. A Tab. 1 apresenta um quadro comparativo de leis da legislação ambiental com valores máximos permitidos dos parâmetros envolvidos. Apresenta também o Artigo 18 e a legislação CONAMA 20, os quais são aplicados ao efluente final do tratamento biológico a ser descartado no corpo d'água, no caso no Rio Tietê.

A portaria N.º 518 de março de 2004 do Ministério da Saúde referente à Potabilidade da Água define parâmetros de qualidade da água potável para substâncias químicas que apresentam riscos à saúde. Dentre estas, encontra-se o Percloroetileno, para o qual é atribuído um valor máximo permitido de $40 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, no caso da Metil Isobutil Cetona, não há um limite específico definido pela atual legislação brasileira. Em razão da imensa diversidade atual de compostos orgânicos disponíveis e de outros que vão sendo sintetizados, torna-se impossível criar uma legislação que englobe a totalidade destes compostos. Assim, vale salientar que a legislação ambiental federal brasileira (CONAMA), que atualmente se encontra em processo de revisão, acaba por colocar sob a

responsabilidade do gerador a especificação de limites de substâncias em concentrações consideradas prejudiciais e que possam vir a causar problemas de impactos ambientais.

Tabela 1. Comparativo de leis da legislação ambiental aplicável a efluentes industriais, apresentando os Valores Máximos Permitidos (VMP)

| Parâmetro | Unidade | Decreto 8468/76 | | Res |
|-------------------------|---|-----------------|---------|----------------------|
| | | art.18 | art.19A | CONAMA 357 art 34 |
| Amônia | mg L ⁻¹ N | * | * | 20,0 |
| Arsênio | mg L ⁻¹ As | 0,2 | 1,5 | 0,5 |
| Bário | mg L ⁻¹ Ba | 5,0 | * | 5,0 |
| Boro | mg L ⁻¹ B | 5,0 | * | 5,0 |
| Cádmio | mg L ⁻¹ Cd | 0,2 | 1,5 | 0,2 |
| Chumbo | mg L ⁻¹ Pb | 0,5 | 1,5 | 0,5 |
| Cianeto | mg L ⁻¹ CN ⁻¹ | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Cobre | mg L ⁻¹ Cu | 1,0 | 1,5 | 1,0 |
| Cromo Hexavalente | mg L ⁻¹ Cr | 0,1 | 1,5 | * |
| Cromo Total | mg L ⁻¹ Cr | 5,0 | 5,0 | 0,5 |
| DBO 5dias | mg L ⁻¹ O ₂ ou % | 60 ou 80red. | * | * |
| Dicloroetano | mg L ⁻¹ | * | * | 1,0 |
| Estanho | mg L ⁻¹ Sn | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Fenóis | mg L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH | 0,5 | 5,0 | 0,5 |
| Ferro Solúvel (Fe++) | mg L ⁻¹ Fe | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Fluoreto | mg L ⁻¹ F | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Manganês Solúvel (Mn++) | mg L ⁻¹ Mn | 1,0 | * | 1,0 |
| Material Flutuante | | * | * | Ausente |
| Mercúrio | mg L ⁻¹ Hg | 0,01 | 1,5 | 0,01 |

| | | | | |
|--------------------------|-----------------------|-------|--------------|-------|
| Níquel | mg L ⁻¹ Ni | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Óleos e Graxas | mg L ⁻¹ | 100,0 | 150,0 | * |
| Óleos Minerais | mg L ⁻¹ | * | * | 20,0 |
| Óleos Vegetais | mg L ⁻¹ | * | * | 50,0 |
| pH | unidades de pH | 5 a 9 | ≥6,0 e ≤10,0 | 5 a 9 |
| Prata | mg L ⁻¹ Ag | 0,02 | 1,5 | 0,1 |
| Resíduo Sedimentável | mL L ⁻¹ | 1,0 | ≤20,0 | 1,0 |
| Selênio | mg L ⁻¹ Se | 0,02 | 1,5 | 0,3 |
| Sulfato | mg L ⁻¹ | * | 1000 | 1,0 |
| Sulfeto | mg L ⁻¹ S | * | 1,0 | 1,0 |
| Temperatura | °C | < 40 | <40 | < 40 |
| Tetracloroeto de Carbono | mg L ⁻¹ | * | * | 1,0 |
| Tricloroeteno | mg L ⁻¹ | * | * | 1,0 |
| Zinco | mg L ⁻¹ | 5,0 | 5,0 | 5,0 |

Nota: A concentração máxima do conjunto dos elementos grafados sob o índice (3), não deverá exceder a 5 mg L⁻¹

Pode-se assim resumir a legislação referente a solventes na Tab. 2 a qual apresenta os limites de emissão para compostos clorados segundo o Conama 20, Artigo 21.

Tabela 2. Limites de emissão para compostos clorados (Conama 20 – Artigo 21)

| Substância | Concentração máxima permitida (mg L ⁻¹) |
|--|---|
| Clorofórmio | 1,0 |
| Tetracloroeto de carbono | 1,0 |
| Tricloroetileno | 1,0 |
| 1,2-dicloroetano | 0,05 |
| Compostos Organoclorados não listados acima (pesticidas, solventes etc)* | 0,05 |

Nota: (*) O Percloroetileno enquadra-se na classe de Compostos Organoclorados não listados acima (pesticidas, solventes, etc), com um limite máximo de 50 µg/L

2.2. Tetracloroetileno (PCE)

O tetracloroetileno ou percloroetileno é um líquido incolor com odor semelhante ao do éter; densidade $1,623 \text{ g mL}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$; ponto de ebulição $121 \text{ }^\circ\text{C}$; ponto de solidificação $22 \text{ }^\circ\text{C}$, pouco solúvel em água (160 mg L^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e miscível em solventes orgânicos e pressão de vapor de 19 torr à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O tetracloroetileno é um composto poli halogenado amplamente utilizado como solvente industrial e desengraxante, e também aplicado em processos de lavagem a seco em lavanderias. A literatura indica diversos casos de contaminações de águas subterrâneas por este solvente (Karimi *et alii*, 1997). Na mesma classe do tetracloroetileno, estão incluídos o dibromoetileno, o 1,2-dibromoetano, o 1,2-dicloroetano, o clorofórmio, o tetracloroeto de carbono, os etanos halogenados, os etenos halogenados, o dibromocloropropano e os clorofluorocarbonos.

Por questões ambientais, a partir do início de 2002 a empresa em questão passou a empregar como solvente o Percloroetileno em substituição ao 1,2-dicloroetano (1,2-DCA) no processo de nitração do difenil éter o qual representa um intermediário para a manufatura de um determinado herbicida. Esta substituição se justifica pelo fato do Percloroetileno apresentar solubilidade em água aproximadamente cem vezes menor que o solvente substituído e também porque em reações de nitração os solventes clorados alifáticos são em geral mais utilizados devido a sua inércia perante a mistura nitrante.

2.3. Metil Isobutil Cetona (MIBK)

O composto Metil Isobutil Cetona (MIBK) ou 4-metil-2-pentanona é usado como solvente na reação de esterificação de um difenil éter, com função carboxila e um éster 2-monoclorado por catálise de transferência de fase (CTF) (Halpern, 2001). O solvente utilizado anteriormente era o Dimetil Sulfóxido (DMSO) com o qual o processo de esterificação não ocorria através de catálise de transferência de fase (CTF) e cuja reação exigia uma condição mais drástica. A substituição do DMSO pelo MIBK permitiu que a reação de esterificação ocorresse numa condição mais branda. Portanto, do ponto de vista ambiental esta substituição possibilitou a redução dos teores de fenóis nos efluentes devido à menor solubilidade do MIBK em água quando comparada ao DMSO.

2.4. Toxicologia dos Efluentes Estudados

Os haletos de alquila (compostos alifáticos nos quais um halogênio está ligado a um carbono de um grupo alquila) e os compostos alifáticos halogenados (nos quais o halogênio está ligado a um carbono de uma dupla ligação. Apesar dos compostos alifáticos halogenados serem extensivamente utilizados em sínteses orgânicas e alguns deles apresentarem importantes utilidades em processos industriais, muitos são tóxicos e preocupantes quando analisados sob o ponto de vista ambiental. Estes tipos de compostos situam-se entre os produtos químicos perigosos mais freqüentemente encontrados em áreas de disposição inadequadas e efluentes industriais e municipais) são tipos de compostos que apresentam características similares (Klaassen, 1999).

O governo dos Estados Unidos estabeleceu níveis máximos de contaminação (MCLs) para alguns destes compostos referente a água potável e atualmente propõe limites para outros compostos similares. Estes valores encontram-se na Tab. 3.

Tabela 3. Níveis máximos de contaminação para compostos alifáticos halogenados em água potável de acordo com a legislação americana

| Composto | MCL ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------------------------------|------------------------------|
| Total de trialometanos | 100 |
| Tetracloroeto de carbono | 5 |
| Diclorometano | 5 |
| 1,2 dicloroetano | 5 |
| 1,1,1tricloroetano | 200 |
| 1,1,2 tricloroetano | 5 |
| Cloreto de vinila | 2 |
| 1- dicloroetileno | 7 |
| Tricloroetileno | 5 |
| Cis-1,2-dicloroetileno | 70 |
| Trans-1,2-dicloroetileno | 100 |
| Tetracloroetileno (percloroetileno) | 5 |

| | |
|---------------------|------|
| Dibromo etileno | 0,05 |
| Dibromocloropropano | 0,2 |
| 1,2 dicloropropano | 5 |

Fonte: Pontius, 1993

2.4.1. Percloroetileno (PCE)

Estudos demonstraram que os THM (Trihalometanos) apresentam evidência moderada nas correlações com a formação de fetos defeituosos (Klotz & Pyrch, 1999), os quais se apresentaram menores ao esperado para a respectiva idade gestacional, causando problemas na formação do tubo neural, além de provocar abortos espontâneos (Bove, 2002). Contudo, apesar de poucos estudos terem sido conduzidos com relação ao PCE e estes terem demonstrado pouca evidência associativa com relação aos problemas mencionados para os THM, foram relatadas associações entre defeitos cardíacos e estes compostos.

Assim como os etanos halogenados, os etilenos halogenados ou mais especificamente chamados etilenos clorados são de grande importância sob o ponto de vista ambiental, caracterizam-se como solventes voláteis mais densos que a água e com solubilidade variáveis em água (Sawyer *et alii*, 1994).

A exposição ao tetracloroetileno pode causar dor de cabeça, sonolência, torpor, falta de coordenação, irritação dos olhos, nariz e garganta, além de avermelhamento do pescoço e face. Exposições a altas concentrações deste composto podem produzir efeitos narcóticos. Os principais órgãos alvo são o sistema nervoso central, mucosas, olhos e pele. Os rins, fígado e pulmões também são afetados embora em menor proporção. Sintomas da depressão do sistema nervoso central são manifestados em seres humanos após exposições repetidas a 200 ppm por 7 horas/dia. A exposição crônica em concentrações variando de 200 a 1600 ppm causou sonolência, depressão e aumento do tamanho dos rins e fígados de ratos e preás. A literatura demonstra que uma exposição por 4 horas a 4000 ppm do vapor no ar foi letal para ratos (Patnaik, 2002).

A ingestão do tetracloroetileno por sua vez, pode produzir efeitos tóxicos variados, desde náuseas e vômitos à sonolência, tremor e asfixia. Entretanto, a toxicidade oral é baixa, a DL_{50} varia entre 3000 e 9000 mg kg^{-1} em animais de laboratório. O contato do

líquido com a pele pode causar remoção da camada gordurosa e dermatite. A evidência da carcinogenicidade deste composto foi observada em cobaias sujeitas à inalação ou administração oral, com o surgimento de tumores no sangue, fígado e rins em ratos e camundongos. Casos de carcinogênese em humanos ainda não têm sido relatados. Embora se trate de um líquido não combustível e apresente uma reatividade em temperatura ambiente muito baixa, pode explodir ou produzir fagulhas no caso de um impacto forte ao ser misturado com metais alcalinos e metais terrosos alcalinos em pó (Merck, 2002).

De acordo com a IARC (International Agency for Research on Cancer), o Tetracloretileno enquadra-se no Grupo 2A, classificado como “Provavelmente Carcinogênico para Seres Humanos”. Com relação à exposição ocupacional, o PCE apresenta como Limites de Tolerância: TLV-TWA 50 ppm (aprox. 325mg m⁻³) (ACGIH), 100 ppm (MSHA e OSHA); TLV-STEL 200 ppm (ACGIH).

2.4.2. Metil Isobutil Cetona (MIBK)

O solvente MIBK é um líquido altamente inflamável, perigoso e irritante. Está listado como prejudicial ao meio ambiente além de ser tóxico e possível causador de efeitos adversos de longa duração ao ambiente aquático. Apresenta evidência carcinogênica limitada, embora do ponto de vista aos danos à saúde o MIBK apresente efeitos tóxicos aos embriões e fetos (fetotóxicos), além de provocar anomalias ao desenvolvimento relacionado ao sistema muscular-esquelético. O solvente orgânico MIBK apresenta-se como um solvente biodegradável, provavelmente não causando impactos em termos de tratamento biológico, exceto aqueles relacionados ao aumento da carga orgânica.

O MIBK apresenta um valor limite de exposição (TLV) de 50 mg/m³, STEL de 75 ppm (OSHA e ACGIH). O material é classificado como inflamável (DOT), venenoso pela rota intraperitoneal, moderadamente tóxico por ingestão, levemente tóxico por inalação e muito irritante para a pele, olhos e membranas mucosas. Constitui-se em um irritante sistêmico por inalação e narcótico em altas concentrações. É um líquido inflamável quando exposto ao calor, chama ou agentes oxidantes. Entra em ignição quando em contato com t-butil peróxido de potássio e é moderadamente explosivo na forma de vapor quando exposto ao calor ou chama. Pode formar peróxidos explosivos quando exposto ao

ar e reagir vigorosamente com materiais redutores. Para extinguir o fogo, deve ser utilizada espuma, CO₂ ou pó químico. O MIBK é incompatível com ar e t-butóxido de potássio (Lewis, 1990).

2.5. Tecnologias de Tratamento de Efluentes

As conseqüências de práticas inadequadas na disposição de resíduos no passado resultaram na contaminação de diversos ambientes em todo o planeta. Devido ao crescente perigo à saúde humana e riscos ecológicos associados aos contaminantes ambientais nas últimas duas décadas, os requisitos legais ambientais tornaram-se mais restritivos. Nota-se também uma maior conscientização da sociedade, bem como uma crescente demanda para a descontaminação das águas, impulsionando o desenvolvimento de novas tecnologias de purificação. Na prática, a aplicação dos métodos de tratamento deve considerar a natureza e as propriedades físico-química das águas ou efluentes a serem tratados.

Em princípio, todos os métodos conhecidos em sínteses químicas podem ser aplicados para reduzir a carga de poluição nos efluentes, desde que adaptados para os casos específicos. Quando se trata de reações químicas estas incluem, além dos mecanismos para que as reações envolvidas ocorram, todos os procedimentos preliminares conhecidos para iniciar estas reações. Estes processos são caracterizados por técnicas de separação (segmentação), transição (destilação) e transferência (adsorção) de fases, além da separação molecular - ultrafiltração e osmose reversa (Freire *et alii*, 2000). As substâncias não são eliminadas, mas apenas transferidas entre as fases com o objetivo de concentrar os componentes numa única fase facilitando assim a sua disposição final.

No caso de tecnologias de separação, as correntes resultantes (que não podem ser reutilizadas nos processos) devem ser adicionalmente tratadas e os resíduos dispostos em aterros ou incinerados. Com relação aos custos dos métodos de separação, caso algum dos fluxos possua um valor significativo, o mesmo deve ter a sua reutilização avaliada.

2.5.1. Tratamento Biológico

O tratamento biológico é o mais comumente utilizado para a eliminação de contaminantes orgânicos em efluentes. Este tipo de tratamento que se baseia no sistema convencional de lodos ativados consiste basicamente na digestão ou oxidação bioquímica dos compostos orgânicos solúveis presentes no efluente por microorganismos tais como bactérias, fungos, protozoários e outros (Imhoff e Imhoff, 1996; Grady e Lin, 1980). Estes microorganismos formam um emaranhado que compõem o lodo o qual se apresenta na forma de flocos. Em princípio, os compostos orgânicos podem ser oxidados completamente a dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). O excedente do lodo biológico gerado pelo processo deverá ser removido do sistema e submetido a um processo de estabilização para posterior destinação final.

Como a eficiência do processo está relacionada à biodegradabilidade que, por sua vez define o grau de eliminação dos contaminantes, o emprego de tratamentos biológicos requer a realização prévia de ensaios de tratabilidade cujo objetivo é determinar a biodegradabilidade dos contaminantes presentes, como também auxiliar na determinação de parâmetros cinéticos que serão utilizados no dimensionamento do tratamento.

Efetuar uma proposição teórica acerca do grau de eliminação em um sistema biológico é extremamente vago. Contudo, com base na experiência e literatura tem-se algumas tendências óbvias como o fato que moléculas menores geralmente se degradam mais facilmente que as moléculas maiores, como exemplos: compostos alifáticos (parafinas, álcoois, etc.) são facilmente degradados; estruturas complexas principalmente em combinação com heteroátomos (cíclicas, éteres, alifáticos clorados) apresentam degradação mais difícil; em geral, aromáticos simples (anilina, fenol, naftalina) são facilmente degradados em contraste com estruturas funcionais complexas contendo $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{X}$, etc. (Sawyer *et alii*, 1994).

O tratamento biológico de esgotos por lodos ativados utilizado pela estação de tratamento de efluentes da SABESP consiste em submeter a matéria orgânica presente nos esgotos à uma comunidade de microorganismos os quais são "cultivados" nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) para que promovam sua depuração (limpeza). Segundo a SABESP, o líquido devolvido ao rio tem cerca de 95 % de remoção de sua carga poluidora. Esses microorganismos utilizados no tratamento são conhecidos como

decompositores, e são os mesmos encontrados na natureza. Entretanto, nas estações de tratamento de esgotos a quantidade destes microorganismos é muito maior em função das condições favoráveis para seu desenvolvimento como, por exemplo, a abundância de alimentos (matéria orgânica).

Embora não existam muitos estudos abordando o impacto de solventes na eficiência do processo da ETE, o trabalho realizado por Pereira *et alii* (1996), direciona a atenção para diversos solventes, dentre os quais: benzeno, tolueno, xileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tetracloroetileno, tricloroetileno e 1,2-dicloroetano.

Com relação aos efeitos sobre o tratamento biológico, Volskay & Grady (1988) relaciona a inibição da atividade bacteriana causada pela presença de poluentes organoclorados tóxicos.

Na Tab. 4, estão relacionados os valores de EC_{50} demonstrando o impacto de diversos poluentes aos microorganismos empregados em sistemas de tratamento biológico de efluentes, ou seja, a concentração de poluentes que ocasiona uma redução de 50% da taxa de respiração em sistemas de tratamento de esgotos.

Tabela 4. Valores de EC_{50} de diversos poluentes empregados em sistemas de tratamento biológico de efluentes

| Substância | EC_{50} (mg L ⁻¹) |
|-------------------------|---------------------------------|
| Tetracloreto de carbono | 240 |
| Clorofórmio | 500 |
| Tetracloroetileno (PCE) | 170 |
| Tricloroetileno | 260 |
| 1,2-dicloroetano | > 1000 |

Fonte: Volskay & Grady, 1988

Concomitantemente, o tetracloroetileno apresenta a maior toxicidade dentre os solventes estudados (conforme Tab. 4) e assim oferece maior risco ao consórcio microbiano. Todavia, ao considerarmos os efeitos de remoção global no sistema incluindo os processos de decantação e aeração, observa-se que o tetracloroetileno apresenta boa remoção conforme os números mostrados na Tab. 5.

Tabela 5. Remoção Global de Solventes – ETE Biológica SABESP Suzano

| Substância | Remoção observada (%) |
|--------------------------|------------------------------|
| Benzeno | 99,3 |
| Tolueno | 93,6 |
| Xileno | 92,4 |
| Tetracloroeto de carbono | 73,3 |
| Clorofórmio | 85,7 |
| Tetracloroetileno | 94,3 |
| Tricloroetileno | 74,7 |
| 1,2-dicloroetano | 28,0 |

Fonte: Pereira *et alii*, 1996

Outro aspecto a ser considerado reside na presença de traços de solventes tóxicos nos lodos das ETE. Este fato pode ser um agravante para as diversas alternativas de reutilização dos lodos e estudos têm sido conduzidos para a avaliação do impacto destas concentrações de solventes, inclusive com relação a sua reutilização na agricultura.

2.5.2. Processos Oxidativos Avançados

A combinação de diferentes métodos de tratamento pode representar a solução para efluentes complexos, de forma que diversos processos oxidativos podem ser empregados para a eliminação ou modificação de contaminantes orgânicos em efluentes.

O conceito de Processo Oxidativo Avançado (POA) foi estabelecido por Glaze *et alii* (1987), e envolve em geral a geração e uso de espécies oxidantes transientes poderosas apesar de relativamente não seletivas tal como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

Os POA têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais contaminadas com substâncias altamente tóxicas e persistentes, tais como os organoclorados e derivados de petróleo. A grande vantagem destes processos reside no fato de se constituírem num tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como ocorre na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica (Wahl *et*

alii, 1998). Neste caso o contaminante é degradado através de uma série de reações químicas que, quando conduzidas completamente, apresentam como únicos produtos finais água, dióxido de carbono e ácidos minerais de espécies de cloro, nitrogênio e enxofre presentes através do processo chamado de “mineralização” (Domènech *et alii*, 2001).

Diversos sistemas podem ser classificados como Processos Oxidativos Avançados (Huang *et alii*, 1993), sendo que a maioria utiliza uma combinação de oxidantes fortes como O_3 e H_2O_2 , catalisadores como íons metálicos de transição ou fotocatalisadores e irradiação como ultravioleta - UV, ultra-som ou feixe de elétrons (“Electron Beam”). O uso de ozônio para a descontaminação de água potável assim como água residual é provavelmente um dos mais explorados. A geração de $\cdot OH$ no sistema O_3/UV é o resultado da decomposição de H_2O_2 gerado durante a fotólise do O_3 levando a uma série de reações resultando na destruição de diferentes classes de compostos orgânicos. Além disto, a destruição de vírus e bactérias também é possível pela aplicação deste método. O uso de ozônio na descontaminação de águas foi recentemente revisado por Masten & Davis (1994).

Os POA são especialmente úteis para as etapas de pré-tratamento em um processo de tratamento biológico ou em um processo de pós-tratamento a fim de se efetuar um polimento das águas antes da descarga nos corpos receptores. Pode-se distinguir quatro tipos de efluentes contaminados podem ser beneficiados com o emprego de processos integrados de tratamento oxidativo e biológico: compostos recalcitrantes, efluentes biodegradáveis com a presença de pequenas quantidades de compostos recalcitrantes, compostos inibidores do tratamento biológico e aqueles com a presença de produtos intermediários indesejáveis. A aplicação de pré-tratamento oxidativo empregando geradores de radicais hidroxila permite a destruição de compostos inibidores que podem limitar o tratamento biológico e, ainda que não leve a mineralização completa, gerar compostos mais facilmente tratáveis biologicamente (Scott & Ollis, 1995).

Com relação aos métodos convencionais, podem ser destacadas algumas vantagens das tecnologias de POA:

- Não somente transferem o contaminante de fase como ocorre no arraste com ar ou no tratamento com carvão ativado, sem que se transformem quimicamente;
- Geralmente se obtém a mineralização completa (destruição) do contaminante o que difere das tecnologias convencionais que não empregam espécies fortemente oxidantes e conseqüentemente não atingem a completa oxidação da matéria orgânica;
- Geralmente não gera lodos os quais requerem um processo adicional de tratamento e/ou disposição com conseqüente elevação de custos;
- São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, especialmente tratamentos biológicos;
- Podem ser utilizados no tratamento de contaminantes com concentrações muito baixas até ao nível de ppb;
- Não são formados subprodutos de reação ou se formam em baixas concentrações;
- São ideais para reduzir a concentração de compostos formados como subprodutos de pré-tratamentos alternativos como a desinfecção;
- Geralmente otimizam as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos como, por exemplo, a incineração;
- Permitem transformar contaminantes refratários (Manahan, 2000), em produtos facilmente tratáveis através de métodos mais econômicos como tratamento biológico;
- Eliminam efeitos sobre a saúde provenientes de desinfetantes e oxidantes residuais como o cloro;

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem irradiação ultravioleta, conforme mostrado na Tab. 6.

Tabela 6. Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA)

| Processos Oxidativos Avançados | |
|--|---|
| Não Fotoquímicos | Fotoquímicos |
| - Ozonização em meio alcalino (O ₃ /OH ⁻) | - Oxidação em água sub e supercrítica |
| - Ozonização com peróxido de hidrogênio (O ₃ /H ₂ O ₂) | - Processos fotoquímicos |
| - Processos Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂) e correlatos | - Fotólise da água em ultravioleta de vácuo (UVV) |
| - Oxidação eletroquímica | - UV/ peróxido de hidrogênio |
| - Radiólise e tratamento com feixes de elétrons | - UV/O ₃ |
| - Plasma não térmico | - Foto-Fenton e correlatos |
| - Descarga Eletrohidráulica - Ultrassom | - Fotocatálise heterogênea |

Fonte: Domènech *et alii*, 2001

O poder de oxidação de um composto oxidante está relacionando ao seu potencial de oxidação-redução (E°), quanto maior o E° maior o poder de oxidação. A Tabela 7 apresenta o valor de E° para uma série de oxidantes.

Tabela 7. Valores de E° (Potencial de Oxidação-Redução) de Agentes Oxidantes em relação ao oxigênio (O₂)

| Reação Redox | E° (NHE) V, 25 °C |
|---|-------------------|
| $F_2 + 2e = 2F^-$ | 2,87 |
| $\bullet OH + H^+ + e = H_2O$ | 2,33 |
| $O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$ | 2,07 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e = H_3O_2^+$ | 1,76 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$ | 1,68 |
| $HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2O$ | 1,57 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,49 |
| $HOCl + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$ | 1,49 |

| | |
|---|------|
| $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$ | 1,36 |
| $\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ | 1,33 |
| $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ | 1,24 |
| $\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{e} = \text{ClO}_2^-$ | 1,15 |
| $\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$ | 1,07 |
| $\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ | 0,99 |
| $\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} = \text{ClO}_2^-$ | 0,95 |
| $\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ | 0,90 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,87 |
| $\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$ | 0,78 |
| $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$ | 0,70 |
| $\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$ | 0,54 |
| $\text{I}_3 + 3\text{e} = 3\text{I}^-$ | 0,53 |
| $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$ | 0,49 |

Fonte: Huang *et alii*, 1993

Baseando-se na Tab. 8, podemos comparar o poder oxidante de reagentes comumente usados em tratamentos oxidativos relativamente ao cloro.

Tabela 8. Poder oxidante de reagentes comuns em tratamentos oxidativos, em relação ao Cl_2

| Reagentes | Poder oxidante em relação ao Cl_2 |
|-----------------------------|--|
| Flúor | 2,23 |
| Radical Hidroxila | 2,06 |
| Oxigênio Atômico (singlete) | 1,78 |
| Peróxido de Hidrogênio | 1,31 |
| Radical Peridroxila | 1,25 |
| Permanganato | 1,24 |
| Ácido Hipobromoso | 1,17 |

| | |
|-------------------|------|
| Dióxido de Cloro | 1,15 |
| Ácido Hipocloroso | 1,10 |
| Ácido Hipoiódoso | 1,07 |
| Cloro | 1,00 |
| Bromo | 0,80 |
| Iodo | 0,54 |

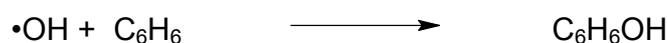
Fonte: Bigda, 1995

Conforme mostrado na Tab. 8, o radical hidroxila é um dos radicais livres mais reativos e com alto poder oxidante em relação ao Cl₂ (Buettner, 1985).



Segundo Spinks & Woods (1990), em condições ácidas o radical hidroxila terá um maior potencial de oxidação. Em solução alcalina a pH = 11, o radical hidroxila e o H₂O₂ reagem para formar um óxido e um íon peróxido. A reação de OH• com compostos orgânicos pode ser classificada em três mecanismos: adição de radical hidroxila, abstração de hidrogênio e transferência de elétron.

Compostos orgânicos contendo sistemas aromáticos ou ligações múltiplas carbono-carbono sofrem reação adicional com •OH, em função da nuvem rica em elétrons π do anel aromático. Por exemplo:



A abstração do hidrogênio é a reação usual com compostos orgânicos insaturados:



A transferência de elétrons é geralmente encontrada em reações entre o radical hidroxila e íons inorgânicos. Por exemplo:



Esta última é a reação importante para a formação do reagente de Fenton, pois como o $\bullet\text{OH}$ tem uma reatividade alta e indiscriminada, o mesmo pode reagir com quase todos os tipos de compostos orgânicos como etilênicos, lipídicos, aromáticos e alifáticos, além de inorgânicos como cátions e ânions. O processo de adição de $\bullet\text{OH}$ ao benzeno, que é muito rápida, gera o radical ciclohexadienil com um elétron não emparelhado. O radical dienil, por sua vez, desproporciona-se em uma mistura de produtos complexos incluindo fenol, ciclohexadienos, hidrociclohexadienos, bifenila, e bifenóis hidroxilados. Caso o anel aromático seja aberto, a oxidação pelo $\bullet\text{OH}$ pode resultar em produtos finais como CO_2 e H_2O , através de uma série de reações (Yoon *et alii*, 2001; Han *et alii*, 2003; Sedlak & Andre, 1991a). A reação envolve tanto a adição hidroxila quanto à abstração do hidrogênio para a mineralização do benzeno.



Na Tab. 9 são apresentadas algumas constantes de velocidades de reação do radical hidroxila, as quais podem ser comparadas com aquelas obtidas para o ozônio.

Tabela 9. Constantes de velocidade (k em $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) do radical hidroxila e do ozônio para alguns compostos orgânicos

| Composto | $\bullet\text{OH}$ | O_3 |
|-------------------|--------------------|------------------|
| Alquenos clorados | $10^9 - 10^{11}$ | $10^{-1} - 10^3$ |
| Fenóis | $10^9 - 10^{10}$ | 10^3 |
| Aromáticos | $10^8 - 10^{10}$ | $1 - 10^2$ |
| Cetonas | $10^9 - 10^{10}$ | 1 |
| Álcoois | $10^8 - 10^9$ | $10^{-2} - 1$ |
| Alcanos | $10^6 - 10^9$ | 10^{-2} |

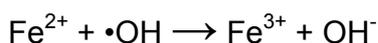
Fonte: The AOT Handbook, 1996

2.5.3. Tratamento Oxidativo Fenton

O radical hidroxila pode ser eficientemente gerado a partir da decomposição do H_2O_2 e uso de catalisadores como íons metálicos de transição sem a utilização de irradiação ultra-violeta. O metal mais comumente utilizado para esta reação tem sido o ferro, resultando em radicais hidroxilas e íons hidróxidos altamente reativos. A reatividade deste sistema foi primeiramente observada por Fenton em 1894, porém este reagente não foi vastamente aceito em química orgânica devido à propriedade de oxidação não seletiva dos radicais hidroxilas. Os ensaios de Fenton no final do século XIX demonstraram que soluções de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos eram capazes de oxidar os ácidos tartárico e málico e outros compostos orgânicos. Em 1934, Haber & Weiss sugeriram a formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) a partir da oxidação do Fe^{2+} .



Conforme exposto no item 2.5.2, os POA tem potencialidade para destruir contaminantes, visto que são muito efetivo para a geração de radicais $\bullet\text{OH}$. Todavia, no caso do reagente de Fenton, um excesso de ferro pode prejudicar o desenvolvimento da reação, visto que promove a conversão do radical hidroxila ao seu íon mediante a formação de Fe^{3+} (Domènech *et alii*, 2001).



De acordo com a Fig. 1 maior eficiência do reagente Fenton para a destruição de fenol foi observada entre o pH 3 e 6. A queda da eficiência a $\text{pH} > 6$ é atribuída à transição da forma do ferro de íon ferroso hidratado para espécies férricas coloidais. Nesta última forma, o ferro catalisa a decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio, sem a formação de radicais hidroxilas. Nessas condições de pH gera-se Fe^{3+} particulado, sendo freqüente a realização de etapas de alcalinização das águas ao final do processo com adição simultânea de um floculante para eliminar o ferro remanescente. Alguns estudos

recentes usando agentes de sequestramento (ex. NTA e ácido gálico) permitem estender a faixa útil de pH para 8 – 9, mas até o momento sem aplicações comerciais.

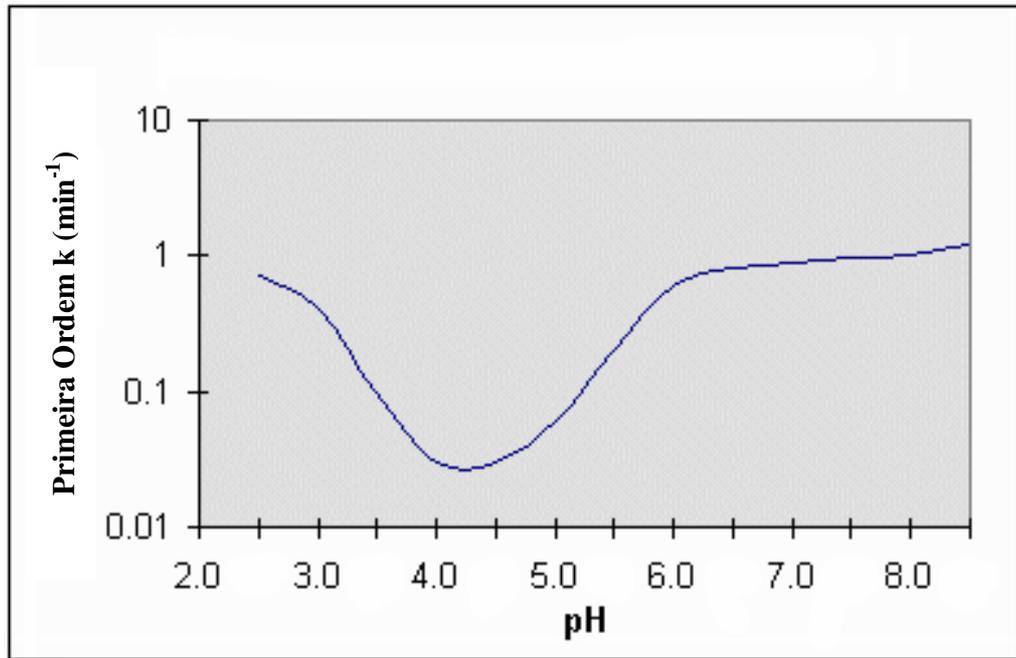
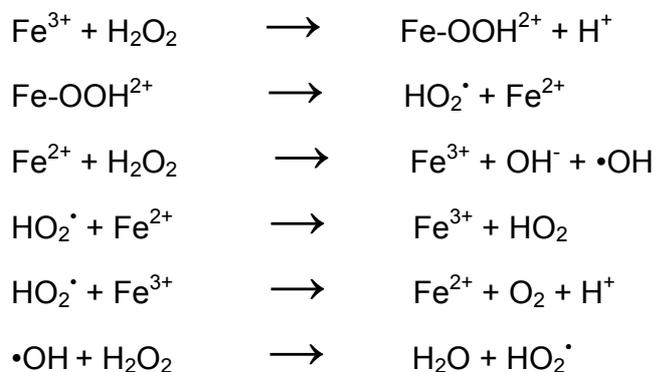


Figura 1: Efeito do pH na reação de Fenton (US Peroxide, 2004)

A pH < 3, a queda da eficiência observada não é tão acentuada, visto que o pH é uma função logarítmica e é, geralmente de interesse somente com aplicações envolvendo altas taxas de reação. Nesta condição a reação é autocatalítica, já que o Fe³⁺ decompõe o H₂O₂ em O₂ e H₂O, regenerando o Fe²⁺ através de um mecanismo em cadeia, como observado nas reações abaixo:



Visto que o ciclo catalítico se inicia rapidamente se H_2O_2 e material orgânico estão presentes em abundância, a regeneração do ferro em Fe^{2+} torna indiferente o uso de sais de Fe^{2+} ou Fe^{3+} para a maioria das aplicações. Contudo, se baixas doses do reagente de Fenton são empregadas (ex. < 10 a $25 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) alguns testes demonstraram que o uso de íon ferroso proporciona melhores resultados. Também é indiferente o uso de sais de cloreto ou sulfato do ferro empregado, apesar do cloreto poder apresentar maiores taxas de reação. É possível reciclar o ferro posteriormente à reação. Isto pode ser feito aumentando o pH e separando os flocos de ferro e re-acidificando o lodo de ferro.

A aplicação do reagente Fenton como oxidante de compostos orgânicos tóxicos passou a chamar a atenção somente a partir da década de 60. O tratamento empregando o reagente de Fenton constitui-se em um Processo Oxidativo Avançado (Glaze, 1987).

Dentre as vantagens do reagente de Fenton podemos destacar:

- (1) Não é esperada a formação de compostos orgânicos clorados durante os processos de oxidação como na cloração;
- (2) Tanto os compostos de Ferro quanto o H_2O_2 apresentam custos comerciais razoáveis e baixa toxicidade;
- (3) Não existem limitações de transferência de massa devido a sua natureza de catálise homogênea;
- (4) A reação não envolve luz como catalisador, de modo que o projeto do reator é muito mais simples do que aqueles que empregam sistemas de radiação UV.

Em contraposição, o tratamento empregando o Reagente de Fenton requer a adição contínua e estequiométrica de Fe^{2+} e H_2O_2 e necessita de altas concentrações de Fe.

Em função das vantagens, o processo Fenton tem apresentado resultado efetivo para degradar compostos clorados alifáticos e aromáticos, PCB, nitroaromáticos, corantes e pigmentos, clorobenzenos, fenóis, fenóis clorados, dioxinas e furanos e aldeídos. São muito poucos os compostos que não podem ser atacados por este reativo, entre eles estão a acetona, o ácido acético, o ácido oxálico, as parafinas e alguns compostos organoclorados (Bigda, 1995). O processo Fenton pode decompor solventes utilizados para limpeza a seco e descolorir águas residuais com diferentes tipos de corantes e outros resíduos industriais, reduzindo seu DQO (Lin & Lo, 1997). Também tem se utilizado o

reagente Fenton na redução de DQO de águas municipais e subterrâneas e no tratamento de lixiviados. Ainda, o reagente de Fenton tem sido amplamente aplicado no tratamento de efluentes visando à eliminação de compostos orgânicos.

Devido à natureza indiscriminada das reações pelas quais os radicais hidroxilas oxidam a matéria orgânica, é importante conhecer o perfil das reações pelas quais os radicais hidroxila oxidam a matéria orgânica através de testes laboratoriais. Um exemplo de uma aplicação típica através de uma série de reações é mostrado na Fig.2.

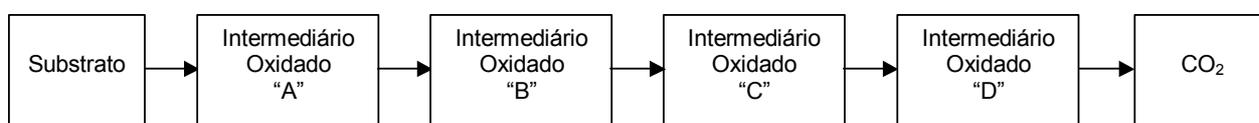


Figura 2. Série de reações de oxidação da matéria orgânica pelos radicais hidroxilas

Cada transformação nesta série tem sua própria taxa de reação, como exemplo ilustrativo podemos mencionar o caso de fenólicos, onde pode ocorrer a formação de intermediários indesejáveis (quinonas), requerendo assim a adição de quantidade suficiente de H_2O_2 para conduzir a reação além deste ponto. Isto ocorre freqüentemente quando se realiza pré-tratamento de efluentes orgânicos complexos para a redução da toxicidade. Quando a dose de H_2O_2 é aumentada, uma redução na DQO poderá ocorrer com uma pequena ou nenhuma mudança na toxicidade até que seja atingido um valor limite mediante a adição adicional de H_2O_2 , a partir da qual resulta em uma rápida redução da toxicidade do efluente (US Peroxide, 2004).

Desde a década de 60, quando do início da aplicação do reagente de Fenton no tratamento de efluentes (Eisenhauer, 1964; Bishop *et alii*, 1968) este tem sido empregado nos processos de pré-tratamento de resíduos orgânicos não-biodegradáveis para torná-los mais biodegradáveis tanto para os processos aeróbios (Bowers *et alii*, 1989) quanto para anaeróbios (Wang & Latchaw, 1990). Ainda, o reagente de Fenton foi empregado para a oxidação de pentaclorofenol em um sistema de solo simplificado (Rauch *et alii*, 1991) e bifenilas policloradas (PCBs) e clorobenzeno (Sedlak & Andre, 1991b).

Karimi *et alii* (1997) empregaram o reagente Fenton para a remoção de PCE e TCE (Tricloroetileno) em águas subterrâneas, propondo um modelo cinético para a avaliação do processo. Park *et alii* (1999) estudaram a remoção de compostos orgânicos refratários e de cor em efluentes industriais de plantas de produção de pigmentos utilizando o reagente de Fenton qual apresentou muito boa eficiência para o pré-tratamento ou tratamento terciário para este tipo de resíduo.

O uso do reagente de Fenton na coagulação-floculação foi estudado por Moreno *et alii* (2002) para o pré-tratamento e reutilização de águas de efluentes em planta da cidade do México. Este estudo demonstrou que o emprego do reagente de Fenton apresenta as vantagens de efeito desinfetante, além de menor produção de lodos residuais. Burnbano *et alii* (2002) avaliaram a destruição química do MTBE, empregando o reagente de Fenton. Como resultado, uma excelente remoção do MTBE com taxas superiores a 99,99% foi observada.

Sevimli & Kinaci (2002), avaliaram o uso do reagente Fenton e da ozonização para a descoloração de efluentes de indústrias têxteis. Através de uma otimização nos parâmetros do processo, em especial a relação $Fe^{2+} : H_2O_2$, foram obtidas remoções de 99% da coloração e 82% da DQO. Swaminathan *et alii* (2003), aplicaram o sistema empregando íon ferroso-peróxido de hidrogênio para a descoloração e degradação de ácido H e alguns corantes. Neste foi demonstrado uma maior eficiência na remoção de cor empregando dosagens de 10 - 25 mg L⁻¹ de Fe^{2+} e 400 - 500 mg L⁻¹ de H_2O_2 a pH 3.0. A oxidação inicial demonstrou obedecer a uma cinética de 1ª ordem e a velocidade de oxidação do Ácido H, demonstrou ser maior comparativamente aos outros corantes estudados.

Kang *et alii* (2002) estudaram o processo de pré-oxidação e coagulação para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis visando à remoção de DQO e coloração de efluentes sintéticos industriais contendo álcool polivinílico e um corante reativo (R 94H). A otimização das variáveis permitiu obter uma remoção de cor máxima de 90%, com um tempo de reação de 5 minutos e com baixas dosagens de H_2O_2 e Fe^{2+} . Por outro lado, a remoção de DQO foi maior pelo processo de coagulação conjunta como o reagente de Fenton.

Altinbas *et alii* (2002), empregaram a oxidação Fenton após o tratamento biológico para estudo de recuperação de nitrogênio amoniacal em efluentes de agroindústrias. A tecnologia aplicada foi a de precipitação do fosfato de amônio e magnésio (MAP), sendo recuperado um lodo de MAP de valor reconhecido para aplicação na agricultura.

A degradação de efluente de moinho de oliva combinando o reagente de Fenton e processo de Ozonização foi realizada por Beltran-Heredia *et alii* (2001) com um tratamento biológico aeróbio, obtendo assim taxas de remoção de DQO superiores a 90%.

Visando degradação de ácido p-hidroxifenilacético empregando reagente de Fenton e reação foto-Fenton, Acero *et alii* (2001) estabeleceram um mecanismo no qual o processo predominante é a degradação, que ocorre através da reação do ácido p-hidroxifenilacético com os radicais hidroxilas originados na fotólise do H₂O₂.

Huang *et alii* (2001) compararam um novo método eletro-Fenton com o reagente de Fenton visando o tratamento de um efluente industrial altamente contaminado. A aplicação do método chamado "Fered-Fenton" ocorre através da combinação de processos eletroquímicos de redução e oxidação química. Foram tratados e removidos metais pesados e compostos orgânicos. Os resultados demonstraram que, para o caso em questão, o método "Fered-Fenton" constituiu-se na melhor alternativa para o tratamento de efluentes.

Gernjak *et alii* (2003) estudaram a degradação de compostos fenólicos (vanilina, ácido protocatéquico, ácido siríngico, ácido p-coumarico, ácido gálico e L-tirosina) em altas concentrações e em vários tipos de resíduos agroindustriais utilizando reagente de Fenton. O interesse nestes compostos resulta do fato de serem altamente recalcitrantes. Em condições adequadas, todos os compostos foram completamente mineralizados.

Brillas & Casada (2002) estudaram a degradação de Anilina através dos processos eletro-Fenton e peroxi-coagulação usando um reator em fluxo para o tratamento de efluentes. Em condições otimizadas, o processo eletro-Fenton, promoveu um abatimento de apenas 61% de degradação da Anilina, enquanto o processo de peroxi-coagulação, possibilitou taxas de remoção maiores que 95%.

Vários parâmetros devem ser avaliados no desenvolvimento de um processo de tratamento de um efluente industrial utilizando o reagente Fenton, tais como:

- Concentração de Ferro
- Estado de oxidação do composto de ferro utilizado (Férrico ou Ferroso)
- Concentração de H₂O₂
- Temperatura
- pH
- Tempo de reação
- Tipo de pós-tratamento

Como os processos oxidativos tem sido vastamente estudados e aplicados como uma alternativa eficaz no tratamento de efluentes, pouca atenção tem sido direcionada à aplicação dos processos redutivos, como a Redução com Ferro Zero Valente.

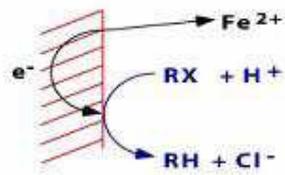
2.5.4. Tratamento Redutivo com Ferro Zero Valente

Apesar de alguns autores classificarem a redução com ferro metálico (Ferro Zero Valente) como um Processo Oxidativo Avançado (Deng *et alii*, 1999), esta classificação não é correta uma vez que o reagente ferro apresenta um papel de redutor e não de oxidante. No entanto, não há oxidação sem redução.

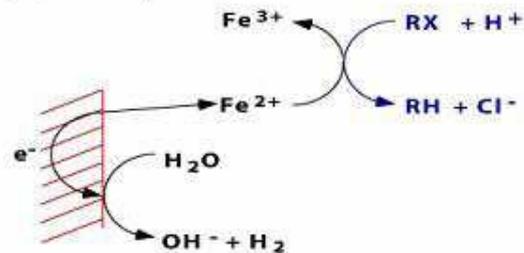
O processo de redução com Ferro Zero Valente (Zero Valence Iron) tem sido empregado com sucesso para a destruição de VOC dissolvidos em águas subterrâneas, incluindo solventes clorados comuns (Allen-King *et alii*, 1997) como o tetracloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), dicloroetileno (DCEs), cloreto de vinila (VC) e tricloroetano (TCA).

O processo de redução empregando ferro metálico pode ocorrer de três formas distintas, como demonstrado em Fig. 3. Para maiores detalhes ver Matheson & Tratnyek (1994).

(A) REDUÇÃO DIRETA NA SUPERFÍCIE DO METAL



(B) REDUÇÃO PELO ÍON FERROSO



(C) REDUÇÃO PELO HIDROGÊNIO COM CATÁLISE

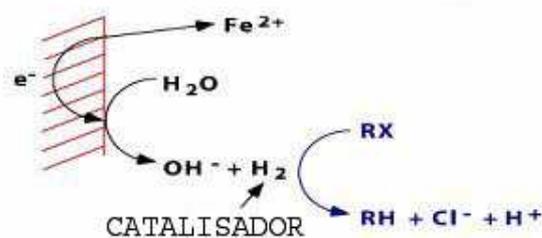


Figura 3. Processos de redução com ferro metálico

Poderá ocorrer na superfície do ferro granular um processo de desalogenação redutiva abiótica com o ferro agindo como fonte de elétrons. Durante o processo de desalogenação, os halogênios presentes na molécula são substituídos pelo hidrogênio, resultando na transformação dos compostos orgânicos (VOC) halogenados ao etileno, etano, metano e íons haleto (Cl^- , Fl^- e Br^-). A desalogenação procede através de três processos comumente referidos como eliminação, hidrogenólise e hidrogenação. Para etilenos clorados como PCE e Tricloroetileno (TCE), a eliminação envolve a remoção de dois íons cloreto dos carbonos adjacentes, resultando na formação de um intermediário de acetileno não clorado que é considerado o processo dominante de descloração para a maioria dos etilenos clorados (Agrawal *et alii*, 2002).

Nas Barreiras Reativas Permeáveis, o uso de ferro granular permite que este intercepte o fluxo de contaminantes de águas subterrâneas de uma pluma (Tratnyek,

1996). Quando a água passa através do ferro granular sob condições naturais, os VOC são degradados a produtos finais atóxicos como etileno, etano, metano e íons cloreto.

Arnold & Roberts (2000) estudaram os mecanismos e a cinética de reação de etilenos clorados e acetilenos clorados com partículas de Fe^0 avaliando-se o efeito da quantidade de metal, velocidade de mistura, transferência de massa e concentração inicial do composto halogenado. Os produtos de redução observados para o percloroetileno foram: etileno, etano e TCE (tricloroetileno), em conjunto com produtos de acoplamento de cadeias maiores.

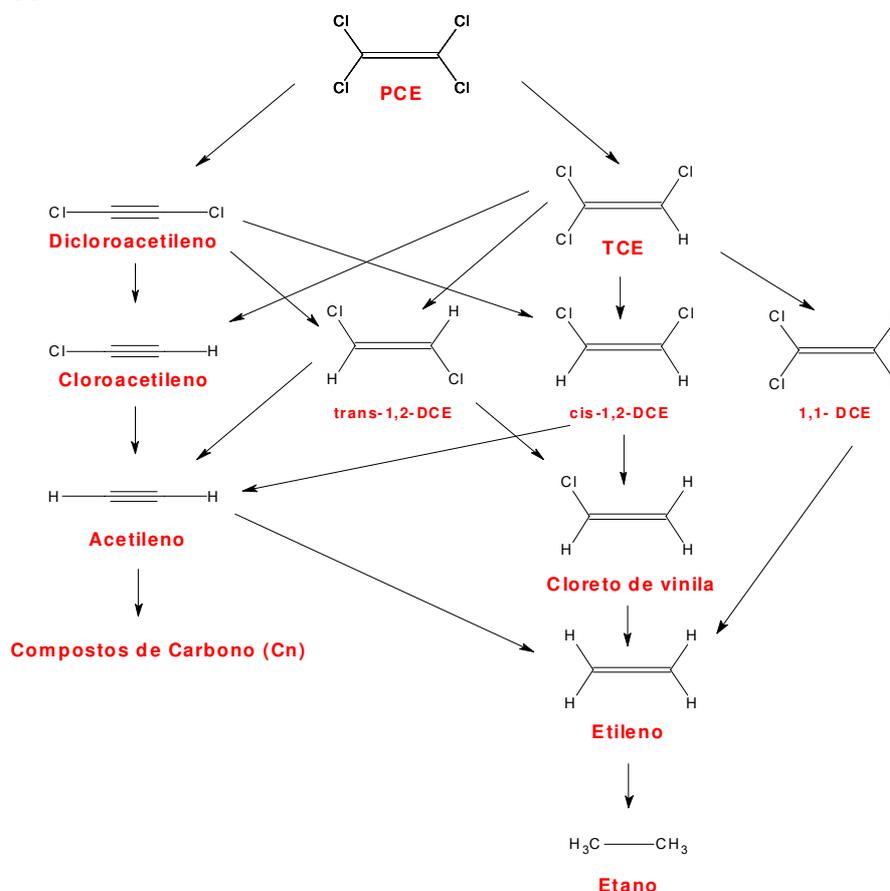


Figura 4. Caminhos hipotéticos de reação para os etilenos clorados e outros intermediários durante a redução por Fe^0

O etileno e etano foram os principais produtos e o tricloroetileno se apresentou em menor quantidade, sendo este último convertido em etileno e etano conforme a rota descrita em Fig. 4.

A descloração redutiva do triclororoetileno (TEC) foi estudada por Kim & Carraway (2003) que avaliaram a reatividade de ferro zero-valente e diversas combinações bimetálicas. Estudos sobre a biodegradabilidade de corantes azóicos e respirometria pelo tratamento com ferro zero-valente confirmaram um aumento da biodegradabilidade, remoção de cor e geração de anilina além da obtenção de ácido sulfanílico e outras aminas aromáticas como subprodutos (Perey *et alii*, 2002). Os dados obtidos permitiram o estabelecimento de um tratamento integrado

Clark *et alii* (2003) estudaram a degradação de percloroetileno em soluções co-solventes (etanol), empregando ferro zero-valente. Neste trabalho, foi estudado o efeito da modificação da superfície do ferro, sendo verificado que a descloração em cada uma das superfícies diminui com as frações de co-solventes. Ficou demonstrado que, quando as frações do co-solvente aumentam, a adsorção do PCE diminui com concomitante diminuição nas taxas de degradação de PCE.

A degradação de TCDD através de oxidação tipo Fenton usando pó de aço como fonte de Ferro zero-valente para a oxidação Fenton foi estudada por Lim *et alii* (2001). Os principais componentes incluíram os metais Fe, FeO, Fe₂O₃, CaO, e SiO₂. A dose do pó de aço e a concentração de H₂O₂ afetaram significativamente a taxa de degradação de 1,2,3,4-TCDD. O trabalho demonstrou a possibilidade deste tipo de aplicação para o tratamento de efluentes contaminados com dioxinas. Marshall *et alii* (2002) estudaram o uso de aceleradores para a descloração de pentaclorofenol (PCP) em efluentes, empregando grânulos de Ag/Fe.

Um estudo sobre os processos de inibição e precipitação para a degradação de etilenos clorados com Ferro zero-valente foi realizado por Kober *et alii* (2002). Neste, o ferro granular foi usado para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por etilenos clorados principalmente TCE, cis-DCE e VC em um condomínio industrial. A diminuição rápida das taxas de descloração na fase inicial foi atribuída à precipitação de carbonatos e a produção de hidrogênio pela corrosão anaeróbica.

O efeito de microorganismos na descloração de PCE em sistemas em batelada contendo ferro zero-valente foi avaliado por Rosenthal *et alii* (2001). O estudo estabeleceu que as bactérias metanogênicas podem empregar o hidrogênio, produzido na corrosão do ferro, como doador de elétrons. Esta cultura promove descloração redutiva do PCE, com

a formação de produtos intermediários como TCE, cis-DCE e VC. Os dados sugerem que a descoloração microbiana pode desenvolver um papel importante nas barreiras reativas permeáveis *in-situ* contendo ferro-zero.

2.5.5. Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo

Apesar da literatura descrever muitos trabalhos empregando separadamente os tratamentos Redutivos e Oxidativos anteriormente descritos, uma revisão bibliográfica empregando a base de dados STN Easy (<http://stneasy.fiz-karlsruhe.de>) foi localizado somente um trabalho aplicando o tratamento combinado para efluentes industriais. Prousek *et alii* (2002) estudaram a aplicação prática de ferro zero valente em reação Fenton para o tratamento de efluentes de indústria de corantes. Foram tratados efluentes da produção de diversos corantes diretos, aplicando-se limalhas de ferro, seguida da oxidação pelo processo Fenton. Foi obtida a remoção total da coloração dentro do período de 2 horas.

Não foram encontradas referências relativas ao emprego do tratamento combinado para a eliminação de solventes halogenados.

3. MATERIAIS

3.1. Efluente

O material utilizado nos experimentos objeto deste estudo é proveniente de uma planta de química fina, localizada no condomínio industrial de Suzano, a qual apresenta solventes orgânicos em sua composição com destaque para o Tetracloroetileno (Percloroetileno) e a Metil Isobutil Cetona (MIBK).

3.2. Reagentes, materiais e equipamentos

As Tabs. 10, 11 e 12 fornecem a lista de reagentes, materiais e equipamentos empregados no presente estudo.

Tabela 10. Reagentes

| Reagente | Fórmula Química | Marca | Concentração |
|--|---|---------------------|-----------------------|
| Peróxido de Hidrogênio técnico | H ₂ O ₂ | Peróxidos do Brasil | > 60% (m/m) |
| Sulfato Ferroso Heptahidratado técnico | FeSO ₄ .7H ₂ O | Ind. Química River | > 99% (m/m) |
| Metil Isobutil Cetona | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃ | Sigma-Aldrich | P.A. |
| Percloroetileno | C ₂ Cl ₄ | Merck | P.A. |
| Ferro metálico (limalhas) | Fe | Analista | > 99% (m/m) |
| Solução de Hidróxido de Sódio | NaOH | - | 1 mol L ⁻¹ |
| Nonilfenol etoxilado com 9 moles OE técnico (Arkopal N090) | - | Clariant | Puro |

Tabela 11. Materiais

| Material | Especificação | Fornecedor |
|------------------------------------|-------------------|---------------------|
| Seringa de Vidro | 10 mL | Beckton & Dickinson |
| Frasco para ““headspace”” (vial) | 20 mL | Varian |
| Barras de agitação magnética | 10 mm | Fisaton |
| Coluna de vidro para cromatografia | Diâmetro : 1,0 cm | Cromacon / Varian |
| Filtros de “nylon” para seringa | 0,45 um | Whatman |

Tabela 12. Equipamentos

| Equipamento | Fornecedor |
|---|-------------------|
| Agitador magnético com aquecimento | Ceramag IKA |
| Cromatógrafo a gás Varian modelo 3400 Cx equipado com injetor capilar split/splitless e coluna capilar de sílica fundida CP-Select 624 (6% cianopropilfenil, 94% dimetilpolisiloxano): comprimento 60 m; diâmetro interno 0,32 mm; espessura do filme 1,8 µm; acoplado com detector seletivo de massas Ion Trap Varian (ITD) modelo Saturn III e um Amostrador “headspace” Tekmar modelo 7000 HT equipado com carrossel modelo 7050 | Varian/Tekmar |
| Analisador de Carbono Orgânico Total – TOC 500 | Shimadzu |
| Amostrador de efluentes modelo 6712 | ISCO |
| Purificador de água modelo MilliQ - Plus | Millipore |
| Espectrômetro de Emissão Óptica - Liberty | Varian |

4. MÉTODO

A seguir estão detalhados os procedimentos utilizados na condução dos testes realizados neste trabalho. Todos os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente, e os resultados obtidos estão listados no capítulo 5, “Resultados e Discussões”.

4.1. Amostragem

As amostras foram obtidas utilizando-se o amostrador automático ISCO Modelo 6712 (Fig. 5). Este equipamento permite amostragens contínuas com um fluxo programado, de modo a gerar amostras compostas representativas.



Figura 5. Amostrador automático ISCO 6712

O amostrador foi posicionado na caixa de saída do prédio da planta de produção geradora dos efluentes, e foram tomadas amostras compostas durante um período de 24 horas empregando uma vazão de amostragem de 100 mL h^{-1} .

Empregando-se o amostrador automático realizou-se um trabalho de caracterização prévia acompanhando a composição do efluente por um período de quatro meses. Foram realizadas quatro amostragens por semana continuamente por períodos de 24 horas. Os dados médios obtidos da composição do efluente e os parâmetros analisados conforme aqueles preconizados pelo Artigo 19A.

4.2. Tratamento Oxidativo Fenton

A aplicação do método empregado na série de testes realizados para o tratamento oxidativo envolveu alguns ensaios preliminares. Para estes ensaios, foram preparadas amostras sintéticas contendo aproximadamente $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$ de PCE. A partir desta amostra, realizou-se um ensaio preliminar com o objetivo de avaliar a viabilidade do tratamento oxidativo Fenton. Para este teste, foram dosados Peróxido de Hidrogênio a 60% e Sulfato Ferroso ambos nas concentração de 1.000 mg L^{-1} . Neste teste foi realizado um ajuste para o pH 3,0.

Para os testes gerais do tratamento oxidativo, o método utilizado é descrito detalhadamente: com o auxílio de uma proveta, transferiram-se alíquotas de 500 mL das amostras compostas típicas do efluente para béqueres de 1 litro. Para atingir as concentrações do Reagente de Fenton empregadas em cada um dos testes realizados, adicionaram-se quantidades de sulfato ferroso pesadas em uma navícula e agitou-se com auxílio de um agitador magnético e barras de agitação revestidas com PTFE até a dissolução completa. Em seguida, adicionaram-se as massas necessárias de peróxido de hidrogênio a 60% e agitou-se levemente para homogeneização. A mistura reacional foi então mantida sob leve agitação pelo período de tempo de cada um dos testes realizados.

Ao final de cada intervalo de tempo, retirou-se cerca de 50 mL do efluente tratado transferindo-se para um béquer de 100 mL. A partir desta solução, foram pesadas alíquotas de cerca de 5 gramas da amostra (com precisão de 0,1 mg) diretamente para frascos de "headspace". Os frascos de "headspace" foram imediatamente lacrados e colocados no carrossel do amostrador automático para a realização da análise cromatográfica.

Visando obter melhores condições operacionais e empregar o menor número de ensaios, foi realizado um planejamento experimental empregando o software DESIGN-

EXPERT 6.0, através do qual foram propostas condições iniciais para a otimização das variáveis estudadas como a concentração de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso. Em função da presença de níveis consideráveis de MIBK (Metil Isobutil Cetona), as concentrações deste solvente também foram avaliadas. Foram inicialmente testadas 4 condições de concentrações que, posteriormente, foram estendidas para 5 condições em razão da necessidade de aumento da performance.

Conforme mencionado anteriormente, devido a sua composição característica, o pH do efluente testado apresenta-se invariavelmente ácido em função do uso de ácido sulfúrico como matéria-prima na planta. Como esta reação ocorre sob condições ácidas, não foram realizadas etapas de ajuste de pH.

A temperatura foi monitorada durante os ensaios, mas devido a sua influência na cinética da reação de Fenton ser menor que a das outras variáveis estudadas nas condições de teste e à dificuldade prática da implantação do ajuste de temperatura para o tratamento em escala industrial, não houve a necessidade de ajuste desta variável. Todavia, o monitoramento é importante, pois o aquecimento pode gerar condições precárias de segurança durante o processo. No processo de tratamento de grandes quantidades de efluentes, deve ser destacada a importância dos materiais a serem utilizados. Conforme esperado, todos os testes realizados demonstraram as aplicações das dosagens de reagentes mencionadas não foram suficientes para provocar alterações apreciáveis na temperatura dos meios reacionais.

Foram realizados testes adicionais para a otimização do processo oxidativo, com relação ao pH e a dosagem de peróxido de hidrogênio.

4.2.1. Avaliação do Carbono Orgânico Total (TOC)

Realizou-se um ensaio de acompanhamento da redução do Carbono Orgânico Total (TOC) após a seleção das melhores condições no processo oxidativo. Para a determinação dos níveis de TOC, empregou-se o método de oxidação por combustão catalítica, conforme o “Standard Methods – Part 5310C” utilizando o Analisador de TOC Shimadzu TOC-500 (Fig.6). O acompanhamento ocorreu por um período de 4 horas em intervalos de 30 minutos.



Figura 6. Analisador de TOC Shimadzu TOC-500

4.3. Tratamento Redutivo com Ferro Zero Valente

O ferro empregado nos testes foi previamente “limpo” antes de sua aplicação para os testes com os efluentes. Antes de cada teste, realizou-se uma limpeza inicial para desengraxe empregando-se detergente neutro não iônico (Nonilfenol etoxilado). Em seguida, realizou-se uma lavagem com solução de ácido clorídrico diluído (1 mol L^{-1}), mergulhando a massa de ferro a ser empregada em um béquer com um volume de ácido suficiente para cobrir o material durante um período de 45 minutos. O material foi retido em papel de filtro qualitativo posicionado dentro de um funil de vidro, e então lavado com água destilada e seco com um leve fluxo de nitrogênio.

Para a realização de cada teste, foram pesados $2,00 \pm 0,05 \text{ g}$ de Ferro Zero Valente e transferidos para uma série de frascos de “headspace”. O número de frascos utilizados estava relacionado com o número de pontos a serem tomados para cada teste, ou seja, um “vial” para cada ponto de tomada de amostra em função do tempo. A cada frasco foram adicionadas alíquotas de 20 mL da amostra do efluente. A solução da amostra foi

mantida sob leve agitação com auxílio de agitador magnético provido de uma barra magnética pequena revestida com PTFE pelo período determinado para a realização de cada teste.

Ao final do período determinado, a solução da amostra foi removida dos frascos com o auxílio de uma seringa de vidro equipada com um filtro descartável de 0,45 μm colocado na sua ponta. Foi então transferida uma massa precisamente pesada em duplicata com cerca de 5 gramas em novos frascos que foram encaminhadas para análise cromatográfica (GC/MS).

O tratamento com ferro zero foi realizado para efluentes provenientes de 4 amostragens realizadas em datas diferentes. Para a avaliação do teste de reprodutibilidade, utilizou-se uma amostra típica do efluente, tratada em 4 vezes consecutivas. Foi empregado o mesmo ferro metálico, sendo este lavado com água destilada, na mudança de um teste para outro.

4.4. Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo

O teste empregando o processo de tratamento combinado foi conduzido conforme descrito nos itens 3 e 4, “Materiais e Métodos” e de acordo com o fluxograma da figura 7.

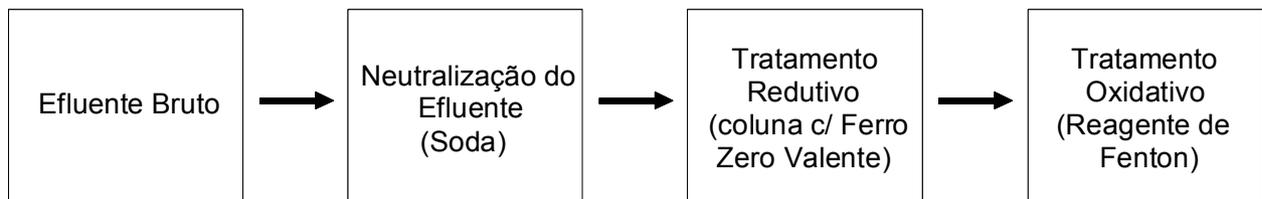


Figura 7. Fluxograma para o Processo de Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo

O respectivo teste consistiu na aplicação inicial do processo redutivo. A amostra foi neutralizada até pH 7,0 mediante a adição de solução 1 mol L⁻¹ de NaOH. Em seguida, ajustando-se a vazão foi realizada a passagem de um volume de 100 mL da amostra do efluente, durante o tempo de 1 hora através de uma coluna de vidro recheada com cerca de 10 gramas de limalhas de ferro metálico (Fig. 8) previamente limpas.

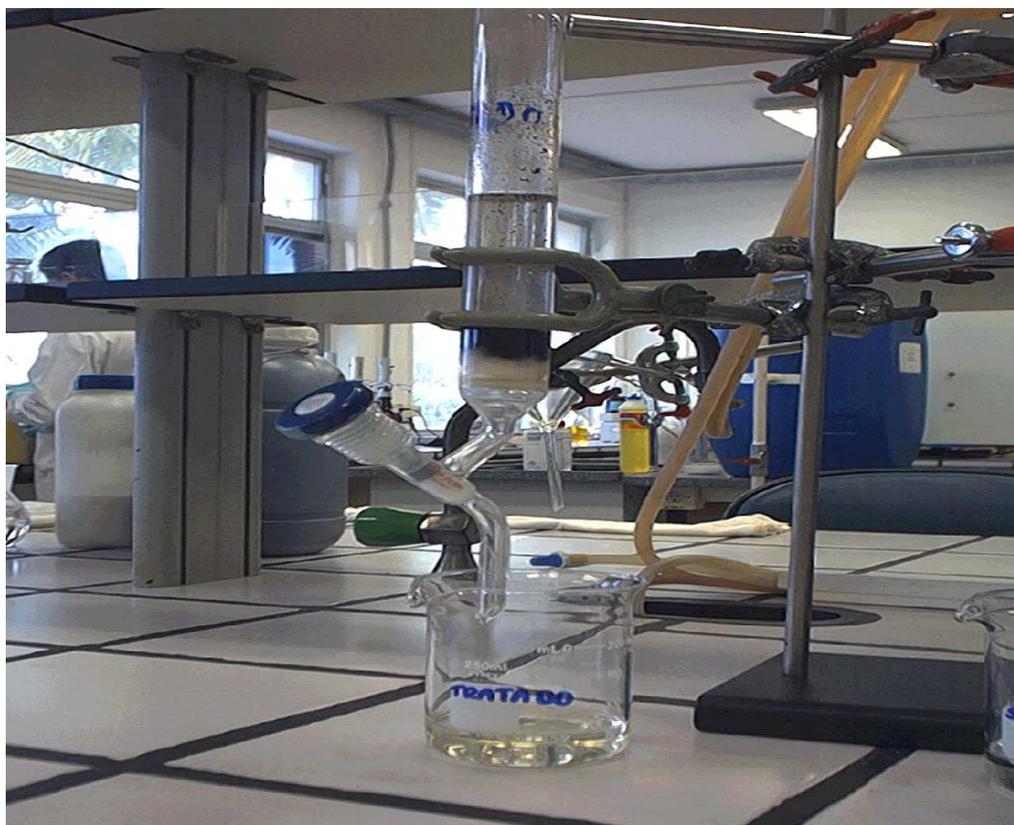


Figura 8. Coluna montada para o tratamento combinado

O percolado foi então separado em duas porções de 50 mL, sendo uma analisada por HS/GC/MS e a outra tratada oxidativamente com o reagente de Fenton na proporção $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4$ ($9000 \text{ mg L}^{-1} : 900 \text{ mg L}^{-1}$). Ao final, foram calculadas as respectivas eficiências de remoção de cada etapa e global, referente ao processo combinado.

4.5. Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO_4

Para avaliar a necessidade do uso de sulfato ferroso adicional na geração de radical hidroxila, foi realizado um teste para o Tratamento Combinado nas mesmas condições anteriormente descritas. Em função do menor teor inicial de PCE, a dosagem de peróxido de hidrogênio foi reduzida para 6.000 mg L^{-1} . Foi realizada a supressão da adição do sulfato ferroso visando avaliar se o ferro solubilizado a partir do ferro metálico zero valente empregado no processo redutivo seria suficiente para a realização do processo oxidativo.

Mediu-se a concentração de ferro em solução após a passagem na coluna de ferro metálico empregando-se a técnica de ICP.

Em função do resultado obtido, optou-se por repetir o teste empregando a concentração de 9.000 mg L^{-1} de peróxido.

4.6. Análise cromatográfica – GC/MS

O acompanhamento dos testes foi realizado através dos resultados obtidos em análises cromatográficas empregando um sistema HS/GC/MS (Varian 3400 Cx/Saturn III), que compreende um amostrador do tipo “headspace” acoplado a um cromatógrafo a gás e um detector de massas do tipo “íon trap” (Fig. 9).



Figura 9. Amostrador “headspace” Tekmar (esquerda) e Cromatógrafo GC/MS Varian 3400 Cx/Saturn III (direita).

O método empregado baseou-se no apresentado no “Standard Methods – 6200B”, adaptado para “headspace”. Para a identificação dos componentes, além dos tempos de

retenção, foram empregados espectros de massas originados da fragmentação obtida por impacto eletrônico (Figs. 10, 11, e 12).

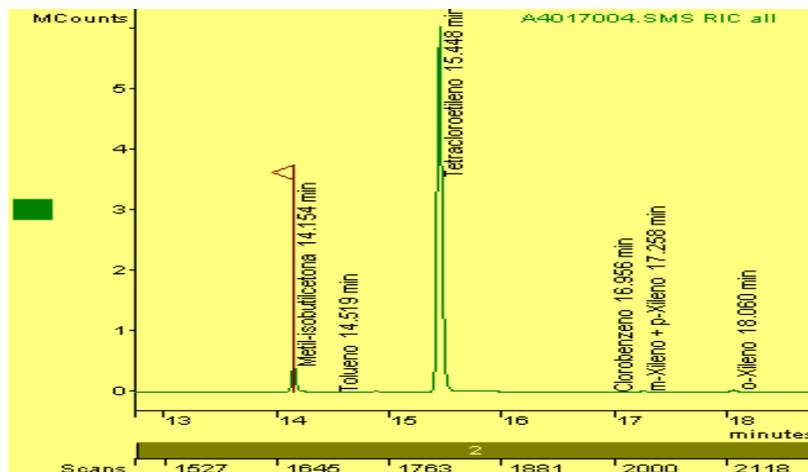


Figura 10. Cromatograma típico evidenciando picos de interesse

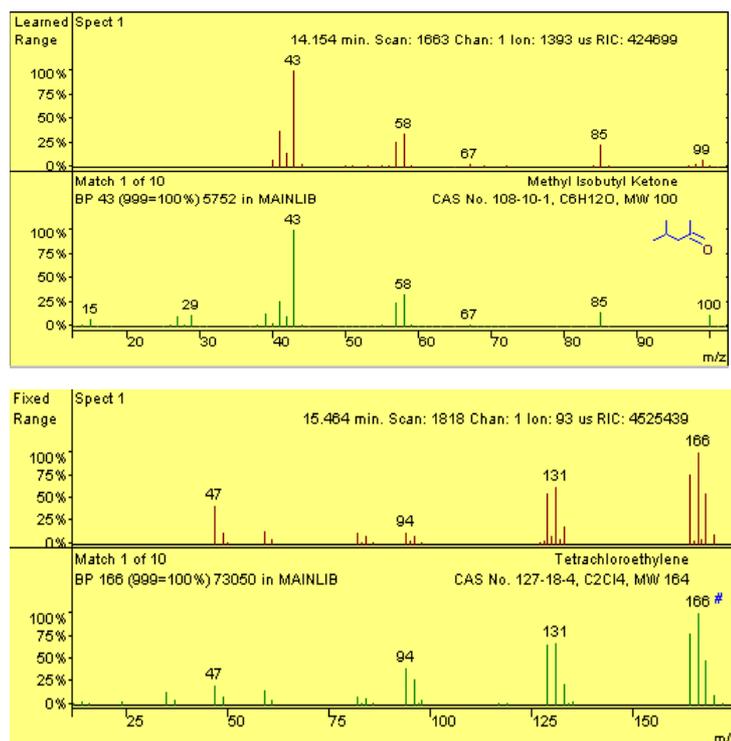


Figura 11. Espectros de Massa de MIBK e PCE, comparados com referência da biblioteca NIST

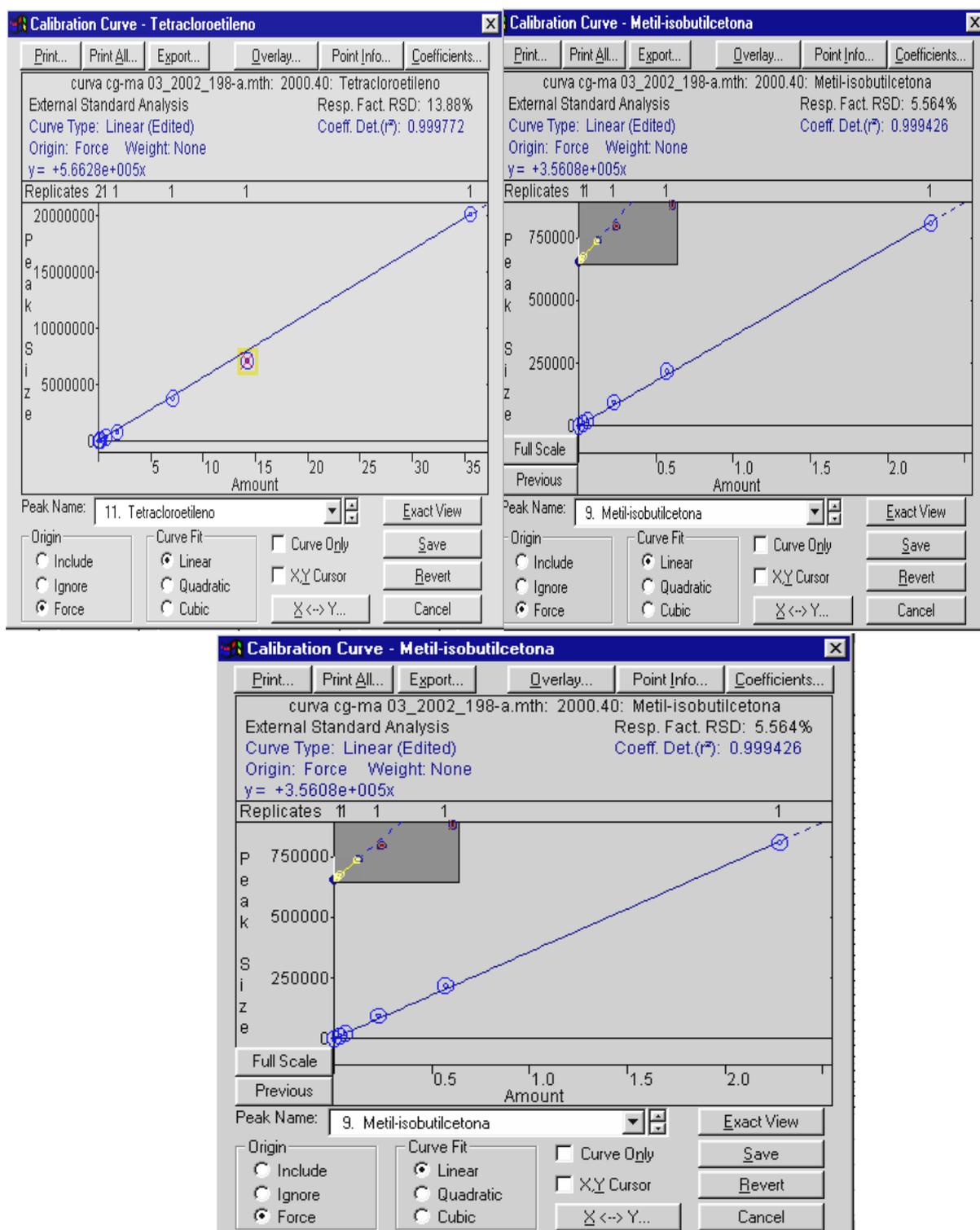


Figura 12. Curvas de Calibração Típica para a MIBK

O método para análises cromatográficas foi realizado conforme as condições mostradas nas Tabs. 13 , 14 e 15 respectivamente.

Tabela 13. Condições de operação para Cromatógrafo a gás Varian Modelo 3400 Cx

| Parâmetro | Condição |
|----------------------------------|--|
| Temperatura do Injetor | 260 °C |
| Temperatura do Forno | Inicial: 40°C , Isotérmica: 5,0 minutos Rampa de Aquecimento: 10°C/min Final: 150 °C, Isotérmica: 12 minutos |
| Vazões do gás de arraste (Hélio) | 1,0 ml/min |

Tabela 14. Condições de operação para Detector de massas Varian Modelo Saturn 3

| Parâmetro | Condições |
|---------------------------------------|----------------------|
| Temperatura da linha de transferência | 260 °C |
| Faixa de massas | 40 a 350 m/z |
| Tempo de varredura | 0.320 seg |
| Tamanho do segmento | 24,0 min |
| “Delay” do Filamento | 5,0 min |
| Sensibilidade | 1 count |
| “Mass Defect” | 10 µm / 100 µm |
| “Background mass” | 40 m/z |
| Modo de operação – íon | Electron Impact (EI) |
| Controle dos íons | Auto |

Tabela 15. Condições de operação para Amostrador “headspace” Tekmar Modelo 7000/7050

| Parâmetro | Condição |
|---------------------------------------|---------------------------|
| Vazão na agulha de injeção | 47,5 mL min ⁻¹ |
| “Loop” de amostragem | 1,0 mL |
| Pressão ajustada para o vial | 15 psi |
| Pressão de saída do “headspace” | 19 psi |
| Programação Amostrador | |
| Temperatura do Forno | 90°C |
| Tempo de equilíbrio do forno | 0,5 min |
| Tempo de equilíbrio da amostra | 3,0 min |
| Tamanho do “vial” | 22 mL |
| Tempo de mistura | 1,0 min |
| Potência de mistura | 3 |
| Tempo de estabilização | 1,0 min |
| Tempo de pressurização | 0,40 min |
| Tempo de equilíbrio da pressurização | 0,05 min |
| Tempo no “Loop” | 0,20 min |
| Tempo de equilíbrio no “Loop” | 0,05 min |
| Tempo de injeção | 1,0 min |
| Temperatura da amostra no “Loop” | 90°C |
| Temperatura da linha de transferência | 100°C |
| Número de injeções por “vial” | 1 |
| Tempo do ciclo do CG | 16 min |

Foram preparadas curvas de calibração para cada um dos componentes a serem analisados, empregando-as para a quantificação os íons característicos conforme Tab. 16.

Tabela 16. Curvas de calibração e quantificação dos íons característicos para os componentes analisados

| | Ret Time | IS | Compound ID | Quan Ions | Calculations |
|----|----------|----|-------------------------|-----------|-----------------|
| 1 | 7.611 | | Diclorometano | 49 | Linear, Forc, 7 |
| 2 | 9.905 | | Metiletilcetona | 43 | Linear, Forc, 7 |
| 3 | 10.405 | | Tetrahidrofurano | 71 | Linear, Forc, 7 |
| 4 | 10.481 | | Clorofórmio | 83+85 | Linear, Forc, 7 |
| 5 | 11.057 | | Tetracloroeto de Carbon | 117 | Linear, Forc, 7 |
| 6 | 11.395 | | Benzeno | 78 | Linear, Forc, 7 |
| 7 | 11.471 | | 1,2-Dicloroetano | 62+64 | Linear, Forc, 7 |
| 8 | 12.485 | | Tricloroetileno | 130+132 | Linear, Forc, 7 |
| 9 | 14.181 | | Metil-isobutilcetona | 58+85 | Quadr, Forc, 7 |
| 10 | 14.553 | | Tolueno | 91 | Linear, Forc, 7 |
| 11 | 15.476 | | Tetracloroetileno | 94+129 | Linear, Forc, 7 |
| 12 | 16.983 | | Clorobenzeno | 77+112 | Linear, Forc, 7 |
| 13 | 17.296 | | m-Xileno + p-Xileno | 91 | Linear, Forc, 7 |
| 14 | 18.092 | | o-Xileno | 91 | Linear, Forc, 7 |

Para a quantificação, foram empregadas curvas de calibração construídas empregando os sinais de íons característicos (CE: 94 e 129 u.m.a e MIBK: 58 e 85 u.m.a.). Quando necessário, as amostras foram diluídas de forma a utilizarem as faixas lineares das curvas de calibrações dos respectivos componentes sendo, portanto, usada a técnica de padronização externa identificando-se os picos pelo tempo de retenção e confirmados pelos respectivos íons característicos e espectros de massas.

É importante mencionar que a técnica de “headspace” apresenta boa sensibilidade e diversas vantagens para a análise de compostos orgânicos voláteis como uma maior praticidade em relação à técnica de “purge-and-trap” (Smith, 2002).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Inicial dos Efluentes

Tabela 17. Resultados Médios para caracterização inicial

| Parâmetro | Unidade | Resultados Médios |
|---|-----------------------------------|-------------------|
| pH | - | 2 |
| DQO | mg O ₂ L ⁻¹ | 3400 |
| Resíduos Suspensos (RNF) | mg L ⁻¹ | 140 |
| Fenol | mg L ⁻¹ | 5 |
| Sólidos Sedimentáveis | mL L ⁻¹ | 1 |
| Sulfatos | mg L ⁻¹ | 4184 |
| Sulfetos | mg L ⁻¹ | nd<0,05 |
| Cianetos | mg L ⁻¹ | nd<0,03 |
| Fluoretos | mg L ⁻¹ | 1 |
| Óleos e graxas | mg L ⁻¹ | 221 |
| Sólidos totais | mg L ⁻¹ | 600 |
| Metais pesados: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Sn | mg L ⁻¹ | nd<0,1 |
| Fe | mg L ⁻¹ | 11 |
| Zn | mg L ⁻¹ | 1 |
| MIBK | µg L ⁻¹ | 41.340 |
| Benzeno | µg L ⁻¹ | 1 |
| Tolueno | µg L ⁻¹ | 330 |
| Xileno | µg L ⁻¹ | 107 |
| Clorofórmio | µg L ⁻¹ | 193 |
| Tetracloroeto | µg L ⁻¹ | 2 |
| 1,2-dicloroetano | µg L ⁻¹ | 20 |
| Diclorometano | µg L ⁻¹ | 1 |
| Tetracloroetileno (Percloroetileno) | µg L ⁻¹ | 17.565 |
| Tricloroetileno | µg L ⁻¹ | 5 |

Conforme mencionado anteriormente, foi realizada uma caracterização inicial completa dos efluentes gerados pela planta em questão, seguindo-se todas as análises prescritas no artigo 19A como também a análise dos solventes voláteis por GC/MS. Os resultados médios seguem descritos na Tab. 17 os quais confirmam que os principais compostos orgânicos são de fato o PCE e o MIBK, destacando ainda a presença de alto teor de sulfatos decorrente do uso de ácido sulfúrico em etapas da produção o que também acarreta baixos valores de pH. Paralelamente à realização do presente estudo, foram conduzidas diversas ações de otimização do processo na planta de produção objetivando a redução dos solventes e abaixamento do custo de tratamento.

5.2. Tratamento Oxidativo Fenton

5.2.1. Resultados do Ensaio Preliminar – Amostra Sintética

Os resultados obtidos na análise por “headspace”/GC/MS são mostrados na Tab. 18, usando H_2O_2 e $FeSO_4$, ambos nas concentração de 1.000 mg L^{-1} .

Tabela 18. Resultados obtidos na análise por “headspace”/GC/MS

| Tempo de reação (h) | Percloroetileno ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Redução (%) |
|----------------------|--|-------------|
| 0 | 5278 | 0 |
| 1 | 2572 | 51,3 |
| 2 | 1349 | 74,4 |
| 3 | 168 | 96,8 |
| 4 | 98 | 98,1 |
| 5 | 76 | 98,6 |
| 6 | 40 | 99,2 |
| 7 | 24 | 99,5 |
| 8 | 14 | 99,7 |
| 9 | 10 | 99,8 |
| 10 | nd < 10 | 99,9 |
| pH inicial | 2,1 | |
| pH final | 2,0 | |
| Temperatura do teste | 28°C | |

Os dados foram lançados nos gráficos referentes as Figs. 13 e 14, para uma melhor visualização dos resultados.

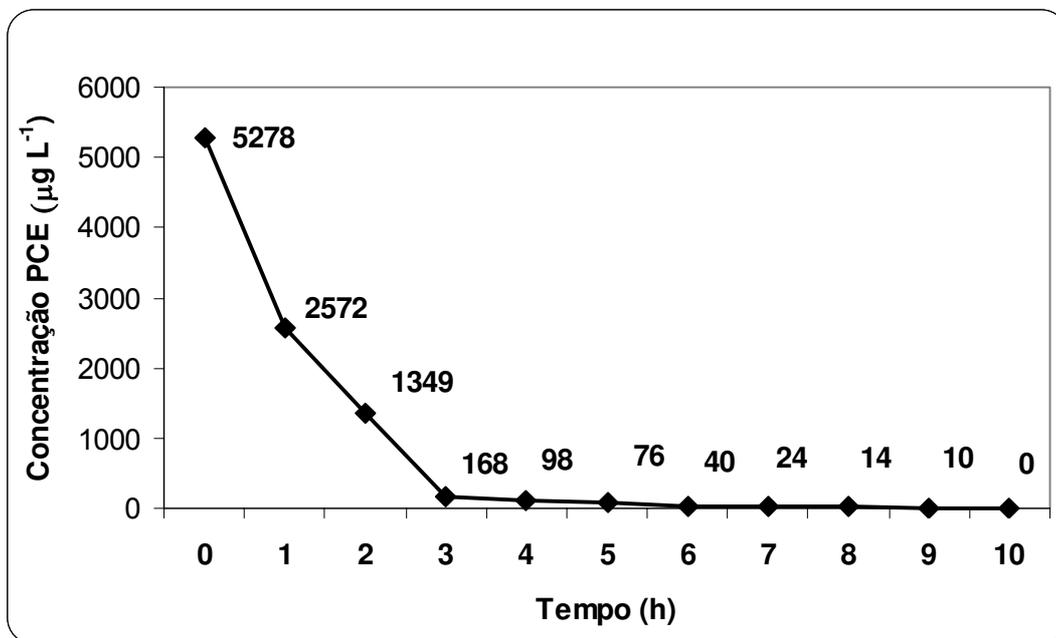


Figura 13. Redução da concentração do PCE em função do tempo

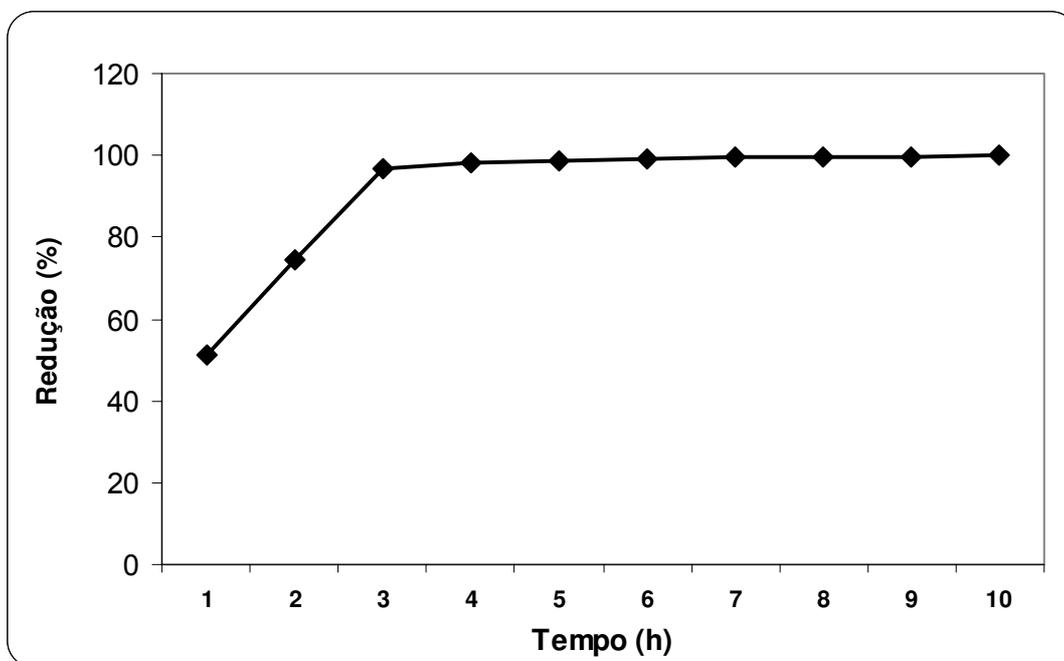


Figura 14. Redução do PCE (%) em função do tempo

Estes dados indicaram o sucesso do tratamento para a remoção do Percloroetileno. Como foi observada uma redução de 96,8% dentro de um período de 3 horas, optou-se então por estudar o comportamento da reação mais detalhadamente dentro deste intervalo de tempo com a otimização das dosagens dos reagentes e das condições de reação.

5.2.2. Cinética do Tratamento Fenton – Teste Preliminar

Avaliando os dados obtidos no tratamento preliminar, notou-se que a curva da concentração molar do PCE em função do tempo (Fig. 15) aparentemente tem um comportamento exponencial, o que evidencia uma reação de primeira ordem. Segundo a dedução da equação para reação de primeira ordem temos:

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad (1)$$

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \quad (2)$$

A equação (2), tem a forma de uma equação de uma reta $y = A + Bx$, ou seja, $Y =$ interseção + inclinação $\cdot X$.

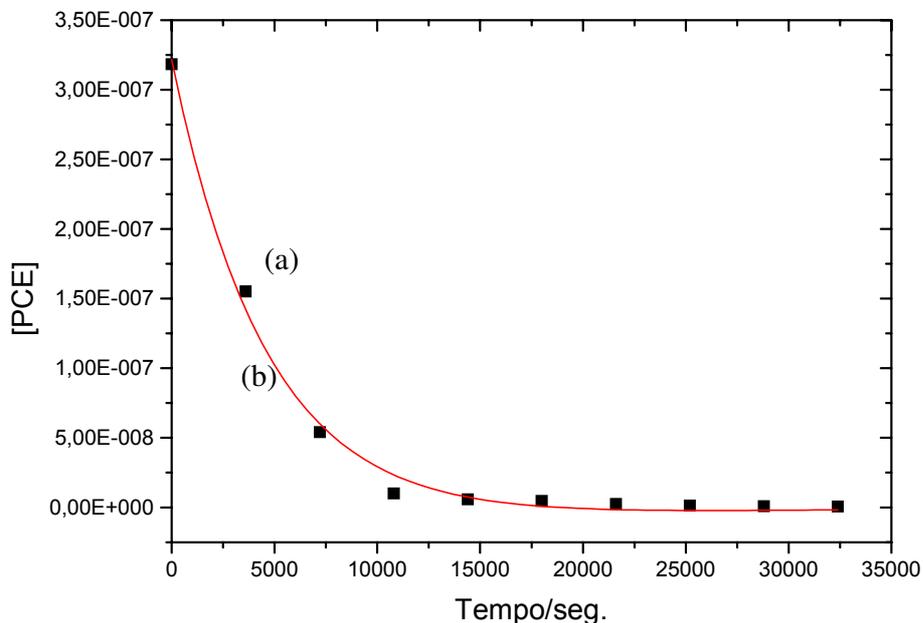


Figura 15. Variação da concentração de PCE em relação ao tempo (a: pontos - dados experimentais; b: curva ajustada).

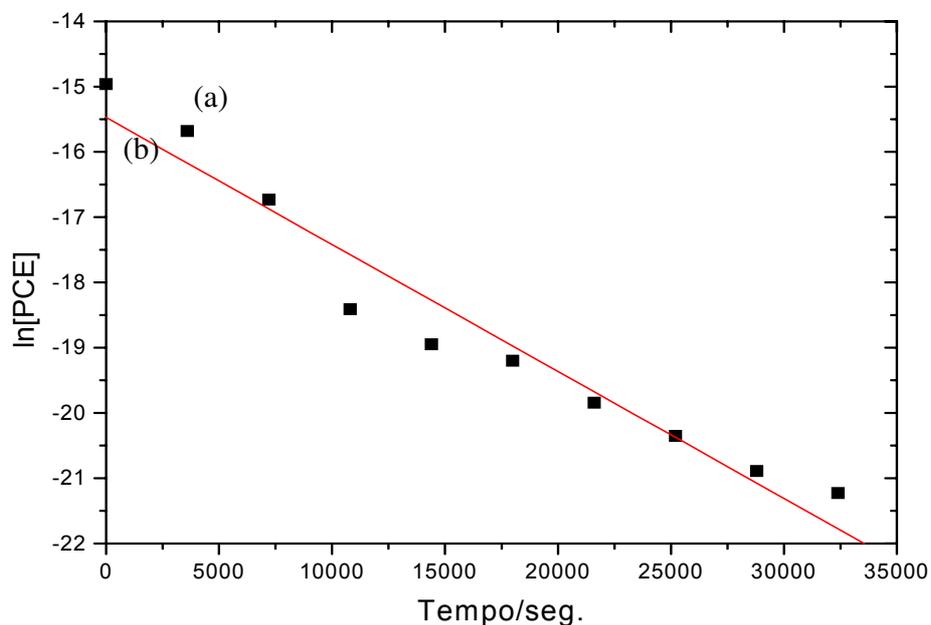


Figura 16. Variação do ln [PCE] em relação ao tempo (a: pontos - dados experimentais, b: reta ajustada)

Assim, lançando-se um gráfico ln [A] em função do tempo (Figs. 15 e 16), obtêm-se uma curva bem aproximada de uma reta e, a partir da inclinação da reta obtida pelo ajuste da curva experimental, calcula-se o valor de k (constante de reação).

Efetuada a regressão linear para os dados obtidos, para o ajuste conforme a equação $Y = A + k \cdot X$, temos $A = -15,47 \pm 0,30$ e $k = -1,94 \times 10^{-4} \pm 1,6 \times 10^{-5}$, sendo obtida um coeficiente de correlação (R^2) = 0,9752, que evidencia um bom ajuste da reta como os dados experimentais e um desvio padrão (SD) = 0,975, confirmando portanto um comportamento característico de reação de primeira ordem.

A partir dos parâmetros obtidos, temos então o coeficiente angular (k) que corresponde a Constante de Velocidade da Reação, como $k = 1,94 \times 10^{-4}$, sendo que unidade de k é s^{-1} , assim $k = 1,94 \times 10^{-4} s^{-1}$. Glanze e Kang (1987) estudaram a cinética de reação dos radicais hidroxila, como o processo dominante de oxidação em um tratamento oxidativo com H_2O_2/O_3 de águas contaminadas com PCE e obtiveram um valor de $k = 4,0 \times 10^{-3} s^{-1}$, portanto 10 vezes maior que a observada no presente trabalho.

5.2.3. Avaliação do Processo Oxidativo Fenton

Seguindo o procedimento descrito no capítulo 4, o estudo foi iniciado através do Tratamento Oxidativo usando o reagente de Fenton. Em um total de 4 testes, foram testadas 5 condições diferentes de dosagens conforme a Tab. 19. Os resultados obtidos em cada um dos testes realizados estão resumidos na Tab. 20.

Tabela 19. Proporções dos reagentes H₂O₂ e FeSO₄

| Condição | Conc. H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) | Conc. FeSO ₄ (mg L ⁻¹) | Proporção H ₂ O ₂ :FeSO ₄ |
|----------|--|--|---|
| 1 | 3000 | 3 | 1000 : 1 |
| 2 | 300 | 3 | 100:1 |
| 3 | 300 | 30 | 10:1 |
| 4 | 3000 | 30 | 100:1 |
| 5 | 9000 | 900 | 10:1 |

Tabela 20. Resultados dos testes de tratamento oxidativo Fenton para 5 diferentes condições

| Teste 1 | Tempo (h) | PCE (ug/L) | | | | Teste 3 | Tempo (h) | PCE (ug/L) | | | |
|---------|-------------------|------------|------------|------------|------------|---------|-------------------|------------|------------|------------|------------|
| | | Condição 1 | Condição 2 | Condição 3 | Condição 4 | | | Condição 1 | Condição 2 | Condição 3 | Condição 4 |
| | 0 | 36784 | 36784 | 36784 | 36784 | | 0 | 4912 | 4912 | 4912 | 4912 |
| | 1 | 26564 | 27672 | 18600 | 3450 | | 1 | 3129 | 2471 | 3468 | 2518 |
| | 2 | 25278 | 25551 | 17262 | 1930 | | 2 | 2032 | 1799 | 2287 | 1404 |
| | 3 | 23202 | 24701 | 16851 | 1441 | | 3 | nd<5 | 1192 | nd<5 | nd<5 |
| | Redução Final (%) | 36,9 | 32,8 | 54,2 | 96,1 | | Redução Final (%) | > 99,9 | 75,7 | > 99,9 | > 99,9 |
| | | MBK (ug/L) | | | | | | MBK (ug/L) | | | |
| | Tempo (h) | Condição 1 | Condição 2 | Condição 3 | Condição 4 | | Tempo (h) | Condição 1 | Condição 2 | Condição 3 | Condição 4 |
| | 0 | 18069 | 18069 | 18069 | 18069 | | 0 | 14773 | 14773 | 14773 | 14773 |
| | 1 | 15631 | 15614 | 4172 | 32 | | 1 | 12118 | 10710 | 13342 | 1739 |
| | 2 | 15053 | 15043 | 3729 | < 4 | | 2 | 11793 | 9516 | 12395 | 1454 |
| | 3 | 14891 | 15081 | 3303 | < 4 | | 3 | nd<4 | 8634 | nd<4 | nd<4 |
| | Redução Final (%) | 17,6 | 16,5 | 81,7 | > 99,9 | | Redução Final (%) | > 99,9 | 41,6 | > 99,9 | > 99,9 |
| Teste 2 | Tempo (h) | PCE (ug/L) | | | | Teste 4 | Tempo (h) | PCE (ug/L) | | | |
| | | Condição 1 | Condição 2 | Condição 3 | Condição 4 | | | Condição 5 | | | |
| | 0 | 137066 | 137066 | 137066 | 137066 | | 0 | 10546 | | | |
| | 1 | 120056 | 123400 | 114634 | 104399 | | 1 | 561 | | | |
| | 2 | 109696 | 100925 | 101160 | 100799 | | 2 | nd<5 | | | |
| | 3 | 99636 | 100347 | 98578 | 85739 | | 3 | nd<5 | | | |
| | Redução Final (%) | 27,3 | 26,8 | 28,1 | 37,4 | | Redução Final (%) | 99,9 | | | |
| | | MBK (ug/L) | | | | | | MBK (ug/L) | | | |
| | Tempo (h) | Condição 1 | Condição 2 | Condição 3 | Condição 4 | | Tempo (h) | Condição 5 | | | |
| | 0 | 57256 | 57256 | 57256 | 57256 | | 0 | 6704 | | | |
| | 1 | 52745 | 50610 | 52838 | 40225 | | 1 | nd<4 | | | |
| | 2 | 44198 | 45266 | 43327 | 39157 | | 2 | nd<4 | | | |
| | 3 | 41089 | 41573 | 43206 | 33067 | | 3 | nd<4 | | | |
| | Redução Final (%) | 28,2 | 27,4 | 24,5 | 42,2 | | Redução Final (%) | > 99,9 | | | |

Os dados obtidos nestes ensaios (Teste 1) foram lançados na forma de gráfico (Figs. 17 e 18).

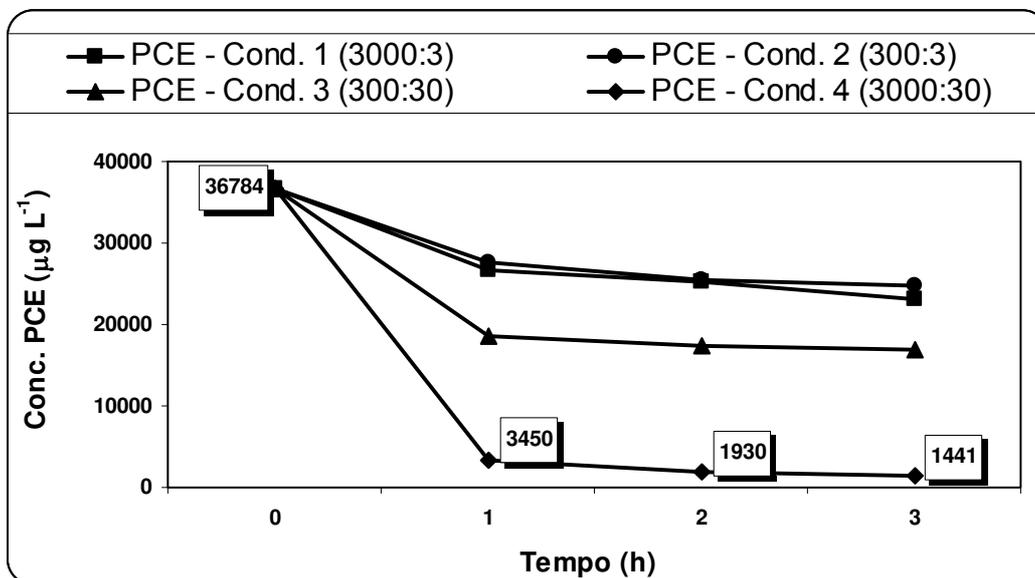


Figura 17. Remoção de PCE com o Tratamento Oxidativo Fenton (Teste 1)

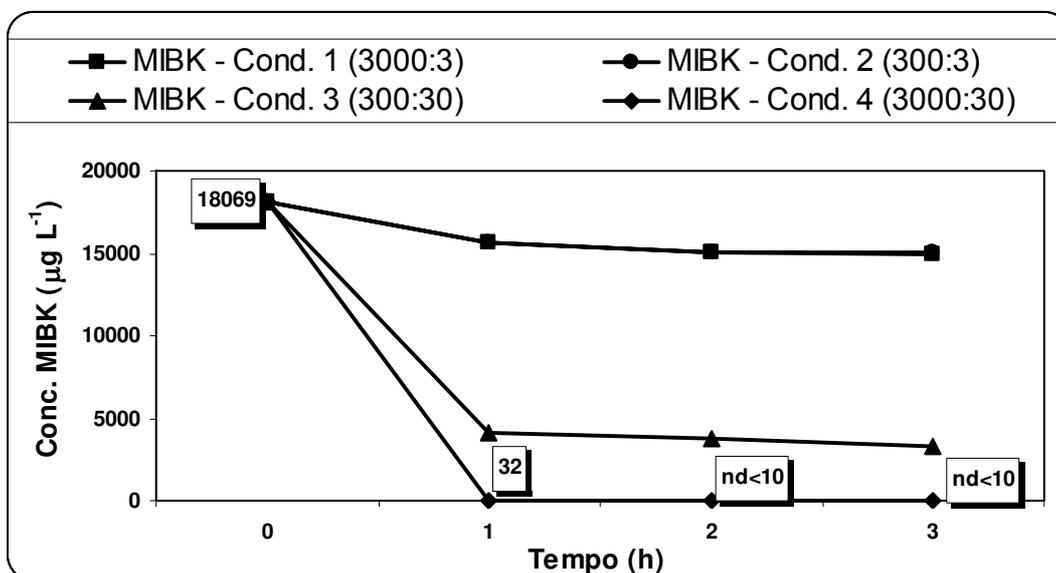


Figura 18. Remoção de MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 1)

Os gráficos (Figs. 17 e 18) mostram excelentes eficiências de remoção tanto do PCE (96,1%), quanto do MIBK (99,9%) ao final de um período de 3 horas. Ainda observa-

se para a condição 4, uma eliminação superior a 90 % dentro do período de 1 hora para ambos os solventes testados. O gráfico mostra que nesse período a reação segue uma cinética de 1ª ordem.

Por se tratar de um processo industrial em batelada, existem variações nas composições dos efluentes dependendo do “mix” de produção. O Teste 2 foi realizado com um efluente contendo concentrações de solventes 3 vezes superior às daquelas do Teste 1. Os resultados obtidos em relação a eliminação de PCE e MIBK com o tratamento Oxidativo (Teste 2) são mostrados nas Figs. 19 e 20. Os resultados demonstraram uma eliminação apenas parcial de cerca de 40% para ambos os solventes, portanto indicando uma associação direta entre a redução da eficiência de remoção e a maior carga orgânica. Visto que o radical hidroxila não reage especificamente com o PCE e MIBK, mas sim com compostos orgânicos presentes nos efluentes, estes acabam por competir com o consumo dos radicais presentes proporcionando assim uma redução na eficiência do tratamento. Nas condições empregadas neste testes nota-se que o aumento na concentração dos reagentes de Fenton proporcionou pequena mudança nas taxas de reação, sugerindo que nestas condições e para o efluente específico deste “batch” a reação apresenta ordem zero em relação ao H_2O_2 , tanto para a destruição do PCE como para o MIBK.

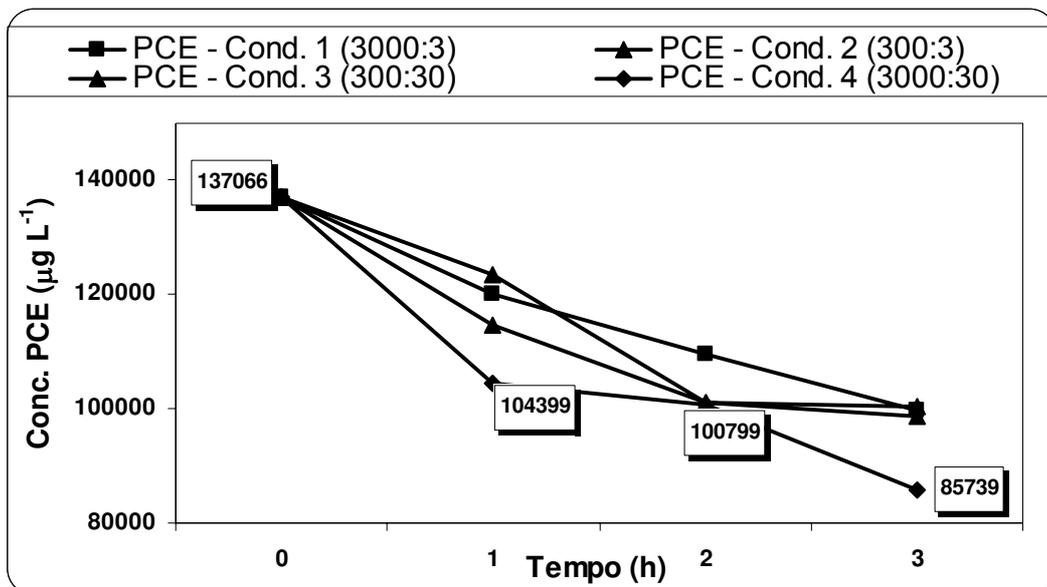


Figura 19. Remoção de PCE com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 2)

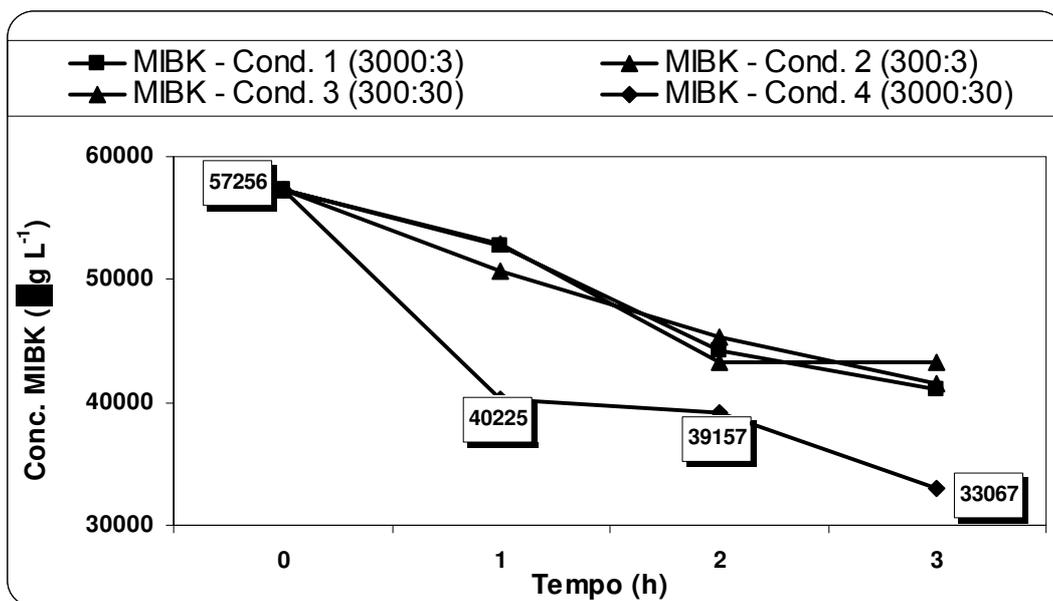


Figura 20. Remoção de MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 2)

Para comprovar o efeito da carga orgânica sobre a eficiência do tratamento oxidativo, o Teste 3, novamente realizados nas 4 condições de concentrações dos reagentes (vide tabela 19), foi conduzido empregando-se um novo efluente com menor concentração dos solventes. Os resultados obtidos em relação à eliminação de PCE e MIBK com o tratamento Oxidativo (Teste 3) são mostrados nas Figs. 21 e 22.

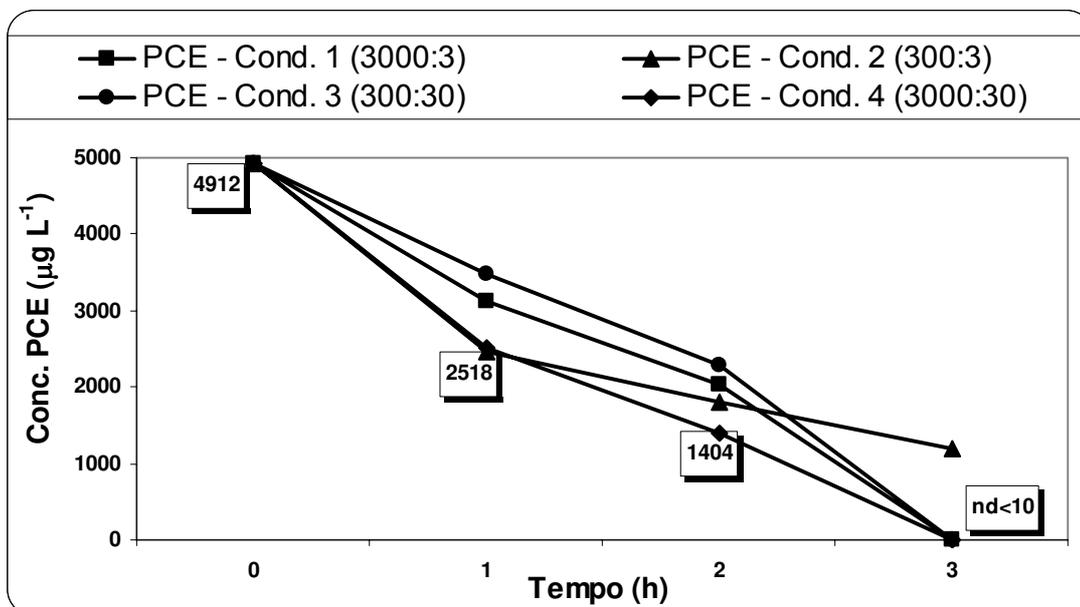


Figura 21. Remoção de PCE com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 3)

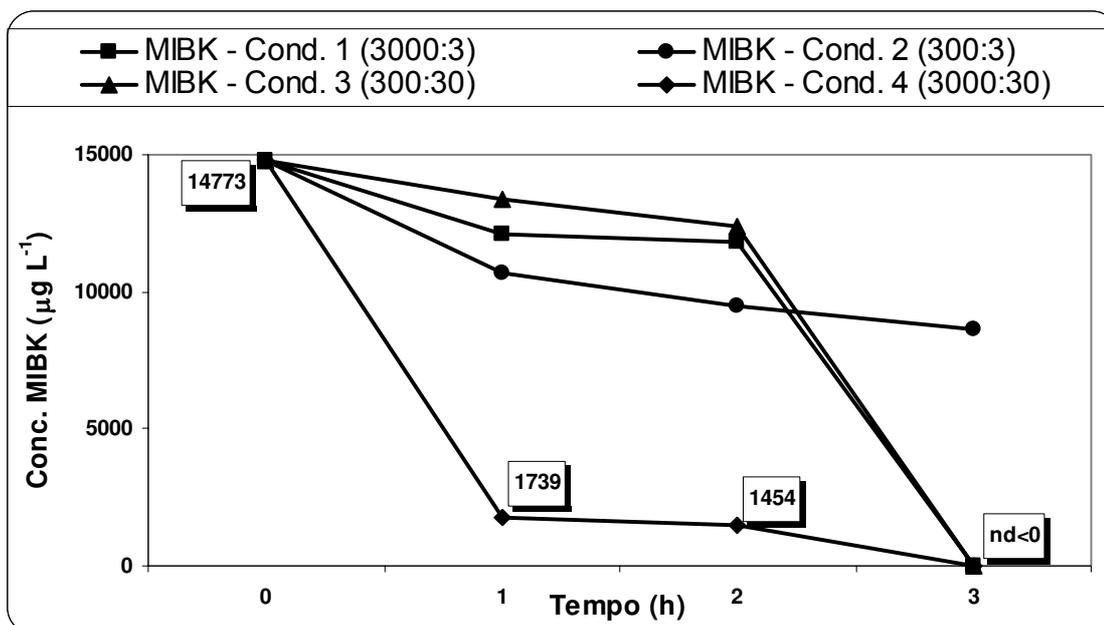


Figura 22. Remoção de MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 3)

Os resultados do teste 4 demonstraram claramente a relação entre carga orgânica e a dosagem de peróxido. Assim, para o Teste 5 foi aumentada a dosagem de peróxido com a inclusão de uma nova condição. A mesma amostra foi testada nestas condições no teste 5. Os resultados obtidos para eliminação de PCE e MIBK são mostrados na Fig. 23.

O uso desta nova condição, mais drástica, permitiu a eliminação quase completa dos solventes PCE e MIBK dentro do período de 1 hora. Novamente foi observado um comportamento cinético de 1^a ordem. Foram avaliadas as ordens de reação do PCE e MIBK, através da variação da concentração das substâncias com o tempo. Ao se traçar gráficos de concentração *versus* tempo, observa-se o perfil da curva que mostra o comportamento cinético para esta substância, isto é, se a curva for uma exponencial decrescente, para cada ponto desta curva pode-se traçar uma tangente. A inclinação da tangente para cada ponto da curva é chamada então de velocidade instantânea. Assim, a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração da substância em todos os estágios da reação.

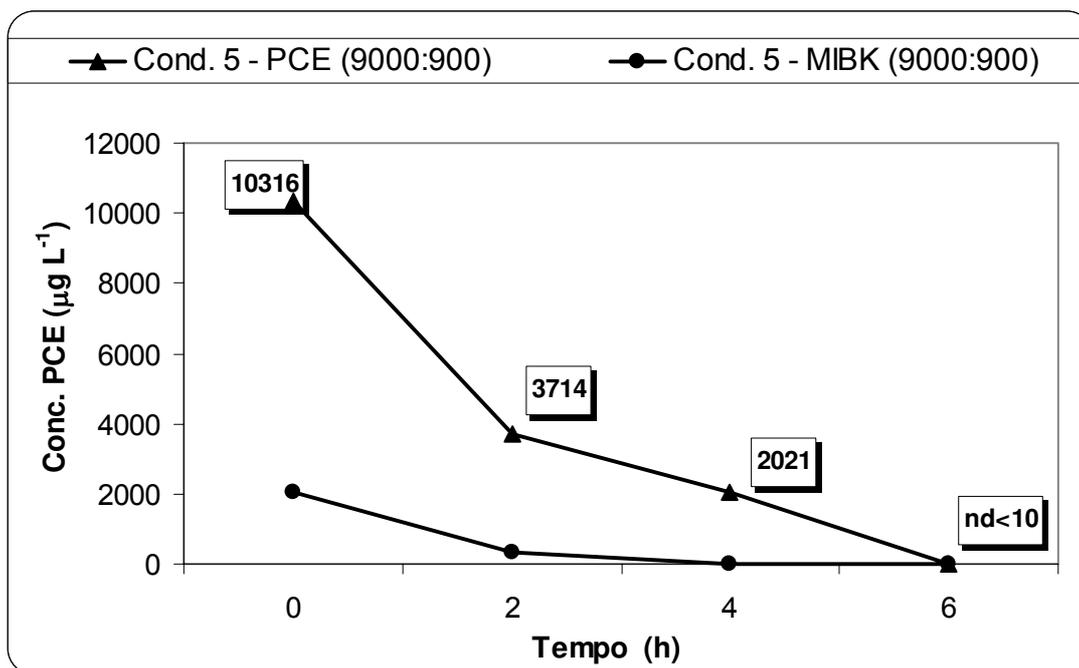


Figura 23. Remoção de PCE e MIBK com o tratamento Oxidativo Fenton (Teste 5)

A inclinação da tangente no ponto inicial da reação será então a taxa inicial de consumo da substância em estudo. Para reações de ordem zero, a velocidade é constante, isto é, a inclinação das tangentes para todos os pontos é a mesma. Assim quando a reação for de ordem zero, nota-se uma reta quando se traçar um gráfico da concentração dos contaminantes em função do tempo.

A seguir estão apresentados os gráficos (Figs 24 a 31) que mostram a variação PCE e MIBK, apenas para o teste 2, para cada uma das 4 condições dos reagentes. Para os gráficos que a reta é o melhor ajuste dos pontos, indica que é uma reação de ordem zero, conforme observado para o PCE, nas condições 1 e 4, e para o MIBK, nas condições 1 e 2. Para os demais casos, os gráficos indicam que a exponencial é o melhor ajuste dos pontos, mostrando tratar-se de exemplos de reação de primeira ordem

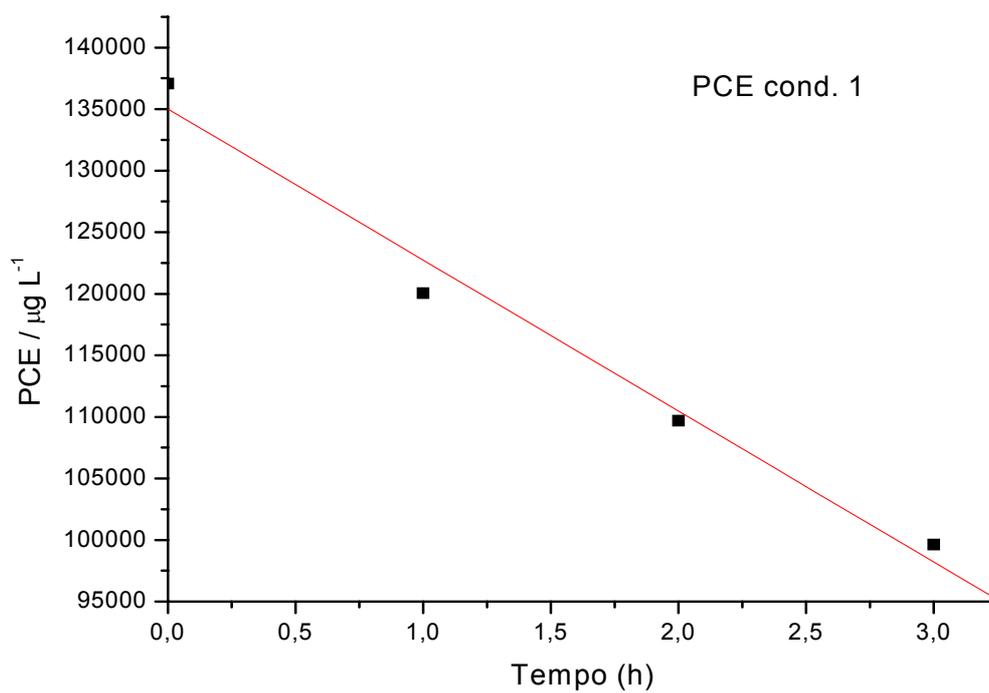


Figura 24. Variação de PCE para Teste 2 (Cond. 1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4 - 3000 :3$)

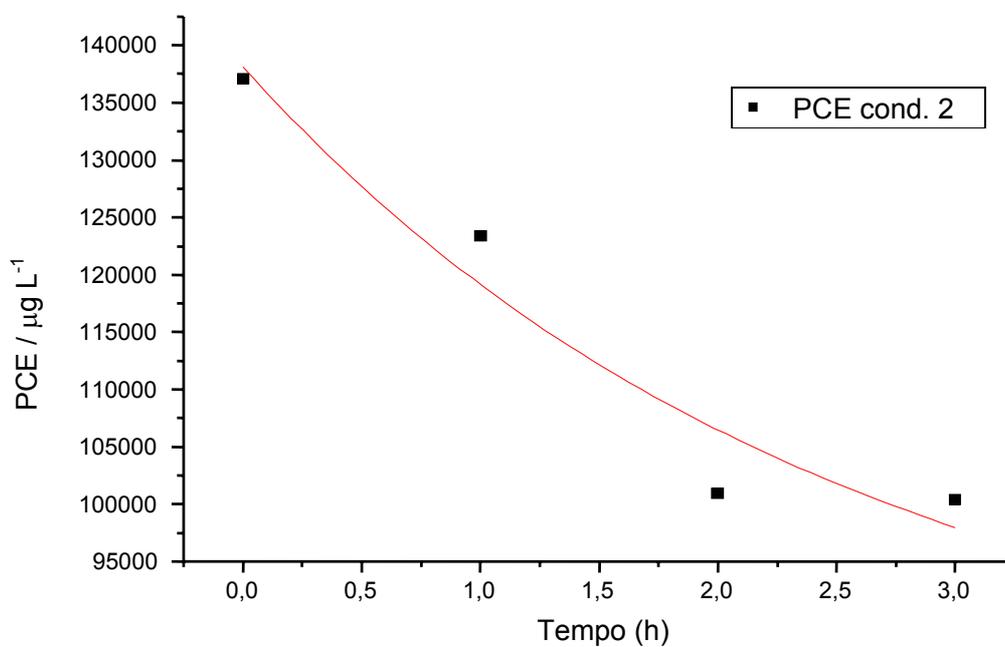


Figura 25. Variação de PCE para Teste 2 (Condição 2 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4 - 300 :3$)

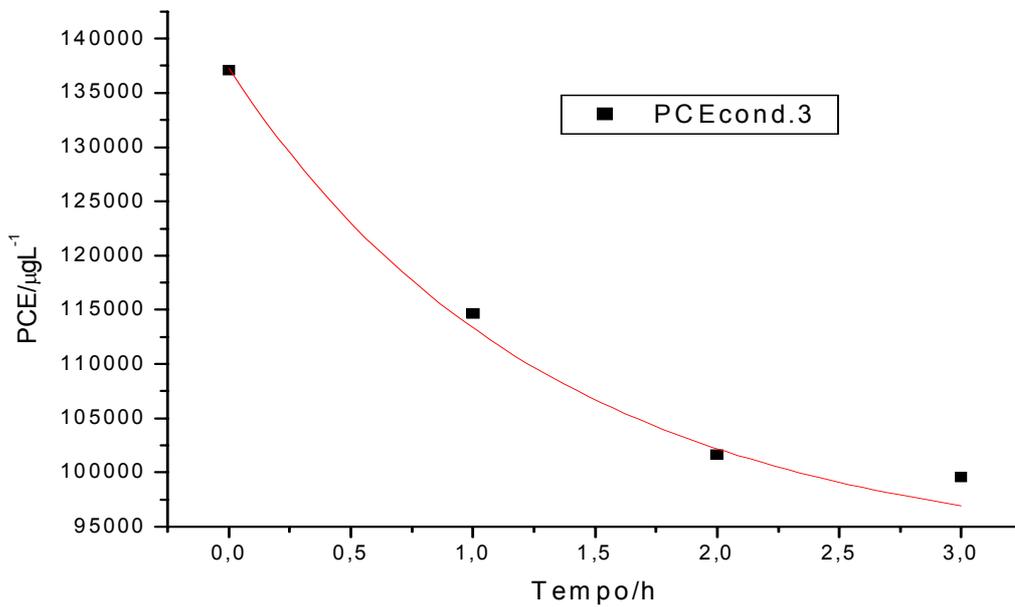


Figura 26. Variação de PCE para Teste 2 (Condição 3 - H₂O₂:FeSO₄ – 300 :30)

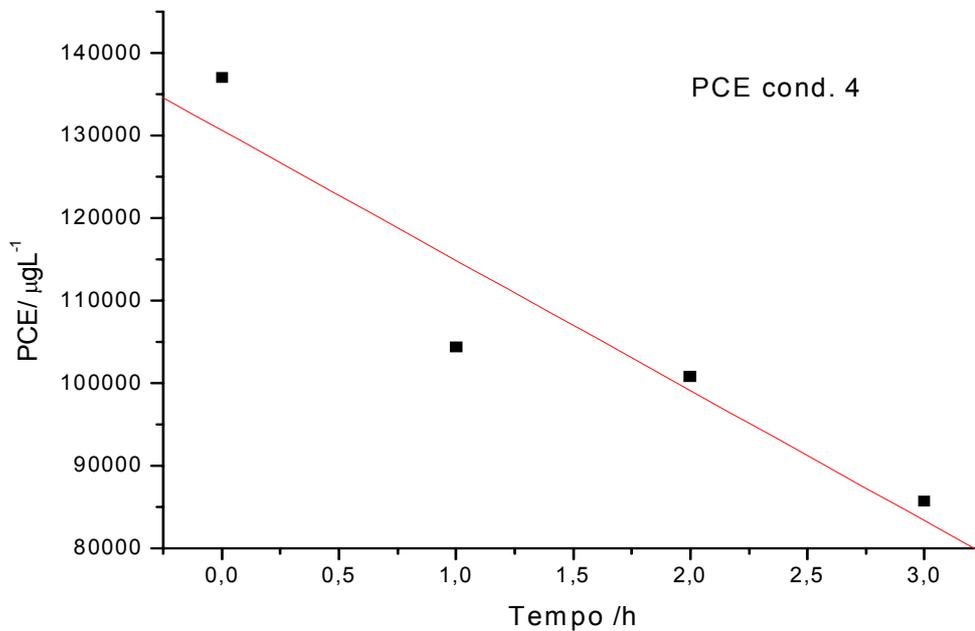


Figura 27. Variação de PCE para Teste 2 (Condição 4 - H₂O₂:FeSO₄ – 3000 :30)

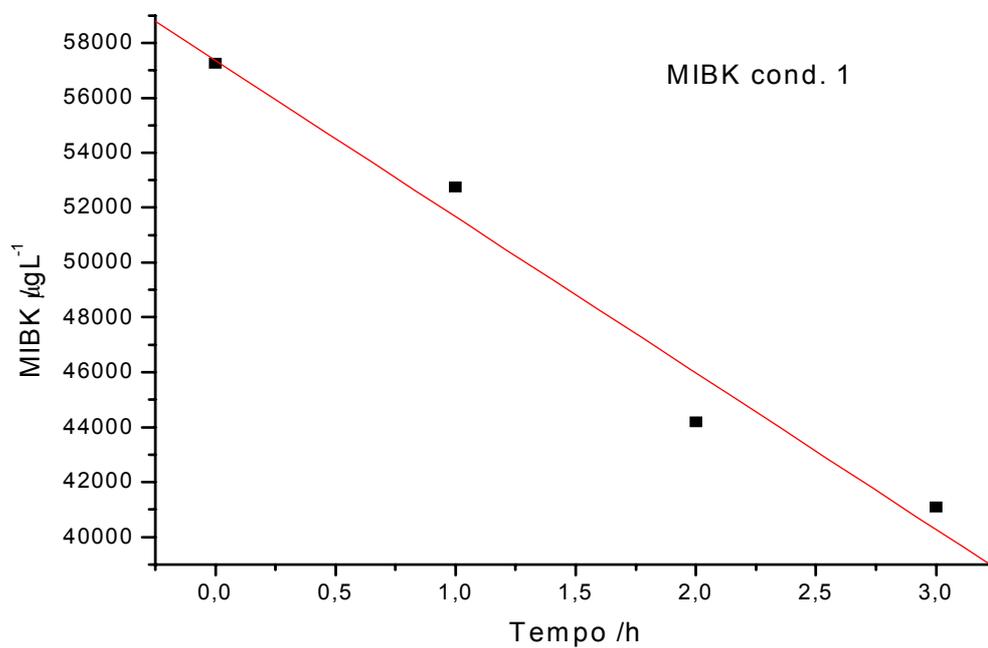


Figura 28. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 1 - H₂O₂:FeSO₄ – 3000 :3)

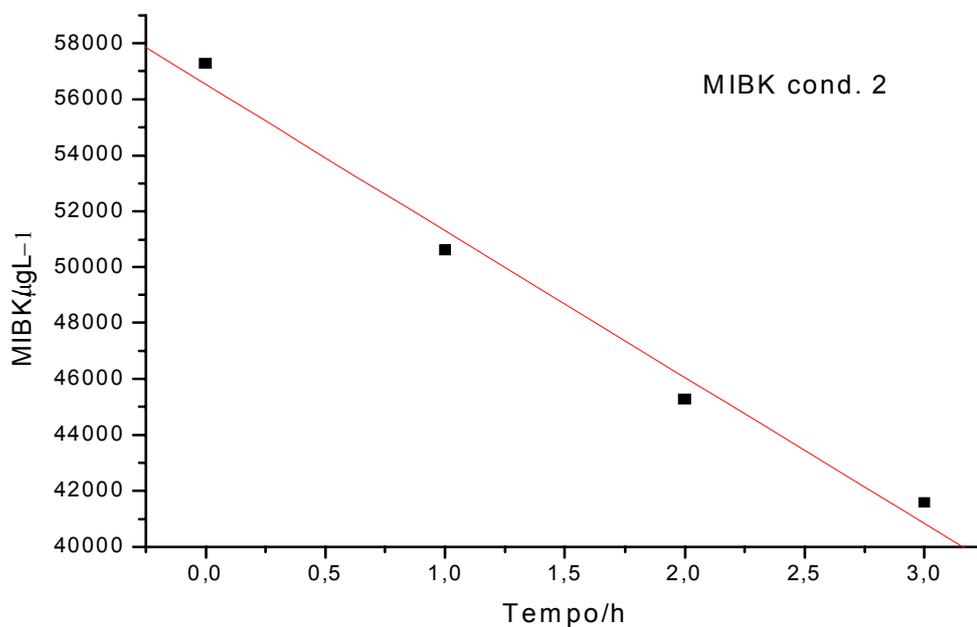


Figura 29. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 2 - H₂O₂:FeSO₄ – 300 :3)

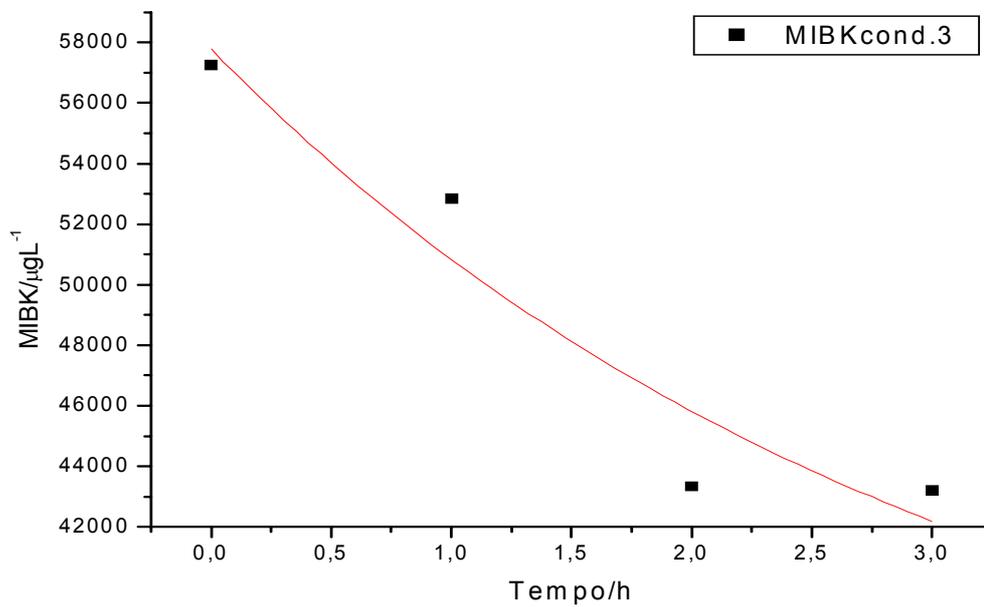


Figura 30. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 3 - H₂O₂:FeSO₄ – 300 :30)

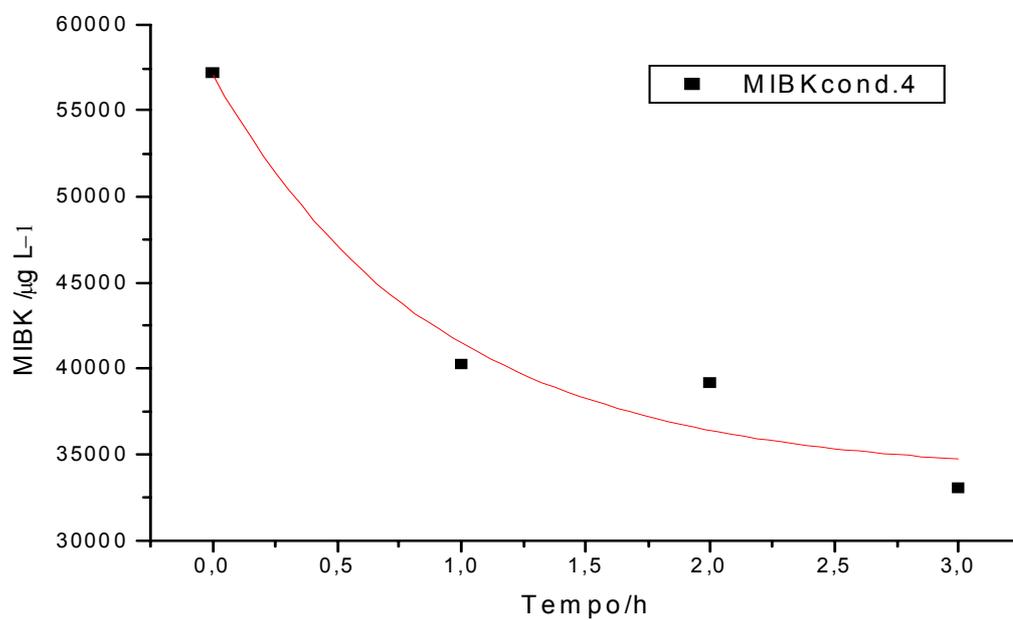


Figura 31. Variação de MIBK para Teste 2 (Condição 4 - H₂O₂:FeSO₄ – 3000:30)

5.2.4. Otimização da dosagem de peróxido

Como o custo do insumo peróxido de hidrogênio influencia fortemente o tratamento, mas também está relacionado com viabilidade econômica da aplicação processo oxidativo, empregando o reagente de Fenton, foi realizado um teste de otimização do peróxido de hidrogênio, com o objetivo de minimizar o consumo com a máxima eficiência de tratamento dentro do menor tempo possível. Os testes, inicialmente realizados a pH 2, seguem resumidos na Tab. 21.

Novamente os resultados demonstram um aumento na eficiência de eliminação e redução do tempo de tratamento que está diretamente associada ao aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Dentro da primeira hora, desta vez empregando a condição 5, foi obtido um abatimento significativo (66% para o PCE e 97% para o MIBK), dentro de comportamento cinético de 1ª. Para obter uma eliminação superior a 90% do PCE, foi necessário um período de 3 horas. Os resultados obtidos com relação à eliminação do PCE e de MIBK nestas condições, são mostrados nas Figuras 32 e 33.

Tabela 21. Resultados obtidos na otimização da dosagem de H₂O₂ e FeSO₄

| Tempo (h) | Relações H ₂ O ₂ : FeSO ₄ (mg L ⁻¹) | | | |
|-------------------|--|----------|----------|----------|
| | 9000:900 | 6000:600 | 3000:300 | 1000:100 |
| | PCE (µg L ⁻¹) | | | |
| 0 | 32192 | 32192 | 32192 | 32192 |
| 1 | 10982 | 15112 | 21001 | 24765 |
| 2 | 6200 | 14258 | 19598 | 24062 |
| 3 | 2179 | 13371 | 16628 | 23480 |
| 6 | 1992 | 9584 | 15523 | 21920 |
| Redução Final (%) | 93,8 | 70,2 | 51,8 | 31,9 |
| Tempo (h) | MIBK (µg L ⁻¹) | | | |
| 0 | 848 | 848 | 848 | 848 |
| 1 | 48 | 246 | 527 | 843 |
| 2 | 25 | 188 | 522 | 815 |
| 3 | 14 | 112 | 464 | 781 |
| 6 | 11 | 104 | 447 | 782 |
| Redução Final (%) | 98,8 | 87,7 | 45,3 | 7,9 |

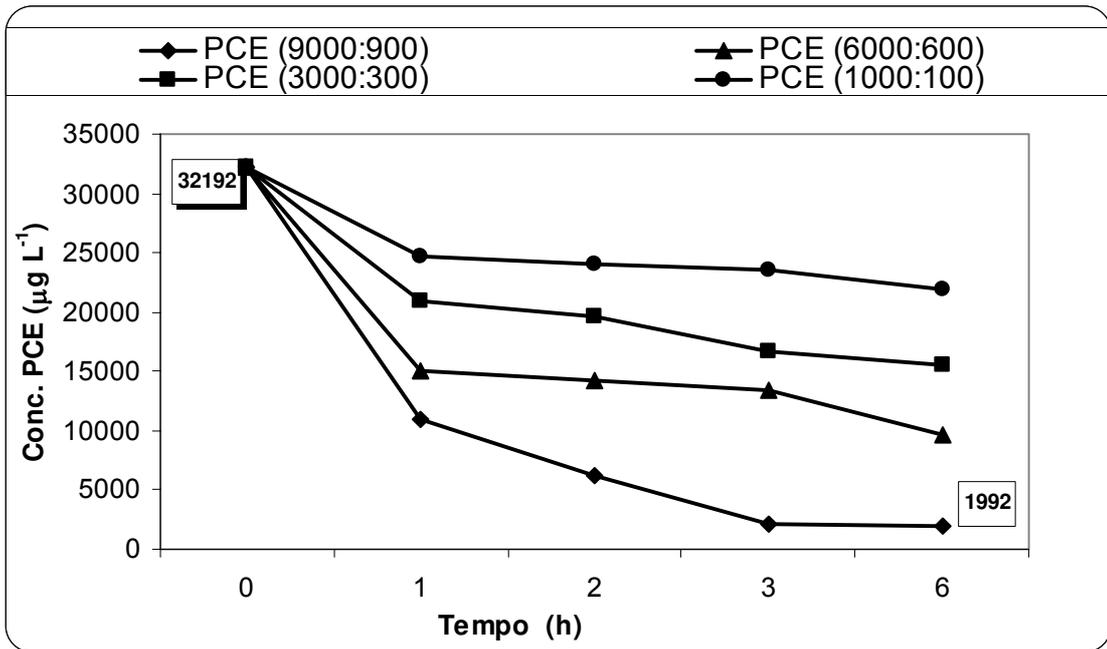


Figura 32. Remoção do PCE com a otimização da dosagem de H₂O₂ e FeSO₄

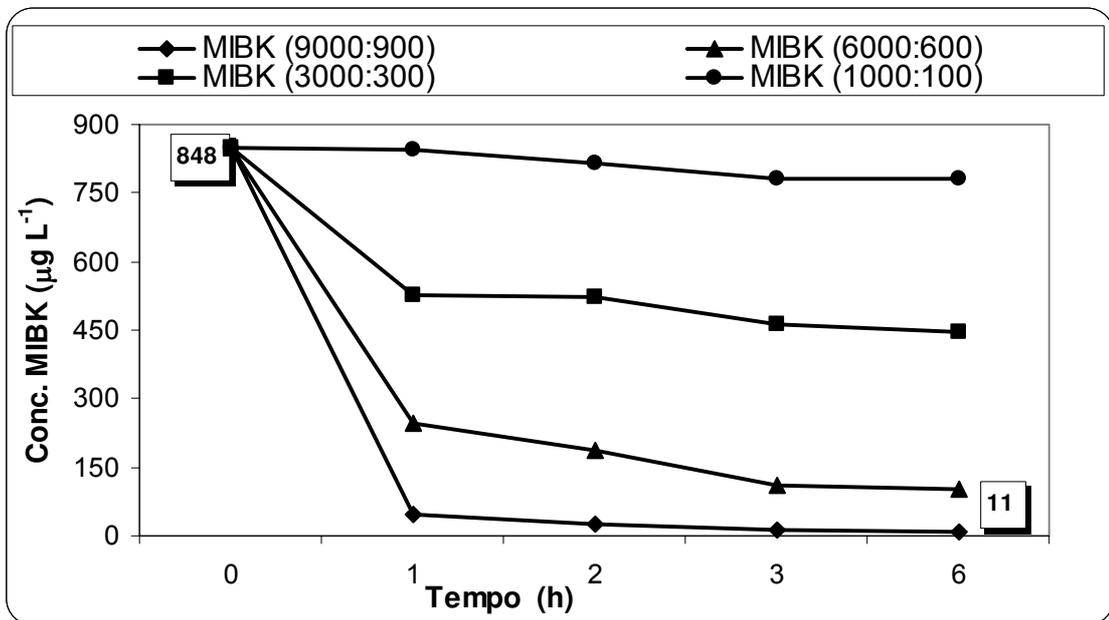


Figura 33. Remoção do MIBK com a otimização da dosagem de H₂O₂ e FeSO₄

5.2.5. Influência do pH

De acordo a literatura (US Peroxide, 2004) o pH exerce forte influência na eficiência do tratamento empregando o reagente de Fenton, seja por precipitação do Ferro (pH alcalino) ou pela instabilidade do íon hidroxila (pH ácido). Visando avaliar a influência do pH, foi realizado um ajuste para pH 3 conforme descrito no item 4 “Materiais” empregando-se as 2 concentrações que promoveram a maior efetividade na eliminação dos solventes estudados. A Tab. 22 apresenta uma comparação dos resultados obtidos, bem como a redução percentual dos níveis de PCE e MIBK para cada condição em função do tempo a pH 2 e 3 para diversas condições. As Figs. 34 e 35 mostram a remoção do PCE em função do tempo a pH 2 e 3 para diversas condições.

Para o caso do PCE, os resultados demonstram que remoções superiores a 90% somente foram atingidas mediante o emprego da proporção dos reagentes $H_2O_2 : FeSO_4$ ($9000 \text{ mg L}^{-1} : 900 \text{ mg L}^{-1}$). Com o ajuste a pH 3, esta remoção foi atingida dentro de um período de 2 horas, ao passo que a pH 2 foi requerido um período de 3 horas. O emprego da proporção $H_2O_2 : FeSO_4$ ($6000 \text{ mg L}^{-1} : 600 \text{ mg L}^{-1}$) permitiu uma redução máxima de 80,6%, somente após um intervalo de 6 horas de ensaio.

Tabela 22. Remoções dos solventes em função do tempo com ajuste de pH

| Tempo (h) | Relações $H_2O_2 : FeSO_4$ (mg/L); (pH) | | | | | | | | | |
|-----------|---|------------|-----------------|------------|--------------|-----------------|------------|-----------------|------------|--------------|
| | 9000:900 (pH=2) | | 9000:900 (pH=3) | | Comparação | 6000:600 (pH=2) | | 6000:600 (pH=3) | | Comparação |
| | PCE (ug/L) | Redução(%) | PCE (ug/L) | Redução(%) | Melhoria (%) | PCE (ug/L) | Redução(%) | PCE (ug/L) | Redução(%) | Melhoria (%) |
| 0 | 32192 | 0,0 | 32192 | 0,0 | 0,0 | 32192 | 0,0 | 32192 | 0,0 | 0,0 |
| 1 | 10982 | 65,9 | 6403 | 80,1 | 14,2 | 17012 | 47,2 | 15112 | 53,1 | 5,9 |
| 2 | 6200 | 80,7 | 2360 | 92,7 | 11,9 | 14258 | 55,7 | 12473 | 61,3 | 5,5 |
| 3 | 2179 | 93,2 | 799 | 97,5 | 4,3 | 13371 | 58,5 | 10243 | 68,2 | 9,7 |
| 6 | 1992 | 93,8 | 84 | 99,7 | 5,9 | 9584 | 70,2 | 6241 | 80,6 | 10,4 |
| Tempo (h) | MIBK(ug/L) | Redução(%) | MIBK(ug/L) | Redução(%) | Melhoria (%) | MIBK(ug/L) | Redução(%) | MIBK(ug/L) | Redução(%) | Melhoria (%) |
| 0 | 848 | 0,0 | 848 | 0,0 | 0,0 | 848 | 0,0 | 848 | 0,0 | 0,0 |
| 1 | 48 | 94,3 | 27 | 96,8 | 2,5 | 246 | 71,0 | 171 | 79,9 | 8,9 |
| 2 | 25 | 97,1 | 10 | 98,8 | 1,7 | 188 | 77,8 | 112 | 86,8 | 8,9 |
| 3 | 14 | 98,3 | 7 | 99,2 | 0,8 | 112 | 86,8 | 192 | 92,8 | 6,0 |
| 6 | 11 | 98,8 | 4 | 99,5 | 0,8 | 104 | 87,7 | 52 | 93,8 | 6,1 |

Nota: O valor indicado como “melhoria” corresponde ao incremento na remoção obtido para o pH 3, quando comparado com o valor obtido para o pH 2.

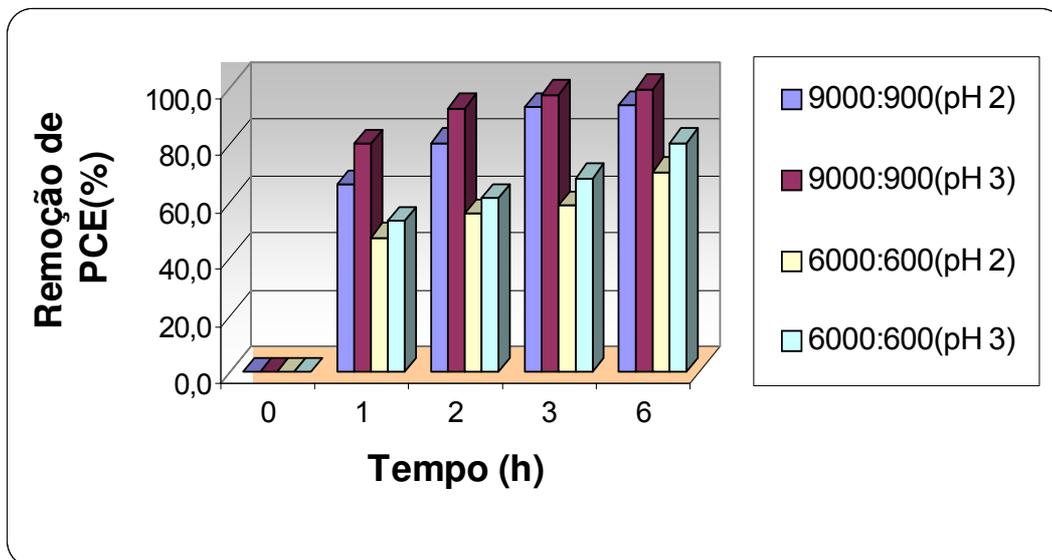


Figura 34. Remoção do PCE em função do ajuste de pH e da relação $H_2O_2 : Fe$

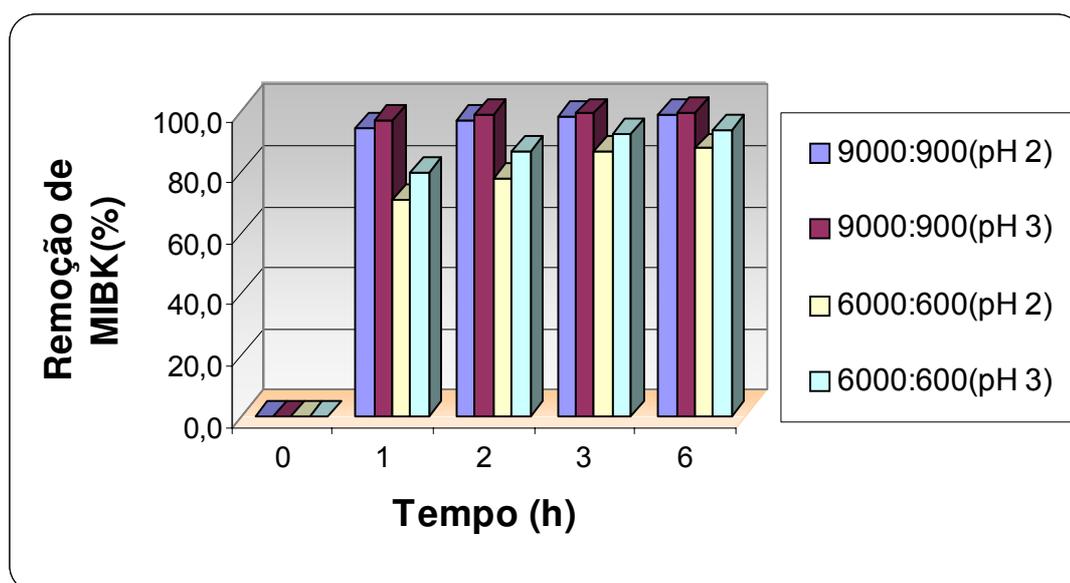


Figura 35. Remoção do MIBK em função do ajuste de pH e da relação $H_2O_2 : Fe$

Para o MIBK, presente em concentração bem inferior a do PCE, o período de 1 hora foi suficiente para se obter taxas de remoção superiores a 90%, empregando a relação 9000:900. Portanto, apesar do ajuste para o pH 3 promover um aumento na eficiência de tratamento para todas as condições testadas, este aumento não é suficiente para aplicar

uma menor concentração dos reagentes empregados. Caso se deseje uma remoção superior a 90% para o PCE, deve-se empregar a relação Peróxido de H_2O_2 : $FeSO_4$ de 9000:900 $mg L^{-1}$. Conforme indica a literatura (Waite, 2002) o reagente de Fenton é mais efetivo na faixa de pH entre 2 e 4, com um pH ótimo de aproximadamente 3. Para valores de pH >4 a inatividade do reagente de Fenton é atribuída a decomposição mais rápida do H_2O_2 em água e oxigênio (Kiwi & Pulgarin, 1993).

5.2.6. Avaliação da Influência sobre o Carbono Orgânico Total

A avaliação da influência sobre o PCE, MIBK e Carbono Orgânico Total (TOC) foi realizada sob as condições referentes ao Teste 5 sendo avaliada a taxa de remoção do TOC pelo tratamento oxidativo com o reagente de Fenton. Os resultados obtidos estão resumidos na Tab. 23 e os gráficos referentes à eliminação de PCE, MIBK e TOC são apresentados nas Figs. 36, 37 e 38.

Os resultados indicam que, apesar do abatimento de grandes proporções de PCE e MIBK, ocorre somente a redução parcial do TOC. Este fato confirma a eliminação seletiva dos solventes estudados e a presença de carga orgânica associada a outros compostos recalcitrantes (Manahan, 2000) não eliminados pelo tratamento oxidativo. Observou-se que o teor inicial de PCE somado ao teor de MIBK, totaliza apenas 25,4 $mg L^{-1}$, sendo assim responsável por menos de 3,5% do Carbono Orgânico Total presente no efluente testado. Todavia, através da análise dos cromatogramas (GC/MS), não foram detectados outros compostos orgânicos formados após a adição do oxidante, confirmando a ausência de contaminantes indesejáveis, como os descritos na legislação vigente, atestando a eficiência do processo apesar da remoção parcial do TOC.

Tabela 23. Eliminação de PCE, MIBK e TOC para a condição do Teste 5

| Tempo (h) | PCE ($\mu g L^{-1}$) | Remoção (%) | MIBK ($\mu g L^{-1}$) | Remoção (%) | TOC ($mg L^{-1}$) | Remoção (%) |
|-----------|------------------------|-------------|-------------------------|-------------|---------------------|-------------|
| 0 | 14175 | 0 | 11294 | 0 | 722 | 0,0 |
| 1 | 7429 | 47,6 | 253 | 97,8 | 439 | 39,2 |
| 2 | 4304 | 69,6 | 91 | 99,2 | 430 | 40,4 |
| 3 | 2738 | 80,7 | 54 | 99,9 | 430 | 40,4 |

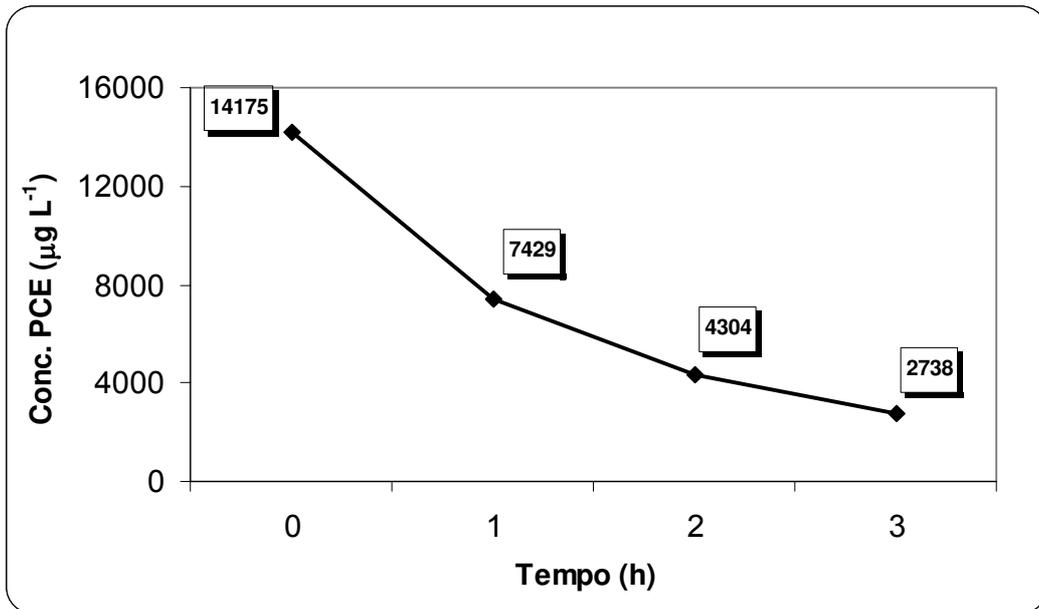


Figura 36. Remoção de PCE para a condição 5

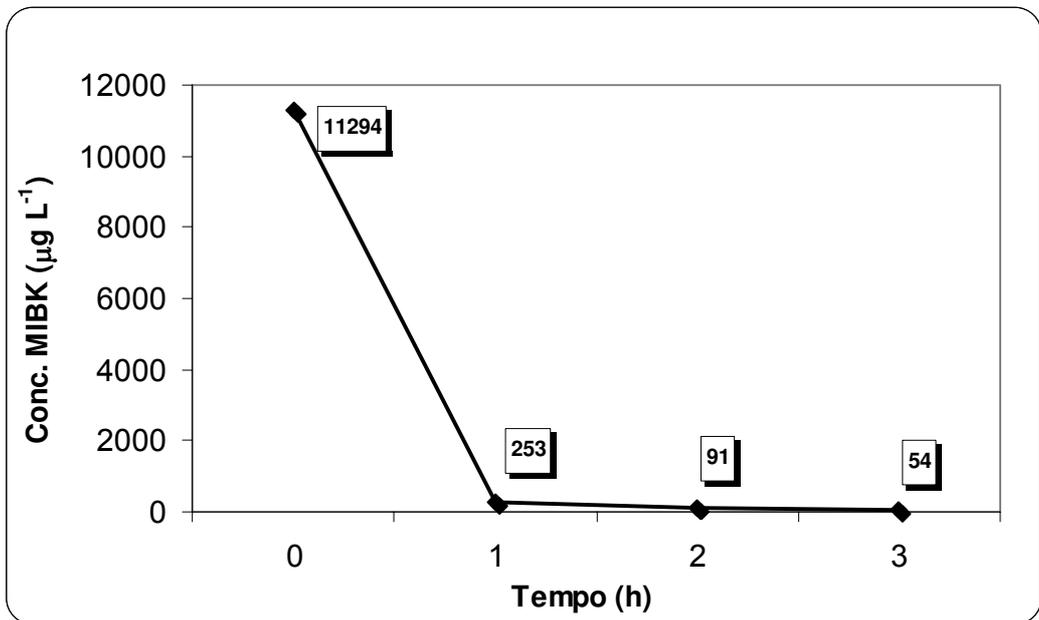


Figura 37. Remoção de MIBK para a condição 5

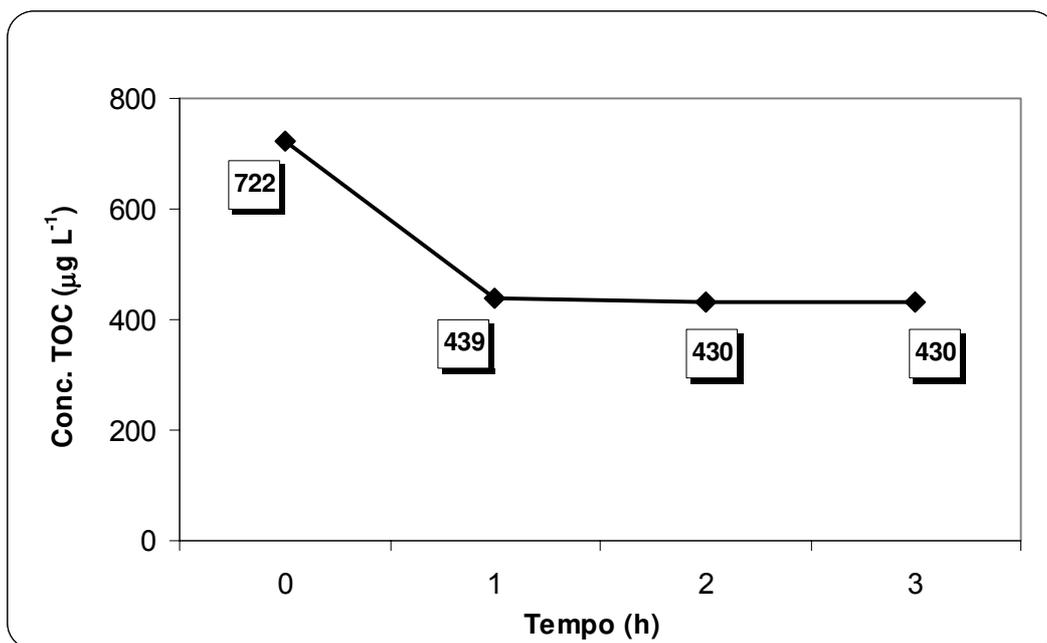


Figura 38. Remoção do Carbono Orgânico Total (TOC) para a condição 5

5.3. Tratamento Redutivo com Ferro Zero Valente

Com relação ao Tratamento Redutivo com Ferro Zero Valente, seguem relatados os testes realizados empregando ferro metálico na forma de limalhas. Os testes foram conduzidos conforme descrito nos capítulos 3 e 4, “Materiais” e “Métodos”. A Tab. 24 resume os resultados obtidos.

Tabela 24. Resultados dos Tratamentos Redutivos com Ferro Zero Valente

| Tempo (h) | Teste 1 | | Teste 2 | |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | PCE (µg L ⁻¹) | MIBK (µg L ⁻¹) | PCE (µg L ⁻¹) | MIBK (µg L ⁻¹) |
| 0 | 2354 | 1386 | 17617 | 1787 |
| 1 | 1276 | 1283 | 14561 | 1698 |
| 2 | 1045 | 1179 | 12878 | 1455 |
| 3 | 249 | 1157 | 9757 | 1452 |
| 6 | - | - | 4899 | 1408 |
| Redução Final (%) | 89,4 | 16,5 | 72,2 | 21,2 |

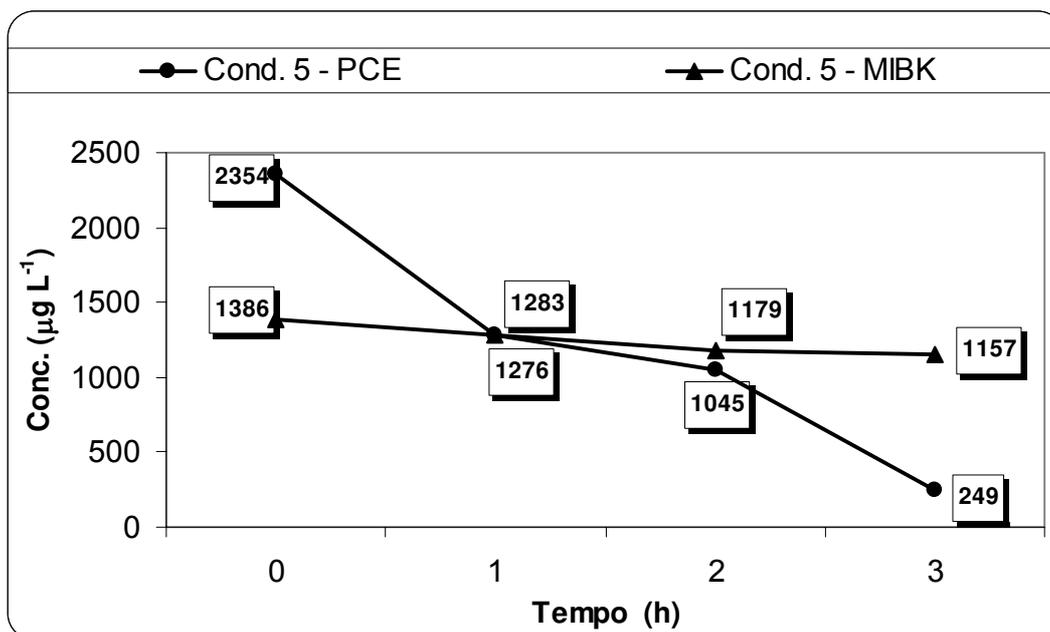


Figura 39. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Redutivo (Teste 1)

Os resultados do Teste 1 no gráfico da Fig. 39, e demonstraram eficiência na eliminação do PCE e praticamente nenhuma influência nos níveis de MIBK, confirmando o esperado para o processo de degradação redutiva associada à desalogenação. Porém, apesar da simplicidade na execução do tratamento dentro do período estudado, a remoção não foi completa e os níveis residuais poderiam se constituir em problemas.

Visando avaliar a reprodutibilidade do teste e a possibilidade do uso do ferro para mais de um tratamento, o mesmo ferro metálico foi filtrado lavado e o teste foi repetido nas mesmas condições, empregando o mesmo ferro para outra amostra de efluente. Os resultados são apresentados no gráfico da Fig. 40.

Os resultados confirmam a performance do Ferro Zero para a redução dos níveis de Percloroetileno, para o qual foi obtido um abatimento de 45,3%. Novamente não houve efeito significativo sobre a concentração de MIBK. Os resultados mostraram a viabilidade do reuso do ferro zero para mais de uma operação de tratamento. Novamente não houve a remoção completa do PCE.

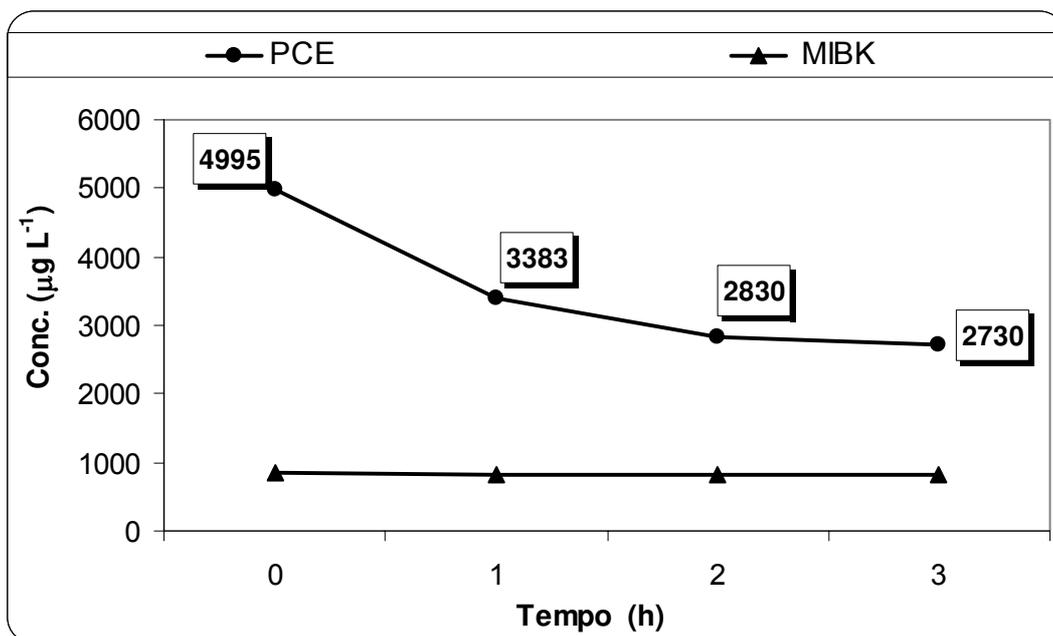


Figura 40. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Redutivo (Teste 2)

5.3.1. Subprodutos do Tratamento Redutivo

Assim como no tratamento oxidativo pelo reagente de Fenton, foi realizado o acompanhamento cromatográfico aplicando a técnica de cromatografia em fase gasosa com detector de massas (HS/GC/MS). Através desta análise, foi detectada a presença de traços de tricloroetileno (TCE) somente após a realização do tratamento redutivo, conforme descrito por Arnold *et alii* (2000), que detectou a presença de TCE, etileno e etano como os produtos de degradação do TCE, este subproduto pode estar associado à desalogenação parcial, que se constitui em uma das etapas do tratamento redutivo. Os resultados analíticos são apresentados na Tab. 25. No teste redutivo 2, nota-se o aumento da concentração de TCE com o tempo, confirmando a geração deste composto durante o processo de desalogenação do PCE.

Tabela 25. Subprodutos gerados durante o Tratamento Redutivo

| Tricloroetileno ($\mu\text{g L}^{-1}$) | | | | |
|--|--------|---------|---------|---------|
| Teste Redutivo | 1 hora | 2 horas | 3 horas | 4 horas |
| 1 | 2 | 4 | 3 | - |
| 2 | 19 | 34 | 39 | 72 |

A análise dos resultados nos mostra um aumento na geração do TCE associado com o tempo bem como com a maior carga inicial de PCE.

5.3.2. Reuso do Ferro Tratamento Redutivo

Os resultados obtidos referentes ao reuso do ferro zero no tratamento redutivo estão mostrados na Tab. 26 e na Fig. 41.

Tabela 26. Resultados obtidos para reprodutibilidade com Tratamento oxidativo

| Tempo (h) | PCE 1 ($\mu\text{g L}^{-1}$) | PCE 2 ($\mu\text{g L}^{-1}$) | PCE 3 ($\mu\text{g L}^{-1}$) | PCE 4 ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Média ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Desvio Padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 0 | 16928 | 17870 | 17599 | 16730 | 17282 | 540 |
| 1 | 13998 | 14126 | 14532 | 13600 | 14064 | 384 |
| 2 | 11738 | 12003 | 11920 | 11449 | 11778 | 245 |
| 4 | 9556 | 9109 | 8930 | 9473 | 9267 | 297 |
| 6 | 5132 | 4968 | 4129 | 5339 | 4892 | 531 |
| Redução Final (%) | 69,7 | 72,2 | 76,5 | 68,1 | 71,6 | 3,7 |

Os resultados da Tab. 26 mostram que o ensaio, repetido 4 (quatro) vezes, comprova a reprodutibilidade do tratamento redutivo. Comprovando ainda a possibilidade do uso múltiplo do mesmo Ferro Zero Valente em pelo menos 4 bateladas de tratamento consecutivas.

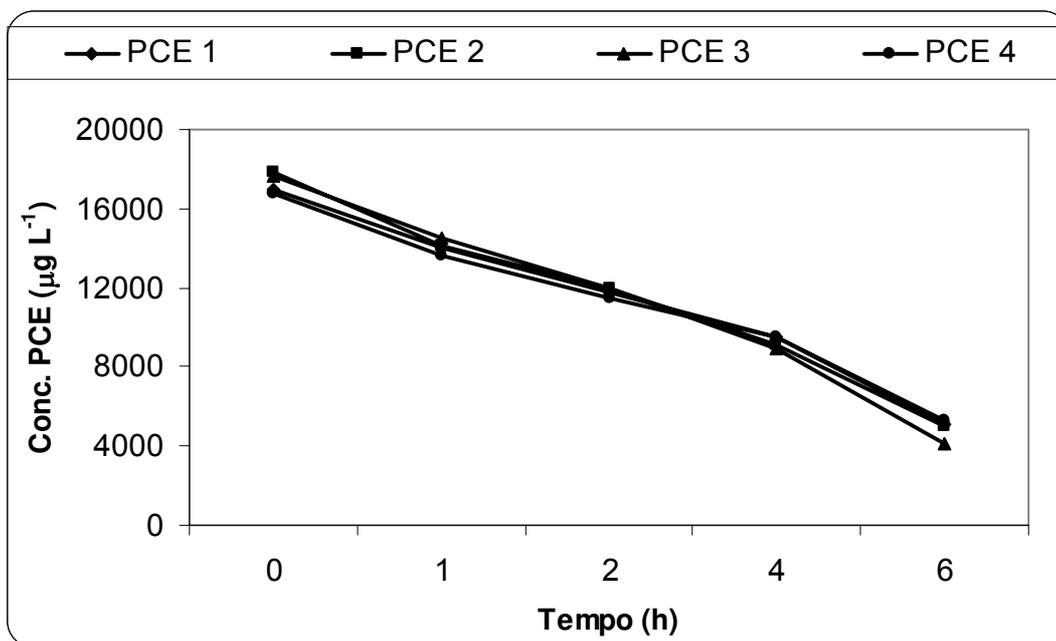


Figura 41. Avaliação do reuso do ferro no Tratamento Redutivo

5.4. Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo

Os resultados obtidos referentes ao tratamento combinado Redutivo/Oxidativo estão mostrados na Tab. 27 e na Fig. 42.

Tabela 27. Resultados obtidos com Tratamento Combinado Redutivo e Oxidativo

| Parâmetro | PCE | MIBK |
|--|--------|--------|
| Concentração Inicial (µg L ⁻¹) | 14086 | 8407 |
| Concentração após 1 hora de Tratamento Redutivo (µg L ⁻¹) | 2052 | 8222 |
| Remoção pelo tratamento redutivo (%) | 85,4 | 2,2 |
| Concentração após 1 hora de Tratamento Oxidativo (µg L ⁻¹) | nd<5 | nd<4 |
| Remoção Total (%) | > 99,9 | > 99,9 |
| pH inicial | 3 | 3 |

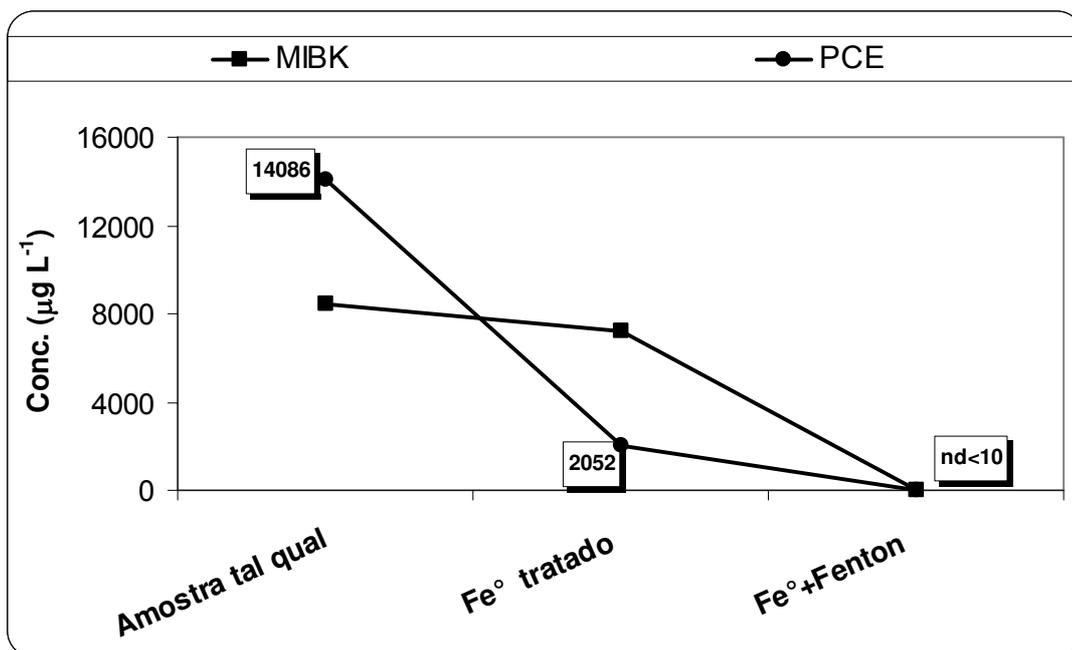


Figura 42. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Combinado

Considerando os resultados obtidos, o tratamento combinado permitiu grande redução do tempo de tratamento atingindo a total eliminação do PCE e do MIBK dentro do período de 1 hora.

Para avaliar a viabilidade do reuso do ferro metálico, o material contido na coluna foi lavado com água potável e empregado em uma série de cinco repetições com este mesmo efluente. Ao final do quinto teste, ainda foi obtido abatimento total do PCE e MIBK, dentro do período de 1 hora. Apesar do consumo de hidróxido de sódio para o ajuste do pH, este não implica em uma etapa desnecessária uma vez que a neutralização necessitará ser realizada de qualquer forma no efluente final da ETE.

5.5. Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO₄

Os resultados obtidos para o tratamento combinado com supressão da adição de FeSO₄ mediante adição de 6.000 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio seguem mostrados na Tab. 28 e na Fig. 43.

Apesar da alta taxa de remoção do PCE (> 97 %), não foi obtido um abatimento de modo a atingir o exposto na legislação (50 µg L⁻¹).

Tabela 28. Resultados obtidos com o Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO₄ mediante adição de 6.000 mg L⁻¹ de H₂O₂

| Parâmetro | PCE | MIBK |
|---|-------|--------|
| Concentração Inicial (µg L ⁻¹) | 19482 | 980 |
| Concentração após 1 hora de Tratamento Redutivo (µg L ⁻¹) | 15325 | 938 |
| Remoção pelo tratamento redutivo (%) | 21,3 | 4,3 |
| Concentração após 1 hora tratamento oxidativo (µg L ⁻¹) | 531 | nd<4 |
| Remoção Total (%) | 97,3 | > 99,9 |
| Concentração de ferro na saída da coluna (mg L ⁻¹)* | 19 | |
| pH inicial | 3,4 | |

Nota: (*) Equivalente a uma concentração de 52 mg L⁻¹ de FeSO₄.(152 g mol⁻¹)

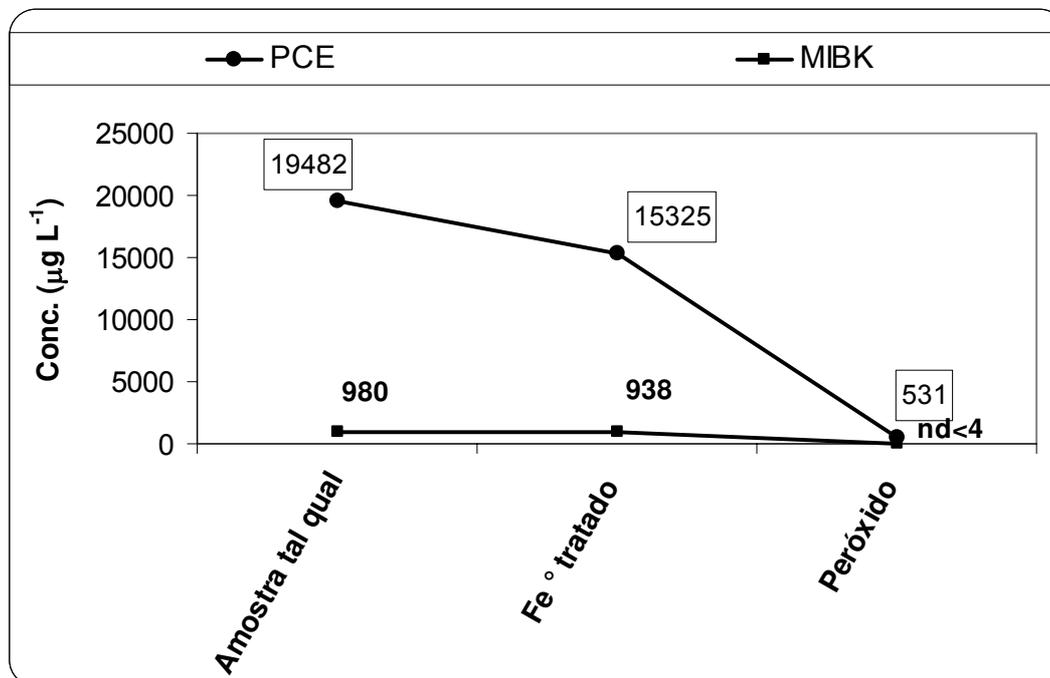


Figura 43. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Combinado com supressão da adição de FeSO₄ mediante adição de 6.000 mg L⁻¹ de H₂O₂

A partir destes dados, foi realizado um aumento da concentração de peróxido no efluente, retornando para a concentração testada anteriormente de 9.000 mg L⁻¹. Mostrado na Fig. 44 e na Tab. 29.

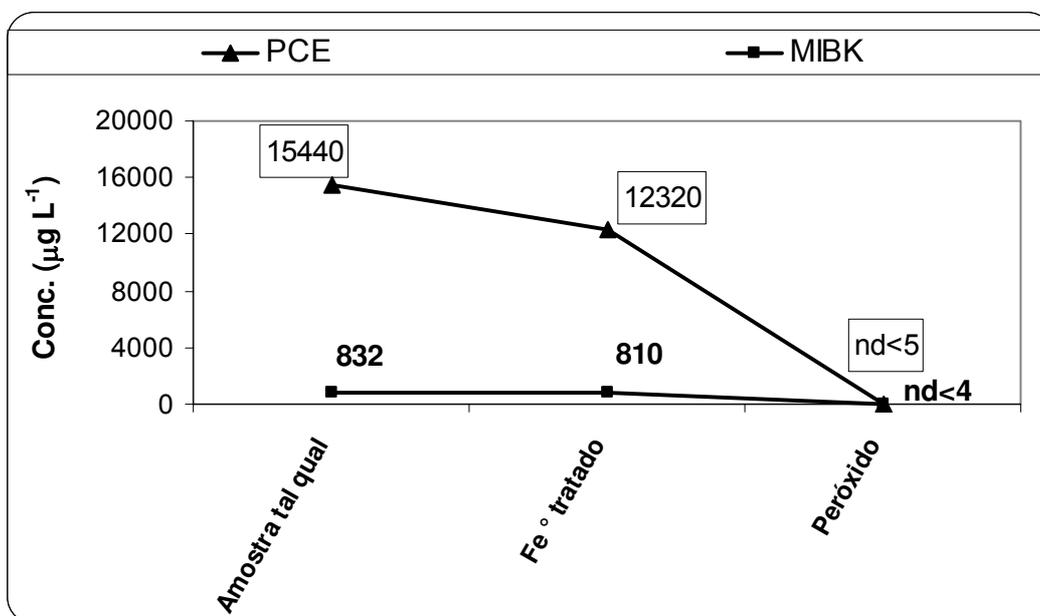


Figura 44. Remoção de PCE e MIBK com Tratamento Combinado com supressão da adição de FeSO₄ mediante adição de 9.000 mg L⁻¹ de H₂O₂

Tabela 29. Resultados obtidos com o Tratamento Combinado com Supressão da Adição de FeSO₄ mediante adição de 9.000 mg L⁻¹ de H₂O₂

| Parâmetro | PCE | MIBK |
|---|--------|--------|
| Concentração Inicial (µg L ⁻¹) | 15440 | 832 |
| Concentração após 1 hora de Tratamento Redutivo (µg L ⁻¹) | 12320 | 810 |
| Remoção pelo tratamento redutivo (%) | 20,2 | 2,6 |
| Concentração após 1 hora tratamento oxidativo (µg L ⁻¹) | nd<5 | nd<4 |
| Remoção Total (%) | > 99,9 | > 99,9 |
| Concentração de ferro na saída da coluna (mg L ⁻¹)* | | 18 |
| pH inicial | | 3,4 |

Nota: (*) Equivalente a um teor de 90 mg L⁻¹ de FeSO₄.

5.6. Avaliação dos custos

Na tabela 30 estão relacionados os custos dos insumos empregados nos processos de tratamento em Dezembro de 2004.

Tabela 30. Dados Iniciais de custos

| Parâmetro | Valores |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Vazão média dos Efluentes | 50 m ³ / dia |
| Custo Peróxido de Hidrogênio (60 %) | R\$ 1,10/kg |
| Custo Sulfato Ferroso | R\$ 0,25/kg |

Estes custos permitem calcular o custo do tratamento oxidativo (Tab. 31)

Tabela 31. Custos do Tratamento Oxidativo Fenton

| Reagentes | Massa (kg / m ³) | Custo (R\$ / kg) | Custo total (R\$ / m ³) |
|---|---------------------------------|---------------------|--|
| Peróxido de Hidrogênio (60%) | 9,00 | 1,10 | 9,90 |
| Sulfato Ferroso.7H ₂ O (técnico) | 0,90 | 0,25 | 0,23 |
| Total | 9,90 | 1,35 | 10,13 |
| Vazão média (m ³ / dia) | 50 | | |
| Custo médio reagentes (R\$ / dia) | 506,25 | | |
| Custo mensal reagentes (R\$ / mês) | 15187,5 | | |

Comparativamente, seguem os custos do tratamento combinado (Tab. 32).

Tabela 32. Custos do Tratamento Combinado Oxidativo e Redutivo

| Reagentes | Massa (kg / m ³) | Custo (R\$ / kg) | Custo total (R\$ / m ³) |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------------|--|
| Peróxido de Hidrogênio (60 %) | 9,00 | 1,10 | 9,90 |
| Ferro Zero * | 0,40 | 1,30 | 0,52 |
| Total | 9,40 | 2,40 | 10,42 |
| Vazão média (m ³ / h) | 50 | | |
| Custo médio reagentes (R\$ / dia) | 521,00 | | |
| Custo mensal reagentes (R\$ / mês) | 15630,0 | | |

A comparação demonstra que os custos do tratamento combinado são apenas pouco superiores (3%) em comparação com o tratamento oxidativo (Fenton). Todavia, o tratamento combinado permite maior segurança e eficiência no tratamento, destruindo os contaminantes em um menor período de tempo.

6. CONCLUSÕES

O tratamento oxidativo empregando o reagente de Fenton apresentou grande eficiência na remoção de solventes dentro do período de tempo de 3 horas. Isto ocorre desde que adotada uma relação de reagentes adequada à carga orgânica presente no efluente específico a ser tratado, visto que esta se baseia em função do “mix” de produção da planta em questão, havendo uma maior concentração dos solventes caso sejam realizadas as referidas etapas que empreguem os solventes.

Como esperado, foi confirmada uma relação direta entre a quantidade dos reagentes empregados e a eficiência do tratamento, sendo que maiores quantidades permitem obter altas taxas de eliminação dentro de um menor tempo de tratamento. Baseado nos testes realizados o emprego da relação 9000:900 mg L⁻¹ (H₂O₂:FeSO₄) produziu a eficiência desejada para a todos os efluentes testados.

Para a amostra sintética contendo PCE, foi confirmado que o tratamento oxidativo empregando o reagente de Fenton caracterizou-se por uma reação com cinética de primeira ordem. Contudo, para as amostras “reais” de efluentes, os resultados mostraram comportamentos variáveis, indicando reações de ordem zero para as condições 1 e 4 e reações de primeira ordem para as condições 2 e 3. Ainda, observou-se um abatimento significativo já dentro da primeira hora do teste, seguido da posterior eliminação contínua, de forma mais lenta, até atingir um alto grau de eliminação dos solventes PCE e MIBK. Os testes de acompanhamento da eliminação do TOC demonstraram que a reação de eliminação ocorre preferencialmente como os solventes testados, contudo não ocorre a mineralização total da carga orgânica devido à presença de outros materiais recalcitrantes. Através da análise cromatográfica, foi possível verificar que os componentes residuais não se constituem em limitantes no âmbito da legislação vigente.

Assim, os testes demonstraram ainda que o uso do tratamento oxidativo empregando o reagente de Fenton consiste em uma alternativa viável para o tratamento do efluente industrial testado, todavia deve ser realizada uma dosagem adequada dos reagentes seguida de um acompanhamento para se verificar o atendimento da legislação (< 50 µg L⁻¹ de PCE).

Com relação aos testes empregando o tratamento redutivo empregando o Ferro Zero Valente, este consiste em uma alternativa de grande simplicidade de aplicação e

possibilita reduções consideráveis nos níveis de PCE dentro de intervalos razoáveis de tempo. Contudo, o tratamento não modifica a concentração do MIBK, apresenta uma cinética mais lenta e requer um maior tempo de tratamento não promovendo a eliminação completa do PCE. Dessa forma, o tratamento redutivo isolado apesar do seu potencial, não consiste em alternativa completa para o tratamento do efluente em questão, visto que seu uso isolado não permite atender a legislação vigente.

Finalmente, com relação ao Tratamento Combinado Redutivo/Oxidativo (Ferro Zero Valente/Reagente de Fenton) proposto neste trabalho, os testes realizados demonstram grande potencial de aplicação como alternativa de tratamento inovadora, permitindo a redução do tempo de tratamento e maximizando sua eficiência. Este tratamento assegura uma maior garantia de que o efluente final conterá níveis de PCE e MIBK abaixo dos limites de detecção da técnica analítica empregada.

As alternativas de Tratamento Oxidativo (Reagente de Fenton) e o Tratamento Combinado Redutivo/Oxidativo poderão agora ser testadas em escala industrial como uma solução viável e definitiva para a presença indesejável dos solventes PCE e MIBK no efluente industrial em questão.

7. TRABALHOS FUTUROS

O conhecimento adquirido com o presente estudo propiciou o desenvolvimento de um grupo de trabalho na empresa, que explora ativamente diversas aplicações das tecnologias de tratamento aqui estudadas, dentre as quais pode-se mencionar diversos exemplos:

- Tratamento de compostos fenólicos em efluentes diversos;
- Implantação de um reator para tratamento de efluentes variados, empregando a reação de Fenton;
- Tratamento oxidativo de emissões gasosas visando o abatimento de poluentes, como dioxinas, furanos e compostos orgânicos voláteis;
- Possível implantação de barreira reativa com ferro zero valente, para o tratamento de águas subterrâneas;
- Estudo para aproveitamento do Ferro Zero Valente empregado nas colunas de tratamento.

8 . ANEXOS

Ficha de Dados de Segurança – Tetracloroetileno e Metil Isobutil Cetona



Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

Data da emissão: 05.03.2004
Edição substituta de 05.08.2003

1. Identificação do produto e da empresa

Identificação da substância/preparação

No. de catálogo: 100964
Nome do produto: Tetracloroetileno puríss.

Uso da substância/preparação

Solvente
Produção química

Empresa/identificação da empresa

Empresa: Merck S/A * Brasil * Rua Mazzini 167/173 *
Cambuci * São Paulo * S.P. * tel.: ++55113209745
No.Telefone de Emergência: São Paulo * tel.: ++551133468578 * Fax: ++551132097544
Rio de Janeiro * tel.: ++552124442211 * Fax: ++552124442001

2. Composição e informações sobre os ingredientes

| | | | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------|
| No.-CAS: | 127-18-4 | No.-Index-CE: | 602-028-00-4 |
| M: | 165.83 g/mol | No-CE: | 204-825-9 |
| Fórmula Hill: | C ₂ Cl ₄ | | |

3. Identificação dos perigos

Possibilidade de efeitos cancerígenos. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

4. Primeiros socorros

Após a inalação: Exposição ao ar fresco. Caso o sinistrado esteja indisposto, chamar um médico. Manter livres as vias respiratórias.
Após contacto com a pele: Lavar abundantemente com água. Tirar a roupa contaminada.
Após contacto com os olhos: Enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta. Consultar um oftalmologista se necessário
Depois de engolir: Carvão activado. Sulfato de sódio (1 colher de sopa / 1/4 litro de água). Evitar o vômito. Perigo de aspiração! Chamar imediatamente um médico.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 100964
Nome do produto: Tetracloroetileno puríss.

5. Medidas de combate a incêndios

Meios adequados de extinção:
Adaptar ao meio ambiente.

Riscos especiais:
Não combustível. Vapores mais pesados do que o ar. Possibilidade de formação de fumos perigosos em caso de incêndio nas zonas próximas. Em caso de incêndio podem formar-se: cloreto de hidrogénio, fosgênio.

Equipamento especial de protecção para o combate ao incêndio:
Não ficar na zona de perigo sem aparelhos respiratórios autónomos apropriados para respiração independente do ambiente. De forma a evitar o contacto com a pele, mantenha uma distância de segurança e utilize vestuário protector adequado.

Outras informações:
Precipitar com água os vapores que se libertem. Evitar a infiltração da água de extinção nas águas superficiais ou nas águas subterrâneas.

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Medidas de protecção para os pessoas:
Não inalar os vapores/aerossóis. Evitar o contacto com a substância. Garantir a ventilação com ar fresco em recintos fechados.

Medidas de protecção do meio ambiente:
Não deixar escapar para a canalização de águas residuais.

Procedimentos de limpeza / absorção:
Absorver com absorvente de líquidos, p.ex., Chemizorb®. Proceder à eliminação de resíduos. Limpar a área afectada.

7. Manuseio e armazenamento

Manuseio

Indicações para o manuseamento seguro:
Trabalhar com chaminé. Não inalar a substância. Evitar a formação de vapores/aerossóis.

Armazenagem:

Hermeticamente fechado. Temperatura de armazenamento: sem limitações.
Ao abrigo da luz.

8. Controle de exposição e proteção individual

Parâmetros específicos de controlo

| | |
|---------------|---|
| EC | |
| Nome | Tetracloroetileno |
| Carcinogénico | Categoria C 3: substância que causa preocupação para o homem possuindo possíveis efeitos carcinogénicos |

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 100964
Nome do produto: Tetracloroetileno puríss.

Equipamento de proteção individual:

As características dos meios de proteção para o corpo devem ser seleccionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de proteção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.

Proteção respiratória: necessário em caso de formação de vapores/aerossóis. Filtro A.

Proteção dos olhos: necessário

Proteção das mãos:

Em contacto total:

Material da luva : viton
Espessura da camada: 0.70 mm
Tempo de ruptura: > 480 Min.

Em contacto com líquido derramado:

Material da luva : nitrilo
Espessura da camada: 0.40 mm
Tempo de ruptura: > 240 Min.

As luvas de proteção a usar têm que obedecer às especificações da directiva EC 89/686/EEC e do padrão resultante EN374, por exemplo KCL 890 Vitoject® (contacto total), 730 Camatril® -Velours (contacto com salpicos). As ruturas acima descritas foram determinadas pelo KCL em testes de laboratório seg. a EN374 com amostras dos tipos de luvas recomendados.

Esta recomendação aplica-se apenas ao produto descrito na ficha de dados de segurança por nós fornecida bem como para a aplicação especificada. Quando houver dissolução ou mistura com outras substâncias e sob as devidas condições houver desvios aos descritos na EN374 por favor contactar o fornecedor de luvas com marcação CE (ex: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Higiene industrial:

Mudar imediatamente a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara.

9. Propriedades físico-químicas

| | | | |
|------------------------------|------------|-------|-------------------|
| Forma: | líquido | | |
| Côr: | incolor | | |
| Odor: | a éter | | |
| Valor de pH | | | não aplicavel |
| Viscosidade dinâmico | (20 °C) | - 0.9 | mPa*s |
| Ponto de fusão | | -22 | °C |
| Ponto de ebulição | (1013 hPa) | 121 | °C |
| Temperatura de ignição | | | não combustivel |
| Ponto de inflamação | | | não inflamável |
| Limites de explosão inferior | | | não aplicavel |
| superior | | | não aplicavel |
| Pressão de vapor | (20 °C) | 19 | hPa |
| Densidade relativa de vapor | | 5.73 | |
| Densidade | (20 °C) | 1.62 | g/cm ³ |
| Solubilidade em água | (20 °C) | 0.16 | g/l |

As Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos para itens de catálogo estão igualmente disponíveis em www.chemdat.info Página 3 de 6

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 100964
Nome do produto: Tetracloroetileno puríss.

Decomposição térmica > 150 °C
log Pow: 3.4 (experimental)

10. Estabilidade e reactividade

Condições a serem evitadas

Aquecimento forte. Formação pode ser: fosgênio.

Substâncias a serem evitadas

metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais em forma de pó, hidróxidos alcalinos, oxigênio (entre outros com metais alcalinos), óxido nítrico.

Produtos de decomposição perigosa

em caso de incêndio: vide o capítulo 5°.

Outras informações

materiais inapropriados: diversos materiais plásticos.

11. Informação toxicológica

Toxicidade aguda

LC₅₀ (inalação, rato): 42.4 mg/l /4 h.

LD₅₀ (oral, rato): 2629 mg/kg.

Sintomas específicos em estudos com animais:

Teste de irritação dos olhos (coelho): Ligeiras irritações.

Teste de irritação da pele (coelho): Ligeiras irritações.

Toxicidade subaguda a crónica

Sensibilização:

Teste de sensibilização (cobaia): Efeito não sensibilizante.

O seu potencial cancerígeno requer maior clarificação.

Outras informações toxicológicas

Após a inalação de vapores: irritação das mucosas, vertigens, sonolência, desmaio, edema pulmonar.

Depois do contacto com a pele: Ligeira irritação.

Depois do contacto com os olhos: Ligeiras irritações. Perigo de opacificação da córnea.

Após ingestão: Se a substância for engolida acidentalmente, ela pode criar problemas de aspiração. Ao penetrar nos pulmões (vômitos!), pode verificar-se um quadro clínico semelhante ao de uma pneumonia (pneumonite química).

Depois de longa exposição ao produto: Sintomas possíveis: dermatite. Risco de reabsorção cutânea.

Efeito desengordurante com formação de pele áspera e gretada.

Após absorção. cefaleias, náuseas, vômitos, perturbações do SNC, narcose.

A absorção pode causar as seguintes lesões: fígado e rins.

Informação adicional

O produto deve ser manipulado com as precauções habituais dos produtos químicos.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 100964
Nome do produto: Tetracloroetileno puríss.

12. Informação ecológica

Degradação biológica:
Biodegradação: 11 % /28 d.
Não facilmente biodegradável.

Comportamento no meio ambiente:
Distribuição: log P(o/w): 3.4 (experimental).
Prevê-se um apreciável potencial de bio-acumulação (log P (o/w) >3).

Efeitos ecotóxicos:
Efeitos biológicos:
Tóxico para organismos aquáticos. Pode causar efeitos negativos a longo prazo no ambiente aquático.

Toxicidade nos peixes: *Onchorhynchus mykiss* LC₅₀: 4.99 mg/l /96 h.
Toxicidade em *Daphnia*: *Daphnia magna* CE₅₀: 22 mg/l /48 h.
Toxicidade em bactérias: *Ps.pudita* CE₁₀: >45 mg/l /18 h.

Dados ecológicos adicionais:
BOD₅: 0.06 g/g.
TOD: 0.39 g/g.
Não permita a entrada em águas, águas residuais ou solos!

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Métodos de tratamento e disposição:

No tratamento e disposição do produto, de seus restos e de embalagens usadas, deve-se atentar para a legislação nos âmbitos municipal, estadual e federal.

14. Informações sobre transporte

Transporte terrestre ADR, RID
UN 1897 TETRACHLOROETHYLEN, 6.1, III

Transporte fluvial ADN, ADNR não testado

Transporte por via marítima IMDG-Code
UN 1897 TETRACHLOROETHYLENE, 6.1, III, Marine Pollutant: P
Ems F-A S-A

Transporte por via aérea CAO, PAX
TETRACHLOROETHYLENE, 6.1, UN 1897, III

As informações relativas ao transporte mencionam-se de acordo com a regulamentação internacional e no formato aplicável na Alemanha. Não estão consideradas possíveis diferenças a nível nacional.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 100964
Nome do produto: Tetracloroetileno puriss.

15. Regulamentações

Etiquetas de acordo com as Directivas da CE

| | | |
|-----------|-------------|--|
| Símbolo: | Xn N | Nocivo Perigoso para o ambiente |
| Frases R: | 40-51/53 | Possibilidade de efeitos cancerígenos. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. |
| Frases S: | 23-36/37-61 | Não respirar os vapores. Usar vestuário de protecção e luvas adequadas. Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança. |
| No.-CE: | 204-825-9 | Rótulo CE |

Rótulagem reduzida (1999/45/EC, Art.10,4)

| | | |
|-----------|---------|--|
| Símbolo: | Xn N | Nocivo Perigoso para o ambiente |
| Frases R: | 40 | Possibilidade de efeitos cancerígenos. |
| Frases S: | 36/37 | Usar vestuário de protecção e luvas adequadas. |

16. Outras informações

Motivo para alteração

Capítulo 11: informação toxicologia.

Revisão geral.

O não cumprimento das informações acima, isenta a Merck de responsabilidade pelo uso indevido do produto.

As indicações baseiam-se no nível actual dos nossos conhecimentos e servem para a caracterização do produto no que se refere às medidas de segurança a tomar. Estas indicações não implicam qualquer garantia de propriedades do produto descrito.



Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

Data da emissão:
Edição substituta de

12.02.2004
30.03.2003

1. Identificação do produto e da empresa

Identificação da substância/preparação

No. de catálogo: 820820
Nome do produto: Isobutilmetilcetona para síntese

Uso da substância/preparação

Químico para síntese

Empresa/identificação da empresa

Empresa: Merck S/A * Brasil * Rua Mazzini 167/173 *
Cambuci * São Paulo * S.P. * tel.: ++55113209745
No.Telefone de Emergência: São Paulo * tel.: ++551133468578 * Fax: ++551132097544
Rio de Janeiro * tel.: ++552124442211 * Fax: ++552124442001

2. Composição e informações sobre os ingredientes

| | | | |
|-----------------|---|---------------|--------------|
| No.-CAS: | 108-10-1 | No.-Index-CE: | 606-004-00-4 |
| M: | 100.16 g/mol | No-CE: | 203-550-1 |
| Fórmula Hill: | C ₆ H ₁₂ O | | |
| Fórmula química | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃ | | |

3. Identificação dos perigos

Facilmente inflamável. Nocivo por inalação. Irritante para os olhos e vias respiratórias. Pode provocar secura da pele ou fissuras, por exposição repetida.

4. Primeiros socorros

Após a inspiração: exposição ao ar fresco. Eventualmente, respiração artificial ou ventilação com aparelhagem apropriada. Manter livres as vias respiratórias.
Após contacto com a pele: lavar abundantemente com água. Tirar a roupa contaminada.
Após contacto com os olhos: enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta (durante pelo menos 10 minutos). Chamar um oftalmologista.
Após degentição: beber imediatamente muita água. Administração posterior de: Carvão activado (20 - 40 g, numa suspensão a 10%). Perigo de aspiração! Não provocar o vômito. Não beber leite. Não administrar óleos digeríveis. Manter livres as vias respiratórias. Chamar um médico.
Laxante: sulfato de sódio (1 colher de sopa/ 1/4 litro de água). Depois de engolir de grandes quantidades: lavagem gástrica.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 820820
Nome do produto: Isobutilmetilcetona para síntese

5. Medidas de combate a incêndios

Meios adequados de extinção:
Pó, espuma.

Riscos especiais:
Combustível. Vapores mais pesados do que o ar. Em combinação com o ar podem formar-se misturas explosivas. Em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos.

Equipamento especial de protecção para o combate ao incêndio:
Não ficar na zona de perigo sem aparelhos respiratórios autónomos apropriados para respiração independente do ambiente. De forma a evitar o contacto com a pele, mantenha uma distância de segurança e utilize vestuário protector adequado.

Outras informações:
Evitar a infiltração da água de extinção nas águas superficiais ou nas águas subterrâneas.

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Medidas de protecção para os pessoas:
Não inalar os vapores/aerossóis. Evitar o contacto com a substância. Garantir a ventilação com ar fresco em recintos fechados.

Medidas de protecção do meio ambiente:
Não permita que entre no sistema de esgotos; perigo de explosão

Procedimentos de limpeza / absorção:
Absorver com absorvente de líquidos, p.ex., Chemizorb®. Proceder à eliminação de resíduos. Limpar a área afectada.

7. Manuseio e armazenamento

Manuseio

Indicações sobre protecção contra incêndios ou explosões:
Manter afastado de fontes de ignição. Tomar medidas contra cargas electrostáticas.

Armazenagem:

Conservar hermeticamente fechado, em local bem ventilado e afastado de fontes de ignição e de calor. A +15°C a +25°C.

8. Controle de exposição e protecção individual

Parâmetros específicos de controlo

| EC | |
|-------|----------------------|
| Nome | Hexona |
| Valor | 20 ml/m ³ |
| | 83 mg/m ³ |

Equipamento de protecção individual:

As características dos meios de protecção para o corpo devem ser seleccionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de protecção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 820820
Nome do produto: Isobutilmetilcetona para síntese

Protecção respiratória: necessário em caso de formação de vapores/aerossóis. Filtro A.

Protecção dos olhos: necessário

Protecção das mãos: Em contacto com líquido derramado:

Material da luva: butilo
Espessura da camada: 0.7 mm
Tempo de ruptura: > 240 Min.

As luvas de protecção a usar têm que obedecer às especificações da directiva EC 89/686/EEC e do padrão resultante EN374, por exemplo KCL 898 Butoject® (contacto com salpicos). As ruturas acima descritas foram determinadas pelo KCL em testes de laboratório seg. a EN374 com amostras dos tipos de luvas recomendados. Esta recomendação aplica-se apenas ao produto descrito na ficha de dados de segurança por nós fornecida bem como para a aplicação especificada. Quando houver dissolução ou mistura com outras substâncias e sob as devidas condições houver desvios aos descritos na EN374 por favor contactar o fornecedor de luvas com marcação CE (ex: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Higiene industrial:

Mudar a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos.

9. Propriedades físico-químicas

| | | | |
|-----------------------------|----------------|---------|-------------------|
| Forma: | líquido | | |
| Côr: | incolor | | |
| Odor: | característico | | |
| Valor de pH | (20 °C) | neutro | |
| Viscosidade dinâmico | (20 °C) | 0.59 | mPa*s |
| Ponto de fusão | | -84 | °C |
| Ponto de ebulição | (1013 hPa) | 116-118 | °C |
| Temperatura de ignição | | 460 | °C |
| Ponto de inflamação | | 14 | °C |
| Límites de explosão | inferior | 1.2 | Vol% |
| | superior | 8.0 | Vol% |
| Pressão de vapor | (20 °C) | 20 | hPa |
| Densidade relativa de vapor | | 3.46 | |
| Densidade | (20 °C) | 0.80 | g/cm ³ |
| Solubilidade em água | (20 °C) | ~ 18-20 | g/l |
| log Pow: | | 1.31 | (experimental) |

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 820820
Nome do produto: Isobutilmetilcetona para síntese

10. Estabilidade e reactividade

Condições a serem evitadas

Aquecimento forte.

Substâncias a serem evitadas

oxidante.

Produtos de decomposição perigosa

peróxidos.

Outras informações

fácilmente inflamável;

materiais inapropriados: cobre, diversos materiais plásticos, borracha.

Em estado de vapor/gás possibilidade de formação de misturas explosivas com o ar.

11. Informação toxicológica

Toxicidade aguda

LC₅₀ (inalação, rato): 8.3-16.6 mg/l /4 h.

LD₅₀ (cutânea, coelho): >16000 mg/kg.

LD₅₀ (oral, rato): 2080 mg/kg.

Toxicidade subaguda a crónica

Sensibilização:

Teste de sensibilização (cobaia): Efeito não sensibilizante.

Mutagenicidade bacteriana: Ames test: negativo.

Outras informações toxicológicas

Depois da inalação: Irritação das mucosas, tosse e dificuldade em respirar.

Após o contacto com a pele: Ligeiras irritações. Efeito desengordurante com formação de pele áspera e gretada. Risco de reabsorção cutânea.

Depois do contacto com os olhos: Irritação.

Após ingestão: queixas gastrointestinais, cefaleias, embriagado, náuseas, narcose. Se a substância for engolida acidentalmente, ela pode criar problemas de aspiração. Ao penetrar nos pulmões (vómitos!), pode verificar-se um quadro clínico semelhante ao de uma pneumonia (pneumonite química).

Outras indicações:

O seguinte diz respeito a cetonas em geral: quando se produzem vapores/aerossóis ocorre: irritação das mucosas, tosse e dispneia após inalação. A absorção de grandes quantidades conduz a depressão do sistema nervoso central (narcose). O contacto cutâneo repetido provoca um efeito desengordurante com possível inflamação secundária. Efeitos tóxicos no fígado e rim não podem ser excluídos após doses elevadas. A inalação de gotículas pode conduzir à formação de edemas no tracto respiratório.

Informação adicional

O produto deve ser manipulado com as precauções habituais dos produtos químicos.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 820820
Nome do produto: Isobutilmetilcetona para síntese

12. Informação ecológica

Degradação biológica:
Biodegradação: 99 % / 7 d teste de seleção modificado do OECD.
Fácilmente biodegradável.

Comportamento no meio ambiente:
Distribuição: log P(o/w): 1.31 (experimental).
Não se prevê um apreciável potencial de bioacumulação (log P o/w 1-3).

Efeitos ecotóxicos:
Efeitos biológicos:
Toxicidade nos peixes: P.promelas LC₅₀: 505-540 mg/l /96 h.
Toxicidade em Daphnia: Daphnia magna CE₅₀: 170 mg/l /48 h.
Toxicidade em algas: Selenastrum capricornutum IC₅₀: 400 mg/l /96 h.
Toxicidade em bactérias: Photobacterium phosphoreum CE₅₀: 80 mg/l /5 min.
Concentração limite tóxica:
Toxicidade em algas: Sc.quadricauda IC₅: 725 mg/l /7 d.
Toxicidade em bactérias: Ps.pudita CE₅: 275 mg/l /16 h.
Protozoários: E.sulcatum CE₅: 447 mg/l /72 h.

Dados ecológicos adicionais:
Degradabilidade:
TOD: 2.72 g/g; COD 79 % de TOD.

Não permita a entrada em águas, águas residuais ou solos!

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Métodos de tratamento e disposição:

No tratamento e disposição do produto, de seus restos e de embalagens usadas, deve-se atentar para a legislação nos âmbitos municipal, estadual e federal.

14. Informações sobre transporte

Transporte terrestre ADR, RID
UN 1245 METHYLISOBUTYLKETON, 3, II

Transporte fluvial ADN, ADNR não testado

Transporte por via marítima IMDG-Code
UN 1245 METHYL ISOBUTYL KETONE, 3, II
Ems F-E S-D

Transporte por via aérea CAO, PAX
METHYL ISOBUTYL KETONE, 3, UN 1245, II

As informações relativas ao transporte mencionam-se de acordo com a regulamentação internacional e no formato aplicável na Alemanha. Não estão consideradas possíveis diferenças a nível nacional.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 820820
Nome do produto: Isobutilmetilcetona para síntese

15. Regulamentações

Etiquetas de acordo com as Directivas da CE

| | | |
|-----------|----------------|---|
| Símbolo: | F Xn | Facilmente inflamável Nocivo |
| Frases R: | 11-20-36/37-66 | Facilmente inflamável. Nocivo por inalação. Irritante para os olhos e vias respiratórias. Pode provocar secura da pele ou fissuras, por exposição repetida. |
| Frases S: | 9-16-29 | Manter o recipiente num local bem ventilado. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Não deitar os resíduos no esgoto. |
| No.-CE: | 203-550-1 | Rótulo CE |

Rótulagem reduzida (1999/45/EC, Art.10,4)

| | | |
|-----------|---------|---------------------------------|
| Símbolo: | F Xn | Facilmente inflamável Nocivo |
| Frases R: | 20 | Nocivo por inalação. |
| Frases S: | --- | |

16. Outras informações

Motivo para alteração

Revisão geral.

O não cumprimento das informações acima, isenta a Merck de responsabilidade pelo uso indevido do produto.

As indicações baseiam-se no nível actual dos nossos conhecimentos e servem para a caracterização do produto no que se refere às medidas de segurança a tomar. Estas indicações não implicam qualquer garantia de propriedades do produto descrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; LEAL, A. I. Degradation of phydroxyphenylacetic acid by photoassisted Fenton reaction. **Water Sci. Tech.**, v.44, p.31-38, 2001.
- AGRAWAL, A; FERGUSON, W.J.; GARDNER, B.O.; CHRIST, J.A.; BANDSTRA, J.Z.; TRATNYEK, P.G. Effects of carbonate species on the kinetics of dechlorination of 1,1,1-trichloroethane by zero-valent iron. **Environ. Sci. Technol.**, v.15, p.4326-4333, 2002.
- ALLEN-KING, R.M.; HALKET, R.M.; BURRIS, D.R. Reductive Transformation And Sorption of cis-And trans-1-2-Dichloroethene In a Metallic Iron-Water System. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.16, n.3, p.424-429, 1997.
- ALTINBAS, M.; OZTURK, I.; AYDIN, A. F.; Ammonia Reacovery from High Strength agro industry effluents. **Water Sci. Tech.**, v. 45, p. 189-196, 2002.
- ARNOLD, W.A.; ROBERTS A.L. Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles. **Environ. Sci. Technol.**, v.34, p.1794-1805, 2000.
- BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; GARCIA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; TIERNO, J. C. **Water Sci. Tech.**, v.44, p.103-108, 2001.
- BIGDA, R.J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chem. Eng. Progress**, v. 91, p. 62-66, 1995.
- BISHOP, D.F.; STERN, G.; FLEISCHMAN; M.; MARSHALL, L. S. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, **Ind. & Eng. Chem. Design and Develop.**, v.7, p.1110-1117, 1968.
- BOVE, F. Drinking water contaminants & adverse pregnancy outcomes. **WCP & International**, v.44, p.42-47, 2002.
- BOWERS, A.R.; GADDIPATI, P.; ECKENFELDER JR, W.W.; MONSEN, R.M. Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide. **Water Sci. Tech.**, v.21, p.477-486, 1989.
- BRILLAS, E.; CASADA, J. Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, 47, p.241-248, 2002.

- BUETTNER, G.R. **Spin trapping of hydroxyl radicals**. In: **Greenhald R.A.** Boca Raton – FL: CRC Press, 1985. p.151–155.
- BURNBANO, A.; DIONYSIOU, D.; SUIDAN, M.; RICHARDSON, T. Chemical destruction of MTBE using Fenton's reagent: effect of ferrous iron/hydrogen peroxide ratio. **Water Sci. Technol.**, v.47, p.165-171, 2002.
- CETESB. **Legislação Estadual: Controle da Poluição Ambiental – Estado de São Paulo**, São Paulo, 1994.
- CLARK, C.J.; RAO, P.S.C.; ANNABLE, M.D. Degradation of Perchloroethylene in Cosolvent Solutions by Zero-Valent Iron. **J. Hazardous Mat.**, v.96, p.65-78, 2003.
- DENG, B; BURRIS, D.R.; CAMPEBELL, T.J. Reduction of Vinyl Chloride in Metallic Iron-Water Systems. **Environ. Sci. Technol.**, v.33, p.2651-2656, 1999.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M. I.O. **Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes**. In *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. La Plata: Blesa, M. Editor (ISBN-987-43-3809-1), 2001, p. 3-25.
- EISENHAUER, H.R. Oxidation of phenolic wastes. **Res. J. Water Control Fed.**, v. 36, p.1116-1128, 1964.
- FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **J. Chem. Soc.**, v. 65, p.157-158, 1894.
- FREIRE, R.S.; PLEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quím. Nova**, v.23, p.504-511, 2000.
- GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNANDEZ-ALBA, A R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v.50, p.71-78, 2003.
- GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Sci. & Technol.**, v.9, p.335, 1987.
- GRADY Jr, C.P.L. e Lin, H.C. **Biological wastewater treatment, Pollution engineering and technology**. Nova Iorque: Marcel Decker, inc.,1980, 963p.
- HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proc. Roy. Soc.**, v.147, p.332-351, 1934.

- HALPERN, M. **Phase-Transfer Catalysis Overview**, Disponível no endereço eletrônico: <http://www.phasetransfer.com/overview.htm>. Acesso em 14/07/2001.
- HAN, S.K.; NAM, S.N.; KANG, J.W. OH radical monitoring technologies for AOP advanced oxidation process **Water Sci. Tech.**, v.46, p.7-12, 2003.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. **Waste Management**, v.13, p.361-377, 1993.
- HUANG, Y.H.; CHEN, C.C.; HUANG, G.H.; CHOU, S.S. Comparison of a novel electro-fenton method with fento,s reagent in treating a highly contaminated wastewater. **Water Sci. Tech.**, v.43, p.17-24, 2001.
- IMHOFF, K.R.; IMHOFF, K.R. **Manual de tratamento de águas residuárias**, 1ª ed (Trad. Da 26ª. Edição Alemã), São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1996. p. 3-11
- KANG, N.; LEE, D.S.; YOON, J. Kinetic modelling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols, **Chemosphere**, v.47, p.915-924, 2002.
- KARIMI, A.A.; REDMAN, J.A.; GLAZE, W.H.; STOLARIK, G.F. Optimizing treatment processes for TCE and PCE removal. **Jour. AWWA**, v.89, p.41-53, 1997.
- KIM, Y.H.; CARRAWAY, E. R. Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons. **Environ. Sci. Technol.**, v.24, p.69-75, 2003.
- KIWI, J.; PULGARIN, C.; PERINGER,P.; GRÄTZEL, M.; Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. **Applied Catal. B: Environ.** V.3, p. 85–99, 1993.
- KLAASSEN, C.D.; WATKINS III, J.B. **Casarett & Doull's Toxicology The Basic Science of Poisons**. 5ª ed., Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999. p.416-417.
- KLOTZ, J.B.; PYRCH, L.A. Neural Tube defects and drinking water disinfection by-products. **Epidemiology**, v.10, p.383-390, 1999.
- KOBER, R.; SCHLICKER, O.; EBERT, M.; DAHMKE, A. Degradation of chlorinated ethylenes by Fe⁰: inhibition processes and mineral precipitation. **Environ. Geo.**, v.41, p.644–652, 2002.
- LEWIS, R.J.; **Hazardous Chemicals Desk Reference**, 2ª ed. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold, 1990. p.630.

LIM, Y.; CHANG, Y.; BAE, B.; CHANG, Y. Degradation of TCDD by fenton-like oxidation using stiller's dust. **Organohalogen Compounds**, v.54, p.137-140, 2001.

LIN, S.H., LO, C.C. Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater **Wat. Res.**, v.31, p.2050-2056, 1997.

MANAHAN, S.E.; **Environmental Chemistry**. 7^a ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000. p.650-652.

MARSHALL, W.D.; KUBATOVA, A.; LAGADEC, A.J.M.; MILLER, D.J.; HAWTHORNE, S.B. Zero-Valent Metal Accelerators for the Dechlorination of Pentachlorophenol (PCP) in effluents. **Green Chem.**, v.4, p.17-23, 2002.

MASTEN, S.J.; DAVIS, S.H.R. The use of ozonization to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p.180-185, 1994.

MATHESON, L.J.; TRATNYEK, P.G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p.2045-2053, 1994.

MERCK “ **Ficha de Dados Segurança da Isobutilmetilcetona, de acordo com a directiva EC 91/155/EEC**” Disponível no endereço eletrônico: <http://www.merck.de>. Acesso em 14.08.2002.

MORENO, A.D.; LORENZO, E.G.; DE BAZUA, C.D.; DE LA TORRE, J. M.; ZAMORA, R.R.M. Fenton's reagent and coagulation-flocculation as pretreatments of combined wastewaters for reuse. **Water Sci. Tech.**, v.47, p.141-145, 2002.

NOGUEIRA, R.F.P.; ALBERICI, R.M.; JARDIM W.F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environment. **Environ. Impact**, v.49, p.14-24, 1997.

PARK, T.J.; LEE, K.H.; JUNG, E.J.; KIM, C.W. Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation. **Water Sci. Tech.**, v.39, p.189-192, 1999.

PATNAIK, P. **Guia Geral Propriedades Nocivas das Substâncias Químicas**, v.1, 1^a ed. Belo Horizonte: Ergo Editora Ltda, 2002. p.454-456.

PEREIRA, I.W.; ANDRADE, E.M. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis na Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano – SP**. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996. p.1-154.

PEREY, J.R.; CHIU, P.C.; HUANG, C.P.; CHA, D.K. **Enhanced biodegradability of azo dyes through pretreatment with elemental iron**. Remediation of Chlorinated and

Recalcitrant Compounds. Proceedings of the International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 3rd, Monterey, CA, United States, 2002. p.1650-1658.

PONTIUS, F.W. Federal Drinking Water Regulations-Update, **Jour. AWWA**, v.85, p.42-51, 1993.

PROUSEK, J.; PRIESLOVA, S. Practical Utilization of Zero-Valent Iron in Fenton, **Chemicke Listy**, v.96, p.893-896, 2002.

RAUCH, P.A.; WATTS, R.J.; MILLER, G.C. Optimum conditions for the Fenton's reagent treatment of pentachlorophenol in a simplified soil system. **J. Environ. Eng., Reaction for Treatment of Dye Wastewaters**, v.96, p.893-897, 1991.

ROSENTHAL, H.; ADRIAN, L.; STEIOF, M. Biologische Abwasserreinigung. **Anaerobic Dehalogenation**, v.15, p.83-92, 2001.

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. **Chemistry for Environmental Engineering**. 4^a ed., Nova Iorque: MacGraw Hill, 1994. 658 p.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for wastewater treatment: Review and recommendations. **Environ. Progress.**, v. 14, p.88-103, 1995.

SEDLAK, D.L.; ANDRE, A.W. Aqueous phase oxidation of polychlorinated biphenyl by hydroxyl radical. **Environ. Sci. Technol.**, v.25, p.1419-1427, 1991a.

SEDLAK, D.L.; ANDRE, A.W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. **Environ. Sci. Technol.**, v.25, p.777-782, 1991b.

SEVIMLI, M.F.; KINACI, C. Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. **Water Sci. Tech.**, v.45, p.279-286, 2002

SMITH, G. Benefits and Limitations of Static "headspace" and Purge-and-Trap for the Analysis of VOCs. **Teledyne Tekmar Static Headspace Application**, Note Nr.2002205-14-1, 2002. p. 1-6.

SPINKS, J. W.T.; WOODS, R.J. **An Introduction to Radiation Chemistry**. Nova Iorque: John Willey & Sons, 1990. 413p.

SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; CARMALIN, S.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y.V. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. **Chemosphere**, v.50, p. 619-625, 2003.

THE AOT HANDBOOK. Ontario: Cargon Carbon Corporation, v.1, n.1, 1996.

TRATNYEK, P.G. Putting corrosion to use: remediating contaminated groundwater with zero-valent metals. **Chem. & Ind.**, v 13, p.499-503, 1996.

US PEROXIDE. **Reference Library Peroxide Applications.** Fenton's Reagent – Iron catalyzed hydrogen peroxide. Industrial wastewater. Disponível no endereço eletrônico: <http://www.H2O2.com>. Acesso em 19.11.2004.

VOLSKAY Jr., V. T.; GRADY Jr., C. P. L. Toxicity of selected RCRA compounds to activated Sludge microorganisms. **J. Wat. Pollut. Cont. Fed.**, v. 60, p.1850-56, 1988.

WAHL, A., KOWALZIK, A., PILCHOWSKI, K. Zur adsorption von dichlormethan und 1,1,1-trichlorethan aus modellwässern mit adsorberpolymeren und aktivkohlen **Acta Hydrochim. Hydrobiol.**, v. 26, p. 36-39, 1998.

WAITE, T.D.; Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment. **Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology**, v.1, p. 9–15, 2002.

WANG, Y.T.; LATCHAW, J.L. Anaerobic biodegradability and toxicity of hydrogen peroxide oxidation products of phenols. **Res. J. Water Cont. Fed.**, v.6, p.234-238, 1990.

YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. **Water Sci. Tech.**, v.44, p.15-21, 2001.