

Dissertação de Mestrado

Estudo da Remoção de Compostos Orgânicos, Benzeno e Tolueno, em Solução Aquosa por Processo Oxidativo Avançado do Tipo Fenton

Zuzilene da Silva Evangelista

Natal, dezembro de 2009

Estudo da Remoção de Compostos Orgânicos, Benzeno e Tolueno, em Solução Aquosa por Processo Oxidativo Avançado do Tipo Fenton.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho e co-orientação do Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira.

Natal / RN
Dezembro / 2009

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Evangelista, Zuzilene da Silva.

Estudo da remoção de compostos orgânicos, benzeno, tolueno, em solução aquosa por processo oxidativo avançado do tipo Fenton / Zuzilene da Silva Evangelista. - Natal, 2010.

98 f. : il.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Co-orientador: Antônio Carlos Silva Costa Teixeira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Processos oxidativos avançados (POAs) - Dissertação. 2. Fenton - Dissertação. 3. Foto-Fenton - Dissertação. 4. Compostos BTEX - Dissertação. 5. Tratamento de efluentes - Dissertação. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Teixeira, Antônio Carlos Silva Costa. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 66.09(043.3)

EVANGELISTA, Zuzilene da S. – Estudo da Remoção de Compostos Orgânicos, Benzeno e Tolueno, em Solução Aquosa por Processos Oxidativos do Tipo Fenton. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira

RESUMO

A indústria de petróleo e petroquímica em geral é responsável por gerar uma grande quantidade de resíduos e efluentes químicos. Dentre alguns efluentes, é possível encontrar os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos, conhecidos como BTEX. Esses compostos são bastante voláteis, tóxicos ao meio ambiente e potencialmente causadores de câncer no ser humano. Processos oxidativos avançados, POAs, são tecnologias não convencionais de tratamento de efluente, os quais podem ser aplicados no tratamento e remoção desses compostos. Fenton é um tipo de POA, o qual utiliza o reagente de Fenton, peróxido de hidrogênio e sais de ferro, para promover a oxidação de orgânicos. Enquanto que o tipo Foto-Fenton utiliza-se dos reagentes de Fenton acrescido de radiação UV (ultra violeta). Esses dois tipos de POA, segundo a literatura, podem ser aplicados a sistemas compostos de BTEX. O presente trabalho consiste na avaliação da utilização das tecnologias Fenton e Foto-Fenton em soluções aquosas de concentração de 100 ppm de BTEX, cada, simulando-se uma condição aproximada de efluente petroquímico. Foram utilizados reatores distintos para cada tipo de POA. Para as respostas analíticas de quantidade de remoção foram utilizadas as técnicas SPME (*solid phase microextraction*) para extração em fase gasosa desses analitos e a cromatografia gasosa/espectrometria de massas. O arranjo mecânico do sistema Foto-Fenton mostrou grandes perdas por volatilização desses compostos. O sistema Fenton mostrou-se capaz de degradar os compostos benzeno e tolueno, com percentagens mássicas de remoção na ordem de 99%.

Palavras-chave: BTEX; Processos Oxidativos Avançados; Fenton.

ZUZILENE DA SILVA EVANGELISTA

Estudo da Remoção de Compostos Orgânicos, Benzeno e Tolueno, em Solução Aquosa por Processo Oxidativo Avançado do Tipo Fenton.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

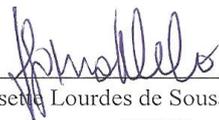
Aprovado(a) em 01/12/2009



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Orientador(a) – UFRN



Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira
Coorientador(a) - USP



Profa. Dra. Josefa Lourdes de Sousa Melo
Membro Interno – UFRN



Profa. Dra. Emmanuelle de Paiva Telemaco
Membro Interno - IFRN

EVANGELISTA, Zuzilene da S. – Study of Removal of Organics Compounds, Benzene and Toluene, in aqueous solution by Advanced Oxidation Processes of the Type Fenton.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-supervisor: Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira

ABSTRACT

The oil and petrochemical industry is responsible to generate a large amount of waste and wastewater. Among some effluents, is possible find the benzene, toluene, ethilbenze and isomers of xilenes compounds, known as BTEX. These compounds are very volatily, toxic for environment and potencially cancerigenous in man. Oxidative advanced processes, OAP, are unconventional waste treatment, wich may be apply on treatment and remotion this compounds. Fenton is a type of OAPs, wich uses the Fenton's reactant, hydrogen peroxide and ferrous salt, to promote the organic degradation. While the Photo-Fenton type uses the Fenton's reactant plus UV radiation (ultraviolet). These two types of OAP, according to literature, may be apply on BTEX complex system. This project consists on the consideration of the utilization of technologies Fenton and Photo-Fenton in aqueous solution in concentration of 100 ppm of BTEX, each, on simulation of condition near of petrochemical effluents. Different reactors were used for each type of OAP. For the analyticals results of amount of remotion were used the SPME technique (solid phase microextraction) for extraction in gaseous phase of these analytes and the gas chromatography/mass espectrometry. The arrangement mechanical of Photo-Fenton system has been shown big loss by volatilization of these compounds. The Fenton system has been shown capable of degradate benzene and toluene compounds, with massic percentage of remotion near the 99%.

Keywords: BTEX; Advanced Oxidation Processes; Fenton.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus inicialmente pela experiência única que neste plano me foi dada, a Vida.

Meus pais, Helena e Zuzimar, pelo amor sempre maravilhosamente dedicado.

Aos meus irmãos Márcia Helena, Luciene Helena e Marcondes Junior por sempre acreditarem.

Aos amigos e estudantes da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Ana Paula Costa Câmara, Joselisse Soares, Luiz Nascimento e Fabrício Carvalho, com certeza foram (e são) de grandiosidade peculiar.

Aos amigos, estudantes e funcionários da USP Mariana Ciriaco, Cláudia Larini, Marilda Guazzelli Ramos, Leidi Friedrichn, Kátia Ribeiro, Celize Tcacenco, Bruno Ramos, Rita Maria de Brito, Gallo Carillo, Ésio Bresciani, Wilson Hirota, Cíntia Tiemi e Úrsula Cardeña pelo importante auxílio.

Aos amigos Dannielle Jannainne, Roberta Ladislau, Gerby Rondan, André de Brito e Nara Angélica, presentes no convívio das dificuldades e alegrias.

Obrigada a todos do CRUSP, Conjunto Residencial da USP pelo importante auxílio!

Aos professores da UNIFESP José Ermírio e Douglas Nascimento pelas contribuições.

Ao professor Cláudio Augusto Oller pelas críticas, orientação e empolgação prestada na execução deste trabalho, sobretudo nos momentos difíceis.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ao Departamento de Engenharia Química, ao Núcleo de Pesquisas em Petróleo e Gás Natural pela constância no apoio, investimento e dedicação.

À Universidade de São Paulo e ao Laboratório de Sistemas de Reações Químicas pelo enorme investimento, crédito e mais importantemente, por ser tão bem recebida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e do Programa Nacional de Cooperação Acadêmica pela oportunidade e investimento.

E por último, aos professores orientadores e amigos Osvaldo Chivone Filho e Antônio Carlos Teixeira pelo maravilhoso trabalho, empenho, paciência e dedicação.

Obrigada, muito obrigada!

“ A Ciência e a Religião não puderam, até hoje, entender-se, porque, encarando cada uma as coisas do seu ponto de vista exclusivo, reciprocamente se repeliam. Faltava com que encher o vazio que as separava, um traço de união que as aproximasse. Esse traço de união está no conhecimento das leis que regem o Universo espiritual e suas relações com o mundo corpóreo, leis tão imutáveis quanto as que regem o movimento dos astros e a existência dos seres. Uma vez comprovadas pela experiência essas relações, nova luz se fez: a fé dirigiu-se à razão; este nada encontrou de ilógico na fé: vencido foi o materialismo.” (Kardec, 1864)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	02
2. ASPECTOS TEÓRICOS	05
2.1 Petroquímica, BTEX e o meio ambiente	06
2.2 Legislação ambiental	11
2.3 Tratamento de efluentes	14
2.3.1 Tratamento clássico	15
2.3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	16
2.3.2.1 TiO ₂ (Dióxido de titânio)	19
2.3.2.2 H ₂ O ₂ /UV (Peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta)	20
2.3.2.3 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Peróxido de hidrogênio e ferro/Reagente de Fenton)	21
2.3.2.3.1 Influência do pH	23
2.3.2.3.2 Influência do peróxido de hidrogênio	23
2.3.2.3.3 Influência do ferro	24
2.3.2.3.4 Influência da temperatura	24
2.3.2.3.5 Cinética de reação	24
2.3.3.4 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Peróxido de hidrogênio, ferro e radiação/foto-Fenton)	25
2.3.3.4.1 Influência da fonte de radiação	25
2.4 Comportamento termodinâmico de soluções monoaromáticas	26
2.5 Análise de orgânicos voláteis em cromatografia gasosa/espectrômetro de massa através de microextração em fase sólida	28
3. ESTADO DA ARTE	33
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
4.1 Ensaio foto-Fenton	36
4.1.1 Métodos	38
4.1.1.1 Preparação de soluções monocomponentes	38
4.1.1.2 Elaboração de curvas analíticas de calibração	39
4.1.1.3 Método e condições analíticas para determinação de BTEX	40
4.1.1.4 Curvas de volatilização	42
4.1.2 Reagentes	42
4.2.3 Equipamentos e acessórios	42

4.2 Ensaaios Fenton	43
4.2.1 Métodos	45
4.2.1.1 Planejamento experimental	45
4.2.1.2 Preparo de soluções monocomponentes	48
4.2.1.3 Elaboração de curvas analíticas de calibração	49
4.2.1.4 Curvas de volatilização	50
4.2.2 Reagentes	50
4.2.3 Equipamentos e acessórios	50
4.3 Cálculos de equilíbrio líquido-vapor	50
4.3.1 Tolueno em água	51
4.3.2 Benzeno em água	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1 Ensaaios foto-Fenton	54
5.1.1 Curvas de branco	54
5.1.1.1 Benzeno	54
5.1.1.2 Tolueno	55
5.1.1.3 Xilenos	56
5.2 Ensaaios Fenton	57
5.2.1 Curva de branco	57
5.2.2 Ensaaios de degradação	57
5.2.2.1 Tolueno	58
5.2.2.2 Benzeno	62
6. CONCLUSÕES	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
8. ANEXOS	82

ÍNDICE DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 2.1. Diagrama esquemático de processamento de petróleo. Extraído de ANP (2009)	07
Figura 2.2. Diagrama esquemático de utilização da água dentro da indústria. Extraída de Teixeira (2008)	14
Figura 2.3. Aplicação de diferentes tecnologias para tratamento de efluentes em função das características deste. Extraída de Gálvez (2006)	17
Figura 2.4. [Aparato SPME] a) Suporte, b) Fibra em contato com a amostra	29
Figura 2.5. [Processo de extração] a) Modo direto, b) Modo de extração via fase gasosa	30
Figura 2.6. Processo de dessorção	30
Figura 4.1. Esquema de reator foto-Fenton. Cedida por Cardeña (2009)	37
Figura 4.2. Ponto de amostragem do reator foto-Fenton	39
Figura 4.3. <i>Vial</i> utilizado	39
Figura 4.4. Cromatógrafo gasoso (GC QP2010/Shimadzu®) acoplado ao espectrômetro de massas (GC/MS QP2010-Plus/Shimadzu®)	40
Figura 4.5. Padrão BTEX HC Mix/Supelco®	40
Figura 4.6. [Reator TECNAL®] a) Banho termostatizado (TECBIO/TECNAL®), b) Motor de agitação, c) Vaso reacional (Reator TEC-BIO-X-V /TECNAL®)	44
Figura 4.7. Janela de software de controle do sistema	45
Gráfico 5.1. Curvas de branco – benzeno 100ppm 5°, 20°, 30°C, reator foto-Fenton	54
Gráfico 5.2. Curvas de branco – tolueno 100ppm, 5°, 20°, 30°C, reator foto-Fenton	55
Gráfico 5.3. Curvas de branco – xilenos 100ppm 30°C, reator foto-Fenton	56
Gráfico 5.4. Curvas de branco – tolueno 100ppm 30°C, reator Fenton(em horas)	57
Gráfico 5.5. Degradação tolueno Fe(-1)/H ₂ O ₂ (-1)	58
Gráfico 5.6. Degradação tolueno Fe(-1)/H ₂ O ₂ (+1)	58
Gráfico 5.7. Degradação tolueno Fe(+1)/H ₂ O ₂ (+1)	59
Gráfico 5.8. Degradação tolueno Fe(+1)/H ₂ O ₂ (-1)	59
Gráfico 5.9. Degradação tolueno Fe(0)/H ₂ O ₂ (0) – PC1	60
Gráfico 5.10. Degradação tolueno Fe(0)/H ₂ O ₂ (0) – PC2	60
Gráfico 5.11. Degradação tolueno Fe(0)/H ₂ O ₂ (0) – PC3	61

Gráfico 5.12. Degradação benzeno Fe(-1)/H ₂ O ₂ (-1)	62
Gráfico 5.13. Degradação benzeno Fe(-1)/H ₂ O ₂ (+1)	62
Gráfico 5.14. Degradação benzeno Fe(+1)/H ₂ O ₂ (+1)	63
Gráfico 5.15. Degradação benzeno Fe(+1)/H ₂ O ₂ (-1)	63
Gráfico 5.16. Degradação benzeno Fe(0)/H ₂ O ₂ (0) – PC1	64
Gráfico 5.17. Degradação benzeno Fe(0)/H ₂ O ₂ (0) – PC2	64
Gráfico 5.18. Degradação benzeno Fe(0)/H ₂ O ₂ (0) – PC3	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Padrão de potabilidade de compostos BTEX, adaptada de Ministério da Saúde (2004)	09
Tabela 2.2. Propriedades dos compostos BTEX, adaptado de CETESB (2007a, b, c, d, e, f) e Farhadian (2007)	10
Tabela 2.3. Espécies oxidantes e seus potenciais de oxidação. Extraído de Legrini; Oliveros; Braun, (1993)	18
Tabela 2.4. Valores das constantes da equação de Antoine na temperatura de 303,15K	27
Tabela 4.1. Especificações da coluna cromatográfica	41
Tabela 4.2. Relações estequiométricas molares de oxidação para benzeno e tolueno	46
Tabela 4.3. Variação molar dos níveis de fatores para oxidação de benzeno e tolueno	48
Tabela 4.4. Resultado do planejamento experimental gerado para benzeno e tolueno	48

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANP -	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTEX -	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno
CETESB -	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CONAMA -	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV -	Composto orgânico volátil
ETE -	Estação de tratamento de efluente
CG/EM -	Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas
PDMS -	Polidimetilsiloxano
POA -	Processo oxidativo avançado
SPME -	Solid phase microextraction
UV -	Ultravioleta

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1 Introdução

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo recomeço, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”
CHICO XAVIER

A visão com que se trata o meio ambiente mudou. Antes, o que era um simples suprimento das atividades humanas, hoje passa a ser um recurso o qual deve ser tratado de maneira sustentável.

Ações sustentáveis são aquelas que são desenvolvidas de modo racional, valorizando e bem administrando cada potencial que o meio ambiente nos fornece.

A água, potencial primário necessário à sobrevivência dos povos, é um grande interlocutor dos níveis de poluição.

A indústria, meio de transformação dos recursos naturais, tem historicamente, sua responsabilidade associada à poluição. Nesse sentido, a busca por procedimentos e técnicas industriais sustentáveis move estudiosos, empresas, a sociedade em geral.

A indústria do petróleo, grande supridora das necessidades da sociedade atual, possui também sua parcela no que diz respeito à contaminação dos ecossistemas.

A cadeia do petróleo/petroquímica em seus processos e operações atua de forma direta ou indiretamente na presença da água, tal como é possível citar água para perfuração de poços, água como utilidade industrial, água como meio reacional e também água como subproduto e descarte dessas atividades, caracterizando-se este último, portanto como efluente.

Um efluente para que tenha uma correta disponibilização deve antes passar por uma cadeia de processos físicos e químicos, o qual o torna adequado ao reuso ou ao descarte do mesmo. Existem diversos tipos de tratamentos de efluentes, sendo cada um especificamente aplicável a um dado tipo de efluente.

Os compostos orgânicos voláteis, conhecidos como COVs, tais como os monoaromáticos da classe BTEX; benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno estão presentes em efluentes petroquímicos, sendo tóxicos ao meio ambiente e potencialmente causadores de câncer no homem.

Tratamento de efluentes clássicos tais como floculação e *stripping*, tem grande aplicação, pois reduzem em grande volume a carga efluente, porém não degradam esses poluentes, mas sim os transferem de uma fase para outra, gerando deste modo um problema de disponibilização. Desta forma, é necessário, portanto, um processo que não só transfira os poluentes de fase, mas sim os degrade.

Processos oxidativos avançados, comumente conhecidos como POAs; reações de caráter oxidativo, podem ser utilizados para este fim.

Os POAs são capazes de degradar poluentes orgânicos, dentre os quais, BTEX, mineralizando-os, gerando como subprodutos dióxido de carbono, água e alguns íons inorgânicos de baixo potencial poluidor.

Capítulo 2: ASPECTOS TEÓRICOS

2 Aspectos teóricos

“No começo, pensei que estivesse lutando para salvar seringueiras, depois pensei que estava lutando para salvar a floresta amazônica, agora percebo que estou lutando pela humanidade”.

CHICO MENDES.

A história do petróleo está diretamente ligada à história do desenvolvimento dos povos. Não se sabe ao certo quando essa relação iniciou-se, mas apanhados históricos da antiguidade, contam do uso desse óleo para, por exemplo, fins medicinais, impermeabilização de navegações, moradias e estradas, embalsamar múmias, iluminação das casas e ruas e até mesmo na cimentação das pirâmides do Egito.

Neste sentido, com o passar dos tempos, a utilização daquele óleo escuro e viscoso como fonte geradora de energia, fez esse produto substituir aos poucos o carvão nos combustíveis e o óleo de baleia na iluminação.

Com a invenção dos motores a explosão, em meados da metade do século XIX, surge então a necessidade do emprego de combustíveis diferenciados nessas máquinas, os quais podiam ser extraídos do petróleo, através de frações obtidas por meio de destilação, porém antes desconsideradas. Assim, com a descoberta dessas frações, de maior aplicabilidade e valor agregado, observou-se que o petróleo, após processamento e refino, é um rico composto capaz de gerar derivados, suprimindo assim grandes necessidades da sociedade, tais como combustíveis, fármacos, vestimentas e plásticos.

Porém, do resultado de todas essas atividades relacionadas à cadeia do petróleo/petroquímica surge também um subproduto não aproveitado e por muito tempo desconsiderado, a poluição.

A poluição causada pelas indústrias, principalmente pela petroquímica, marcou fortemente, de modo negativo, essas atividades para com o meio ambiente; tais como é possível citar derramamento de óleo cru no mar, assim como a contaminação do solo, de rios e da atmosfera.

Atualmente, a poluição tem sido tratada de outra maneira. Em função das respostas que o meio ambiente fornece às agressões sofridas pelos ecossistemas durante muito tempo de

descaso, a sociedade em geral foi levada a repensar valores e condutas até então nunca empregados em relação ao meio ambiente.

Essa mudança de conduta traduz-se, por exemplo, em ações como; legislação ambiental mais presente e específica, inserção do tópico meio ambiente no ensino médio e fundamental, e superior, desenvolvimento de tecnologias e processos sustentáveis, emprego de produtos e bens de consumo que tenham a marca sustentável impressa, enfim, o desenvolvimento da consciência ambiental como marca deste século.

O tratamento de efluentes tóxicos, por exemplo, é um gargalo que as indústrias não mais podem negligenciar no que tange o desenvolvimento sustentável.

A indústria petroquímica e de refinaria, como é possível citar, possuem em muitos de seus efluentes compostos tóxicos, que dependendo do nível e do tipo de exposição ao homem, podem o levar a adquirir doenças, tais como o câncer.

Exemplos desses compostos tóxicos são encontrados em efluentes ricos em COVs. Dentre os COVs destaca-se a classe dos monoaromáticos BTEX, benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno.

2.1 Petroquímica, BTEX e o meio ambiente

A indústria petroquímica e de refino é responsável pela produção de grande variedade de precursores e derivados químicos de importantíssimo valor agregado. Tais como são possíveis citar os derivados da linha olefínica (eteno, propeno, buteno, butadieno) e da linha aromática (benzeno, tolueno, xilenos, fenol), os quais são bases de produtos químicos (tintas, fármacos, vernizes), plásticos, borrachas, óleos etc.

Um diagrama básico de refino e processamento de petróleo é mostrado na figura abaixo, extraído do site da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP do Brasil (ANP, 2009). Nele é possível observar arranjo dos processos de destilação atmosférica, ou destilação direta, o qual promove a separação dos derivados leves e médios; destilação a vácuo, na qual são produzidos cortes de gasóleos que alimentam o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado, gerando então frações de maior octanagem; coqueamento, responsável por promover a transformação de resíduos de vácuo em produtos de maior valor agregado e o hidrotreatamento, que é o processamento de frações médias advindas do coqueamento.

Nesses setores há a produção de resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos os quais podem vir a serem fontes poluidoras. Desta forma, estes devem ser corretamente tratados de modo a serem descartados ou reutilizados.

Derramamentos, disposição imprópria e acidentes durante a manipulação e transporte de produtos de refinarias e petroquímicas representam uma fonte potencial poluidora do meio ambiente. (Farhadian et al, 2007)

De acordo com Coelho et al. (2006), em função da grande quantidade de água utilizada em refinarias (só para resfriamento, é na ordem de 95% do total utilizado), grande volume de efluente também é gerado, cerca de 0,4 a 1,6 vezes a quantidade de volume óleo processado, provocando, portanto, um problema de disponibilização e tratamento desses efluentes.

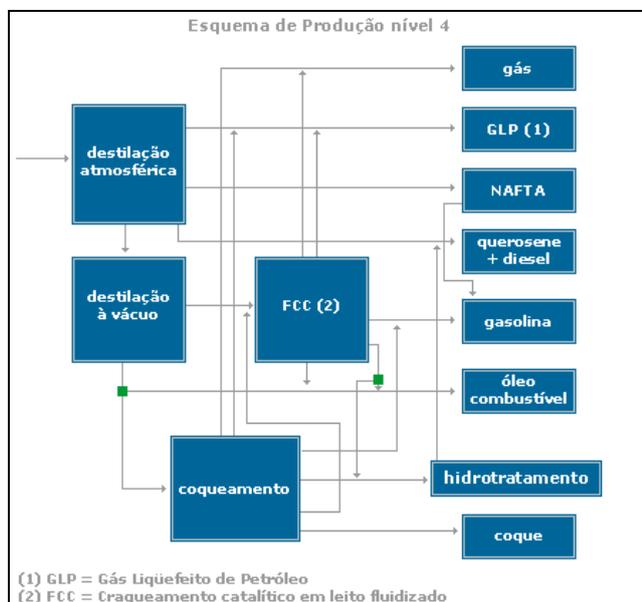


Figura 2.1. Diagrama esquemático de refino e processamento de petróleo. Extraída de ANP (2009).

Os monoaromáticos BTEX, benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno, derivados do petróleo, presentes em efluentes destas refinarias são potencialmente tóxicos aos ecossistemas.

Vale salientar que as indústrias de produção de pesticidas, plásticos, fibras sintéticas, papel, cosméticos, vernizes e tintas são também fontes potencialmente poluidoras, com a presença desses compostos em seus efluentes, assim como vazamentos de tanques de gasolina, diesel e óleo lubrificante e emissões gasosas da queima de combustíveis fósseis.

De um modo geral, esses compostos são aquosos em condições ambientes, vaporizam-se facilmente, são incolores e possuem vapores irritantes e inflamáveis. No quesito segurança,

deve-se ter bastante cuidado ao manuseá-los, devem-se usar luvas, botas, roupas de viton e máscara facial panorama com filtros contra vapores orgânicos.

Esses compostos monoaromáticos são bastante solúveis em água, como é possível observar na Tabela 2.2, em comparado com outros hidrocarbonetos de massa molecular próxima. Possuem grande mobilidade em água, ou seja, rápida capacidade de migração em meio aquoso.

Essa mobilidade em água é bastante aumentada por efeito de co-solvência. Esse fenômeno ocorre quando à gasolina comercial brasileira, a qual possui BTEX em sua composição, é acrescido álcool etílico, um co-solvente natural desses compostos. Daí o perigo de derramamento ou vazamento de gasolina em corpos d'água, pois a gasolina que possui aproximadamente uma centena de compostos em sua composição, dentre eles BTEX, estes, inicialmente, em caso de derramamento, permanecerão no subsolo como líquido de fase não-aquosa, conhecidos como *NAPL (non aqueous phase liquid)*, e em contato com lençóis freáticos a gasolina será dissolvida parcialmente. Como os BTEX são os componentes que possuem maior solubilidade e maior mobilidade, serão então os que atingirão mais rapidamente grandes extensões dos aquíferos. (Corseuil e Marins, 1998).

O grupo BTEX é bastante tóxico, dentre esses, o mais perigoso é o benzeno, sendo carcinogênico ao homem. De acordo com Canada (2007), para que a água seja admitida para o consumo humano, ela deve ter uma concentração máxima aceitável de 1ppb de benzeno.

O Ministério da Saúde, (Brasil, 2004) em sua portaria 518, de 25 de Março de 2004, estabelece padrões de potabilidade e qualidade da água para consumo humano, determinando valores máximos permitidos para esses. Nesta portaria, os componentes BTEX são elencados como substâncias que representam riscos à saúde. A CETESB orienta valores de concentrações de intervenção¹ desses hidrocarbonetos em águas subterrâneas, (CETESB, 2005). Esses valores são mostrados na Tabela 2.1 que segue.

Segundo Hu (2007), BTEX também estão presentes na atmosfera, sendo que seu lançamento anual é da ordem de 18,7 a 25 toneladas por ano. Ainda de acordo com o autor, o tolueno é o mais abundante desses monoaromáticos, sua concentração média na atmosfera urbana é na ordem de 10ppb e 50ppt no meio rural e no meio urbano, respectivamente, ambos em base volumétrica.

¹ Concentração de intervenção é a concentração de determinada substância, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico (CETESB, 2005)

Segundo Tiburtius et al (2005), transformações metabólicas promovidas em presença de benzeno, causadas por enzima específica, podem causar toxicidade em seres humanos, tal como problemas na formação das células sanguíneas, podendo até evoluir para leucemia.

O limite máximo diário de exposição de benzeno foi reportado com sendo de 3 a 24 μg por massa corporal do indivíduo. (IPCS, 1993)

Tabela 2.1. Padrão de potabilidade de compostos BTEX – adaptado de Ministério da Saúde (2004)

PARÂMETRO	VALOR MÁXIMO PERMITIDO ($\mu\text{g/L}$)	CONCENTRAÇÃO DE INTERVENÇÃO ($\mu\text{g/L}$)
BENZENO	5	5
TOLUENO	170	700
ETILBENZENO	200	300
XILENOS	300	500

As baixíssimas concentrações na Tabela 2.1 mostradas indicam quão perigosos estes são, sendo assim, faz-se necessário removê-los obrigatoriamente antes de atingir corpos d'água, evitando contato com os ecossistemas.

A Tabela 2.2 fornece algumas características físico-químicas dos compostos BTEX, retiradas de fichas de informações de produtos químicos da CETESB (CETESB, 2007a; CETESB, 2007b; CETESB, 2007c; CETESB, 2007d; CETESB, 2007e; CETESB, 2007f).

Uma discussão mais aprofundada acerca do comportamento termodinâmico dessas soluções será abordada mais a frente, no Sub-ítem 4 deste mesmo capítulo.

Tabela 2.2. Propriedades dos compostos BTEX - adaptada de CETESB (2007a; b; c; d; e; f) e Farhadian (2007).

	BENZENO	TOLUENO	ETILBENZENO	ISÔMEROS DE XILENO		
				ORTO	META	PARA
FÓRMULA MOLECULAR	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀			
PESO MOLECULAR (g/mol)	78,11	92,14	106,17	106,16	106,16	106,16
PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	80,1	110,6	136,2	144,4	131,9	138,3
PONTO DE FUSÃO (°C)	5,5	-95	-94,97	-25,2	- 47,9	13,3
TEMPERATURA CRÍTICA (°C)	288,9	318,6	343,9	357,1	343,8	343,0
PRESSÃO CRÍTICA (atm)	48,3	40,55	35,6	541,5	513,8	509,4
CALOR LATENTE DE VAPORIZAÇÃO (cal/g)	94,1	86,1	80,1	82,9	81,9	81
CALOR DE COMBUSTÃO (cal/g)	-9,698	-9,686	-9,877	- 9,754	-9,752	-9,754
VISCOSIDADE (cP)	0,61	0,58	0,70	0,77	0,59	0,62
REATIVIDADE COM ÁGUA	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
POLIMERIZAÇÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
PONTO DE FULGOR (°C) em recipiente fechado	-11,1	4,4	26,7	17,2	29,8	27,2
TEMPERATURA DE IGNIÇÃO (°C)	592,14	536,5	460,3	465,3	530,4	465,9
TAXA DE QUEIMA (mm/min)	6,0	5,7	5,8	5,8	5,8	5,8
TAXA DE EVAPORAÇÃO (base éter = 1)	2,8	4,5	9,4	9,2	9,2	9,9
DENSIDADE RELATIVA DO LÍQUIDO (g/ml) a 30°C	0,87	0,867	0,867	0,88	0,864	0,861
PRESSÃO DE VAPOR (kPa) a 25°C	12,7	3,8	1,27	0,882	1,10	1,17
SOLUBILIDADE EM ÁGUA (mg/L) em 30°C	1780	515	152	175	162	185
CONSTANTE DE HENRY (kPam³/mol) em 30°C	0,557	0,660	0,843	0,551	0,730	0,690
COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA (LogP) em 25°C	2,13	2,73	3,15	3,12	3,2	3,15

2.2 Legislação ambiental

A legislação ambiental pode ser representada como uma mudança de consciência da sociedade em relação às práticas adotadas com o meio ambiente.

Seu caráter de regulação dos critérios e de punição para os que não estão em conformidade com a lei, possui importantíssimo papel na prevenção e no controle da poluição dos ecossistemas.

Fazendo uma crítica histórica às legislações vigentes, é possível perceber as conquistas, os avanços deste ramo. Mas também a discussão não deve ser pautada somente na elaboração e aprovação de uma legislação ambiental avançada, mas do que isso, são também necessários mecanismos de fiscalização, os quais promoverão a efetiva implementação destas Leis no cotidiano social.

Em 1934, tem-se o Decreto nº 24.643 tem-se o Código das Águas (Brasil, 1934) o qual trata em um de seus tópicos, sobre o aproveitamento industrial das águas.

Em termos de Brasil, a leitura sobre os primeiros passos ocorre em 1980, quando se tem a criação da Lei Federal de número 6.803 (Brasil, 1980), que atribuiu o zoneamento industrial de áreas críticas de poluição. Atribuiu também aos estados e municípios o poder de estabelecer os limites e os padrões ambientais para a instalação e licenciamento das indústrias.

A Lei Federal nº 6.902 (Brasil, 1981a) destinou-se à criação de estações ecológicas e áreas de proteção ambiental, sendo que essas regiões são importantíssimas para que seja feito o comparativo entre áreas poluídas ou contaminadas com áreas não impactadas.

Ainda em 1981 (Brasil, 1981b), tem-se a importante Lei Federal de número 6.938, a qual institui a política nacional do meio ambiente. Esta definiu a obrigatoriedade do poluidor indenizar os danos ambientais causados. Através desta Lei, veio a obrigatoriedade do EIA-RIMA (Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental).

A lei Federal nº 7.347 (Brasil, 1985) disciplinou a ação civil pública por danos causados ao meio ambiente, ao consumidor, a bens e direitos de valor artístico, estético e histórico.

Em 1988, tem-se a criação da Lei 7.653. A mesma trata da proteção à fauna, estabelecendo que infrações cometidas contra essa se constituam em crimes inafiançáveis (Brasil, 1988).

Com a criação do IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - instituído por meio da Lei Federal de número 7.735 (Brasil, 1989a), tem-se então um órgão de fiscalização, controle e fomento do uso dos recursos naturais.

Em 22 de julho deste mesmo ano (Brasil, 1989b), surge a Lei Federal 7.802, um primeiro avanço em termos de resíduos é então alcançado. Esta Lei trata de toda a cadeia dos resíduos, desde a produção, pesquisa até a disponibilização final desses.

No ano de 1990 boas perspectivas são esperadas, dado o Decreto nº 99.274. Este além de criar Estações Ecológicas, Áreas de Proteção Ambiental – APAs, dispõe sob a Política Nacional do Meio Ambiente, constituiu o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, ligado ao SISNAMA, Sistema Nacional do Meio Ambiente. (Brasil, 1990)

Em 1997, é possível citar um avanço no que tange impactos aos corpos hídricos. A Lei Federal de número 9.433 (Brasil, 1997) estabelece o Sistema Nacional de Recursos Hídricos (SNRH), e institui para esse uma política nacional. Dessa Lei vem também a criação do Sistema Nacional de Informação sobre Recursos Hídricos (SNIRH), que trata da coleta, armazenamento, tratamento e recuperação de recursos hídricos e seus intervenientes.

A Lei Federal 9.605, a Lei dos Crimes Ambientais, dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e de atividades lesivas ao meio ambiente. (Brasil, 1998)

Em 1999, a visão ambiental é então consolidada na sociedade por meio da criação da Lei 9.795 em 27 de Abril. Esta em sua essência insere o conteúdo do valor social para a educação ambiental, em termos de conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação ambiental. (Brasil, 1999).

No ano de 2000, tem-se a criação da Agência Nacional de Águas, ANA, entidade federal integrante do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, por meio da Lei Federal de número 9.984 em 17 de julho. A esta entidade é conferida o poder da implementação da Política Nacional dos Recursos Hídricos. (Brasil, 2000a).

Neste mesmo ano, (Brasil, 2000b), um grande passo é dado rumo ao controle e prevenção da poluição causada por efluentes. É criada então a Lei de número 9.966. Esta dispõe sobre a prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamentos de óleo e de outras substâncias nocivas ou perigosas em ambientes aquáticos.

Em 27 de dezembro do mesmo ano, foi criada a Lei Federal 10.165, sendo então criada a Taxa de Controle e Fiscalização Ambiental, TCFA, aplicadas às empresas que possuem potencial poluidor e utilizam recursos naturais. (Brasil, 2000)

Em 2004, tem-se a Portaria nº518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), como já anteriormente citado, a qual estabeleceu procedimentos e responsabilidades no que tange o controle e a vigilância da qualidade da água para o consumo humano e o padrão de potabilidade.

Em 2005, com a resolução do CONAMA de nº 357, mais um avanço é dado em termos de efluentes. (Brasil, 2005a), Esta classificou os corpos d'água, elaborou diretrizes ambientais para o enquadramento destes, assim como estabeleceu as condições e padrões de lançamento de efluentes. (Brasil, 2005). Esta resolução será usada como parâmetro ambiental para o descarte de efluentes contendo ferro dissolvido.

No mesmo ano, o Brasil adere então ao texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, comprometendo-se a cumprí-la e executá-la, por meio do Decreto nº5.472. (Brasil, 2005b).

No ano de 2006, tem-se então um retrocesso sobre a implementação da resolução do CONAMA de nº 357, acima citado. Nesta resolução foi então prorrogado o prazo para complementação das condições e padrões de efluentes para a data de 18 de março de 2005. (Brasil, 2006).

Em 2008, por meio do CONAMA através da Resolução de nº 396, foram então estabelecidos valores de classificação e diretrizes ambientais para corpos hídricos de águas subterrâneas. (Brasil, 2008a).

A Resolução sucessiva à acima (Resolução nº 397) alterou a Resolução de nº 357, tornando os parâmetros de controle ambiental mais específicos, porém, na essência, os valores numéricos desses não foram alterados. (Brasil, 2008b). Vale salientar que, o valor aplicado para disponibilização de efluentes contendo soluções com ferro permaneceu o mesmo.

Do ponto de vista estadual e municipal, muitos avanços também foram alcançados nestes termos. O estado de São Paulo, por exemplo, é o estado que mais desenvolveu nesse sentido.

Já em 24 de julho de 1968, foi criada CETESB² com o intuito inicial de realizar exames de laboratórios, estudos, pesquisas, ensaios e treinamento de pessoal no campo da engenharia sanitária. (São Paulo, 1968).

De acordo com a CETESB fica caracterizado então que as atividades de extração e/ou beneficiamento de carvão mineral, petróleo ou gás natural são atividades que devem possuir

² A CETESB foi criada com o denominação inicial de Centro Tecnológico de Saneamento Básico. Ver (São Paulo, 1968).

licenciamento ambiental (licenciamento prévio, instalação e de operação), pois estas atividades podem se caracterizar como fontes de poluição. (São Paulo, 1976).

Em 2005, em decisão de diretoria da CETESB foram então orientados valores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo, em substituição aos valores de 2001. Esses valores foram definidos como sendo valores de referência de qualidade, valor de prevenção e valor de intervenção. (CETESB, 2005). Os valores de intervenção para benzeno e tolueno servirão de base para a execução desse trabalho.

2.3 Tratamento de efluentes

Indústrias são grandes responsáveis pelo lançamento de poluentes no meio ambiente. Um modo de redução da poluição causada por essas é tratar adequadamente cada tipo de efluente.

Efluentes são misturas complexas de orgânicos e inorgânicos, sendo necessário antes de qualquer procedimento de tratamento, avaliar quali e quantitativamente os componentes presentes, apesar de que a determinação precisa de todos os compostos é praticamente impossível, devido a grande quantidade de compostos ali presentes.

A Figura 2.2 mostra um diagrama esquemático de como a água é utilizada dentro da indústria. A geração de produtos desejáveis ocorre por meio de transformações, as quais ocorrem na presença de matérias-primas, insumos, energia e muitas das vezes, água.

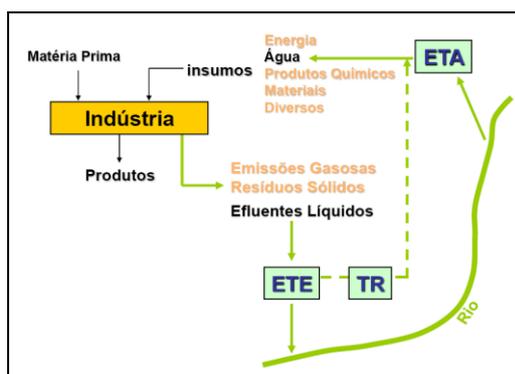


Figura 2.2. Diagrama esquemático de utilização da água dentro da indústria. Extraída de Teixeira (2008).

A água advém de um fornecimento, passando inicialmente por um procedimento de adequação, limpeza, que é a estação de tratamento de água, ETA.

Mas em paralelo à geração de produtos, tem-se também a geração de emissões gasosas, resíduos sólidos e efluentes líquidos.

Os gases gerados passam por um tratamento de gases (TG), os resíduos por um tratamento de resíduos (TR), e os efluentes líquidos passam por uma ETE, estação de tratamento de efluentes.

Após a passagem pela ETE, se a água estiver adequada do ponto de vista legislativo, ela retornará, portanto para um corpo hídrico receptor.

Dentro dessa configuração, a água não é reutilizada diretamente no processo industrial e sim descartada para um corpo hídrico. E, sendo a água uma importante utilidade industrial, tratá-la de modo a utilizá-la novamente no processo, torna-se, portanto um processo mais econômico.

Tratamento de efluentes pode ser dividido basicamente em dois grupos; o tratamento clássico e os processos oxidativos avançados.

Cada tipo de tratamento tem sua especificidade, rendimento, preço de instalação, operação e manutenção.

2.3.1 Tratamento clássico

Tratamento de efluente do modo clássico é o mais comumente usado, e é responsável pela redução de grande parte do volume de indesejáveis.

Este abrange o tratamento de efluentes contendo sólidos e colóides, o tratamento por sistema biológico e o tratamento de sólidos dissolvidos.

Alguns exemplos do tratamento são dessorção (*air-stripping*), destilação, adsorção, coagulação, sedimentação, filtração, osmose reversa (menos aplicada devido ao alto custo) e os processos oxidativos convencionais.

A aplicação do tratamento biológico depende da demanda química e bioquímica desses efluentes. Mas, apesar de o tratamento biológico possuir um baixo custo associado e uma boa versatilidade na sua manipulação, em caso de efluentes tóxicos, a aplicação de tratamento biológico é inviabilizada. (Huang; Dong; Tang, 1993).

O tratamento de efluentes no modo clássico é baseado em transferência de fases dos compostos, desta forma, os compostos são concentrados em uma outra corrente. E por exemplo, para o caso dos orgânicos, sendo muitos deles persistentes e tóxicos, os mesmos continuam a existir, não sendo remediado o problema.

2.3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados – POAs, têm se mostrado atrativos pela sua grande capacidade de degradação de vários compostos orgânicos e pelo seu moderado custo.

Apesar de ser uma tecnologia recente, muitos trabalhos, pesquisas foram e estão sendo desenvolvidos nesta área.

Os POAs, de um modo geral, envolvem a geração e uso de espécies oxidantes fortes, tal como o radical hidroxila $\cdot\text{OH}$, que sob certas condições, atuam como promotores da degradação de compostos orgânicos, de maneira não seletiva, levando assim à mineralização quase total desses orgânicos. O mesmo pode ser conduzido em fase líquida, como por exemplo, em efluentes industriais, fase gasosa (em atmosferas contaminadas por orgânicos voláteis) e em fase sólida, tal como, adsorvido em carvões ativados. (Tiburtius; Peralta-Zamora; Emmel, (2005); Moraes et al. 2004).

Essas reações oxidativas geram, como produtos, dióxido de carbono, água e alguns íons inorgânicos de menor potencial tóxico ou não tóxico.

A Figura 2.3 mostra a classificação das diferentes tecnologias existentes para o tratamento de efluentes em função da carga orgânica presente e o volume a ser tratado

Observa-se que os processos oxidativos avançados abrangem uma boa faixa de concentração de orgânicos, em carbono orgânico total, indo até aproximadamente 650mg/L, sendo, portanto, de larga aplicabilidade.

O método mais popular e antigo utilizado no uso de desinfecção da água é a cloração. O cloro é um forte oxidante e tem um grande poder desinfetante.

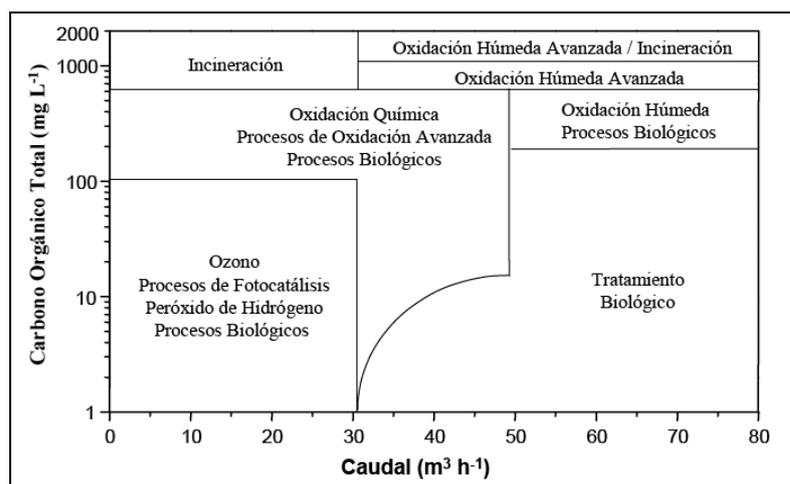


Figura 2.3. Aplicação de diferentes tecnologias para tratamento de efluentes em função das características deste.
Extraída de Gálvez (2006).

O cloro passou a ser questionado, do ponto de vista industrial, quando, por exemplo, da cloração em efluentes com altos teores de carbono orgânico total – COT, que é bem característico, eram produzidos subprodutos indesejáveis, os trihalometanos – THM, os quais são altamente carcinogênicos.

Outros importantes oxidantes são listados na Tabela 2.3. com seus respectivos potenciais de oxidação. Da observação desta, as espécies fluoreto e radical hidroxila são as que possuem o maior potencial de oxidação.

Devido ao fato de o flúor ser o elemento mais eletronegativo da tabela periódica, muito reativo, este tem caráter explosivo, na ausência de luz e em baixas temperaturas, representando, portanto um grande risco. Assim, a próxima espécie de maior potencial de oxidação é o radical hidroxila, sendo esse último, o foco principal dos POAs.

De acordo com Chamarro; Marco; Esplugas (2001), o que torna considerável o custo dos POAs são os investimentos com instalações e os custos dos reagentes.

Nesse sentido, Guardani & Nascimento (2004) reportam que o uso em geral desses processos em concentrações de orgânicos, de baixa a moderada, juntamente com a disponibilidade de reagentes químicos compatíveis com o ambiente tornam baixo o custo deste processo.

Tabela 2.3. Espécies oxidantes e seus potenciais de oxidação.

Extraída de Legrini; Oliveros; Braun, (1993)

ESPÉCIE	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (V)
Fluoreto	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical perhidroxil	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Os processos oxidativos avançados têm boa aplicação quando se trata de efluentes tóxicos, portanto, a proposição da combinação tratamentos é uma possibilidade para se conseguir boa eficiência de remoção e degradação de efluentes contaminados.

A geração de radicais hidroxilas por meio de POAs pode acontecer basicamente em dois sistemas típicos, os sistemas homogêneos e os heterogêneos, ambos podendo ser irradiados ou não.

Os sistemas heterogêneos são aqueles desenvolvidos com catalisadores sólidos, sendo os demais então chamados de homogêneos. Uma das problemática dos sistemas heterogêneos reside no fato de esses formarem lodo ao final da reação.

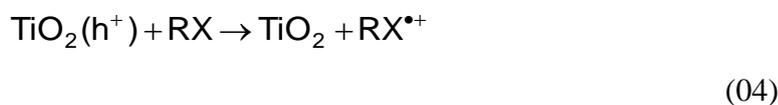
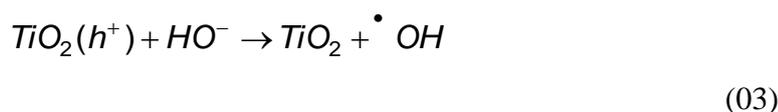
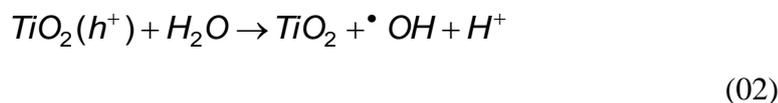
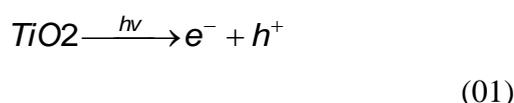
Dentre os vários sistemas homogêneos e heterogêneos serão abordados somente alguns, os quais seguem.

2.3.2.1 TiO₂ (Dióxido de titânio)

Como antes descrito, os radicais hidroxila podem ser gerados em sistemas heterogêneos, dada a presença de catalisadores. Como exemplo desses últimos, tem-se os semicondutores dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO).

Dentre as vantagens do TiO₂ pode-se citar, baixo custo, baixa toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre outros sólidos e possibilidade de ativação sob luz solar. (Crittenden et al, 1996).

De acordo com Andreozzi et al (1999) a iniciação do processo catalítico em TiO₂, de uma forma geral, ocorre com a absorção da radiação, formando elétrons-lacuna³, como segue.



Os elétrons formados reduzem o oxigênio dissolvido, formando assim o radical íon superóxido, o qual é capaz de oxidar os adsorvidos, H₂O ou HO⁻ para reagirem então com os radicais [•]OH.

³ Esses fotocatalisadores são caracterizados por duas regiões energéticas, a banda de valência – BV, e a banda de condução – BC. A banda de valência é a de mais baixa energia, sendo que nessa banda os elétrons não possuem movimentos livres. Já na banda de condução, os elétrons possuem liberdade para se movimentar dentro do cristal. Entre essas duas bandas há um intervalo energético conhecido como *band-gap*. Quando os elétrons conseguem passar de uma BV para uma BC ocorre a formação de um par elétron-lacuna (e⁻/h⁺), apresentando dessa maneira condutividade elétrica.

A reação (04) mostra a possibilidade de alguns substratos adsorvidos na superfície serem diretamente oxidados pela transferência de elétrons.

Uma possível não aplicação do dióxido de titânio, em uso à degradação de BTEX como reporta Jeong et al (2005), é devido ao fato de aromáticos desativarem a superfície catalítica, impedindo dessa forma, a degradação desses compostos.

2.3.2.2 H₂O₂/UV (Peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta)

No processo H₂O₂/UV, devido a adição da radiação UV, a oxidação dos compostos orgânicos é aumentada devido o aumento dos radicais [•]OH formados.

Neste arranjo, inicialmente, os compostos que possuem capacidade de absorver luz UV sofrerão transformações em suas estruturas moleculares, tornando-se, portanto mais reativos. (Kurniawan; Lo; Chan, 2006).

Em segundo momento, a radiação UV promove a fotólise do peróxido de hidrogênio em dois radicais hidroxila, através de uma cisão homolítica.

Neste processo existem três etapas; a etapa inicial, etapa de propagação e por último a de reações de finalização, como segue mostrado:

1ª etapa: Iniciação

Cujo comprimento de onda é 254nm e coeficiente de absorção molar 19,6 (mol cm)⁻¹.



2ª etapa: Propagação



3ª etapa: Terminação



De acordo com Benitez (2001), sobre as desvantagens desse método são elencadas a baixa absorção molar de UV de peróxido na região de 200-300nm, altas doses de peróxido de hidrogênio, longo período de exposição em largo comprimento de onda requerido, além de perdas na absorção.

2.3.2.3 H_2O_2/Fe^{2+} (Peróxido de hidrogênio e ferro/Reagente de Fenton)

A descoberta da reação de Fenton já data mais de 100 anos.

Em 1894, H. J. H. Fenton observou em seus experimentos a oxidação do ácido tartárico, catalisada por sais de ferro. (Fenton, 1894).

Em 1893, o mecanismo da reação de Fenton foi então postulado (Haber-Weiss, 1934), mostrando que o reagente oxidante da reação e Fenton era o radical hidroxila, o qual possui um forte potencial oxidante, como mostra a tabela 2.3., passando a partir daí a ser largamente estudado em várias áreas.

O mecanismo de reação proposto por Haber-Weiss (1934) foi aprofundado por vários autores, dentre eles Barb et al (1949, 1951a, 1951b).

Estes últimos autores propuseram uma série de reações, as quais são válidas para a decomposição do peróxido de hidrogênio na ausência de luz e na ausência de compostos orgânicos.

Essa sequência de reações foi então chamada de reação térmica de Fenton. (Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006).



Sendo a reação líquida das reações (12) a (18), na ausência de ferro,



Observa-se que, da reação (12) a (18) existem ciclos de íons ferrosos e íons férricos.

A reação (12), no qual o radical hidroxila é gerado, é bem mais rápida que a reação (13), podendo-se esta última reação vir a ser uma etapa limitante na reação de Fenton.

A reação (13) muito mais lenta que a reação (12), a reação de Fenton sendo então iniciada com Fe(III) ocorrerá com baixas taxas de geração de radicais hidroxila. (Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006).

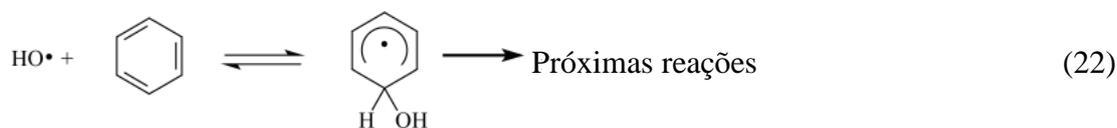
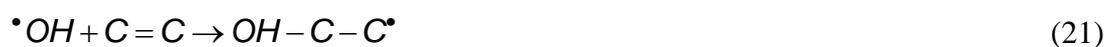
Na reação (12) tem-se a produção de Fe(III), o qual, como aumento do pH, precipita-se a oxihidrato férrico, produzindo então lama, sendo esta um problema industrial.

Quando, por exemplo, quantidades grandes de excesso de peróxido de hidrogênio são adicionadas, na presença de toda quantidade de Fe(II) necessária à degradação, tem-se que rapidamente ocorre a oxidação do Ferro(II) à Fe(III), desta forma, o sistema, comporta-se-á independentemente do estado inicial de oxidação do ferro.

Como há possibilidade de a reação de Fenton ocorrer com o ferro nos dois estados de oxidação, uma observação deve ser feita; quando a reação de Fenton inicia-se com o Fe(II), neste caso, uma rápida degradação será alcançada, dada a rápida e grande geração de radicais hidroxila, como mostra reação (12).

Nas condições em que grandes quantidades de peróxido de hidrogênio são adicionadas ao sistema, a geração de radicais hidroxila dependerá da razão molar de ferro/polvente devido ao fato de que esta quantidade determina a razão de radicais hidroxila/polvente.

Reações de Fenton em aromáticos, tais como BTEX, ocorrem, segundo Buxton et al. (1988) e von Sonntag & Schuchmann (1997), através de cinco substituições eletrofilicas no anel (de cinco radicais hidroxilas), de acordo com as reações (20), (21) e (22).



Ainda segundo Pignatello; Oliveros; MacKay (2006) as reações (20) e (21) são irreversíveis, porém a reação (22), como mostra, não.

Quando o oxigênio está presente em solução, os radicais orgânicos formados nas reações (20) e (21) reagem de forma muito rápida com o oxigênio bimolecular, de maneira irreversível, gerando radicais peroxil ou oxil, $R-OO^{\bullet}$, $R-O^{\bullet}$, respectivamente.

2.3.2.3.1 Influência do pH

A geração ótima dos radicais hidroxilas, como mostra a equação (12) ocorre em condições de pH em torno de 3,00, desta maneira, os íons Fe(II) são mantidos em solução.

De acordo com Nesheiwat & Swanson (2000), caso o pH esteja bem abaixo de 3,00 o Fe(III) é que permanece em solução. Se o pH está entre 3,00 e 5,00 o Fe(III) está em forma coloidal, que segundo Pignatello; Oliveros; MacKay (2006) forma óxidos coloidais, os quais são interferentes; e na condição em que o pH está acima de 5,00 o Fe(III) precipita na forma de $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, quebrando, preferencialmente o peróxido de hidrogênio em O_2 e H_2O (Baustista et al. 2008).

Ao término da reação, caso pretenda-se precipitar o ferro, deve-se, portanto, elevar o pH até valores superiores a 5,00 com soluções de hidróxido de sódio.

2.3.2.3.2 Influência do peróxido de hidrogênio

De acordo com CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, (2000) e Bigda (1995) há dois importantes fatores que afetam a taxa de reação de Fenton: a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de íons ferro.

A concentração de peróxido de hidrogênio tem importância no que tange uma boa eficiência de degradação, enquanto a concentração de íons ferro é importante para a cinética da reação de degradação.

De acordo com Bautista et al. (2008) a dosagem de peróxido de hidrogênio deve estar de acordo com a concentração inicial do poluente, no mínimo em relações estequiométricas.

Devido à exotermicidade do processo, juntamente com o fato de o peróxido de hidrogênio reagir rapidamente, produzindo hidroxilas, havendo sequestro das hidroxilas geradas, o peróxido de hidrogênio deve ser adicionado lentamente.

De acordo com Nesheiwat & Swanson (2000), o procedimento Fenton deve iniciar-se com o ajuste do pH, adição de solução de ferro e a adição de peróxido lentamente.

Seguindo esta sequência, tem-se então o início do processo de degradação, havendo então um decaimento pronunciado do pH. Isso ocorre devido, inicialmente a adição da solução de ferro e depois devido à adição do peróxido

2.3.2.3.3 Influência do ferro

Como citado no tópico anterior o ferro adicionado ao sistema tem bastante importância na cinética da reação de degradação.

Bigda (1995) em seus estudos sugeriu que a razão molar ótima de Fe(II)/H₂O₂ é de 1:5, a qual será então seguida para a execução deste trabalho.

A quantidade de sais ferro adicionada ao sistema reacional não deve ser tão alta, segundo Galvão et al (2006) o excesso de íons ferrosos provocam uma inibição no processo de degradação, pois, nessas condições, o Fe(II) pode competir com os compostos orgânicos pelo radical hidroxila, como mostrado na equação (15).

2.3.2.3.4 Influência da temperatura

De acordo com Bigda (1995) a reação de Fenton em temperaturas abaixo de 18°C é bem lenta, devido à necessidade de uma alta energia de ativação dos reagentes, função da temperatura.

Bautista et al. (2008) afirmam que o aumento da temperatura aumenta a cinética da reação, porém, o aumento em demasia da temperatura também atua na decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, inviabilizando assim a geração de radicais hidroxila.

Sabendo-se que temperatura de efluentes encontram-se em média na temperatura ambiente, em torno de 30°C, para este trabalho a condição de processo terá mesmo valor.

2.3.2.3.5 Cinética de reação

Para a classe de aromáticos BTEX, a cinética de reação aumenta no sentido do etilbenzeno, xilenos, tolueno e benzeno.

2.3.2.4 $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Peróxido de hidrogênio, ferro e radiação/foto-Fenton)

O processo que combina radiação ultravioleta e a reação de Fenton é chamado de foto-Fenton.

Segundo Galvão et al. (2006) o processo foto-Fenton pode ser dividido em duas etapas ; o primeiro é a reação de Fenton, já descrita, e a redução de íons férricos, representado por $[Fe(OH)]^{+2}$ à íons ferrosos, como segue mostrado na reação (23).



O peróxido de hidrogênio, na ausência de ferro, e na presença de luz, também sofre fotólise, gerando então radicais hidroxila.



Vale salientar que em sistemas foto-Fenton, grandes quantidades de sais de ferro diminuem a penetração da fonte de radiação, devido o meio tornar-se bastante opaco.

2.3.2.4.1 Influência da fonte de radiação

O efeito positivo da irradiação na taxa de degradação se dá devido à fotoredução do íon férrico à íon ferroso, fundamental à formação de radicais hidroxila (Torrades et al. 2003).

A radiação ultravioleta contribui para a aceleração da produção de radicais hidroxila.

Um efeito adicional é a fotoativação das substâncias orgânicas, melhorando o ataque dos radicais hidroxila.

Ruppert & Bauer (1993) mostraram em seus estudos que o aumento da intensidade da fonte irradiante aumenta também a taxa de reação de foto-Fenton, devido a uma formação mais rápida de radicais hidroxila com o aumento de potência radiante.

2.4 Comportamento termodinâmico de soluções monoaromáticas

Os compostos monoaromáticos, como aborda o tópico 2.1 Petroquímica. BTEX e meio ambiente, têm um comportamento termodinâmico peculiar, dada a sua grande volatilidade e moderada solubilidade comparada aos outros hidrocarbonetos de comparável massa molar.

Para esses sistemas, benzeno/água e tolueno/água, uma boa aproximação do comportamento dessas soluções é feita com a proposição do modelo de equilíbrios para a fase líquida e para a fase gasosa.

Considerando que os sistemas estão em equilíbrio termodinâmico, e que a pressão total e a pressão de vapor das substâncias são relativamente baixas, os coeficientes de fugacidade podem ser negligenciáveis.

Os orgânicos encontram-se bem abaixo da solubilidade dos mesmos (muito diluídos), nas condições especificadas; assim, a fase líquida será abordada através do modelo da Lei de Raoult e a fase gás será abordada pela da Lei de Henry. (Sandler, (1989); Gaboriaud et al., (1988).

Desta forma,

$$P = \sum P_i = \sum x_i P_i^{vap}(T) \quad (25)$$

Em que

P = pressão total do sistema (KPa);

P_i = pressão parcial das espécies “i” na fase vapor (KPa);

x_i = fração molar na fase líquida;

T = temperatura (K).

As pressões de vapor, em uma dada temperatura, para cada componente podem ser calculadas através da aplicação da equação de Antoine a essas substâncias, em que,

$$P_i^{vap}(T) = A - \left(\frac{B}{T - C} \right) \quad (26)$$

Os valores das constantes A, B e C para os componentes água, tolueno e benzeno são mostradas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Valores de constantes da equação de Antoine na temperatura 303,15K.

	Água	Benzeno	Tolueno
A	5,20389	-39,48500	4,14157
B	1733,92600	39,16500	4,14157
C	-39,48500	-261,23600	-50,50700

Mas da Lei de Henry,

$$P_i(T) = H_i(T)x_i \quad (27)$$

Em que H é a constante de Henry.

Mas como para cada componente “i”,

$$P_i(T) = y_i(T)P \quad (28)$$

Arranjando a equação (28) na equação (27) tem-se

$$y_i P = H_i(T)x_i \quad (29)$$

Logo, a fração molar de vapor do orgânico será

$$y_i = \frac{H_i(T)x_i}{P} \quad (30)$$

Os valores das constantes de Henry (KPa.m³/mol), para benzeno e tolueno, a 30° C são 0,557 e 0,660 respectivamente, (Farhadian et al., 2007), ou 0,22 e 0,26 na forma adimensional, (Houghton & Hall, 2005).

Desta forma, é possível então calcular a quantidade de orgânico que se transfere da fase líquida para a fase vapor por volatilização.

Este tópico tem como função elaborar a crítica aos sistemas de tratamento de efluentes, contendo compostos orgânicos voláteis, em meio aberto, tais como lagoas de estabilização, reatores abertos ou não adequadamente vedados.

Nesses métodos de tratamento não é levado em consideração a transferência de massa do orgânico da fase líquida para a fase gasosa por volatilização. Logo, outro problema, nesses métodos de tratamento, é então verificado, a poluição atmosférica.

Propõe-se, portanto maiores cuidados no que diz respeito ao fechamento e vedação desses sistemas ou desenvolvimento de sistemas de co-solvência desses orgânicos em solução aquosa.

2.5 Análise de orgânicos voláteis em cromatografia gasosa/espectrômetro de massa através de microextração em fase sólida

Atualmente, dada a mudança de consciência ambiental, muito tem sido desenvolvido em termos de respostas mais sustentáveis, rápidas, baratas e eficazes no que tange o monitoramento dos ecossistemas, tais como técnicas de extração, amostragem quali e quantificação de analitos.

A cromatografia gasosa, CG, é uma importante ferramenta analítica, que consiste na separação e análise de misturas voláteis por meio de interação diferencial da fase estacionária (coluna cromatográfica) e da fase móvel.

Em termos gerais, a espectrometria de massas consiste em identificar os analitos de uma dada amostra por meio do bombardeio de elétrons nessas substâncias, gerando assim íons, proporcionais às massas desses. Esses íons são então separados e um espectro de massas, através do espectrômetro de massas.

Recentes estudos têm mostrado a microextração em fase sólida (*solid-phase microextraction* – SPME) como um promissor método de extração e amostragem de analitos (Barro et al., 2009; Houghton & Hall, 2005; Gierak; Seredych; Bartnicki, 2006; Ouyang & Pawliszyn, 2008).

Pawliszyn & Arthur, (1990) foram responsáveis por introduzir a teoria sobre SPME.

A Figura 2.4 mostra um aparato SPME, em que os analitos estão sendo sorvidos no revestimento da matriz sólida da fibra.

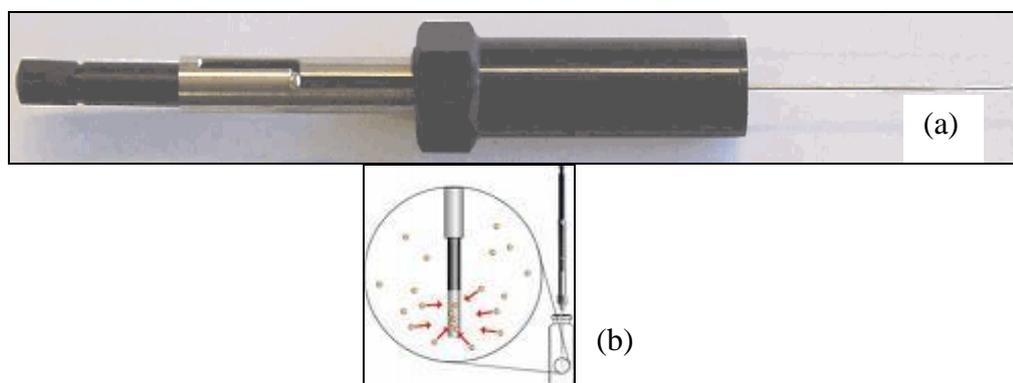


Figura 2.4. [Aparato SPME] a) Suporte b)Fibra em contato com amostra

Microextração em fase sólida é uma técnica de preparação de amostras que consiste na amostragem, isolamento e concentração de analitos, baseado na adsorção desses em uma matriz sólida revestida. Possui simplicidade em sua utilização, tem baixo custo, é livre da utilização de solventes, possui uma rápida aplicação, bem como pode ser reutilizada várias vezes. (Thomas et al., 1996).

Esta técnica baseia-se no contato de pequenas quantidades do sólido adsorvente (fibra), em uma geometria específica, com a amostra por um dado tempo específico até que seja atingido o equilíbrio (Peñalver et al., 1999.; Zwank et al., 2002).

De uma maneira geral, o processo consiste em dois modos distintos de extração: o modo de extração direta e o modo de extração via fase gasosa.

No primeiro modo, os analitos, em fase líquida, entram em contato direto com o revestimento da fibra, e no segundo modo, os analitos em equilíbrio na fase gasosa entram em contato com o revestimento da fibra.

A segunda maneira de extração, via fase gasosa, tem a característica de melhor proteger o revestimento da fibra, pois este não entra em contato direto com a fase líquida, a qual pode conter interferentes de diferente massas moleculares, podendo contaminar e prejudicar a análise de cromatografia.

A Figura 2.5 mostra um esquema das duas maneiras de extração.

Após os analitos serem então sorvidos na matriz, há a dessorção deste (Figura 2.6), por meio de aporte de calor, como ocorre em cromatografia, sendo então analisados em seguida.

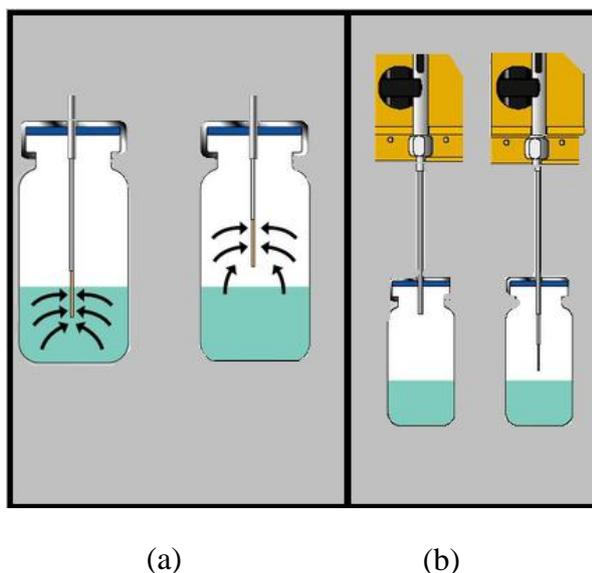


Figura 2.5. [Processo de extração] a) Modo direto, b) Modo de extração via fase gasosa

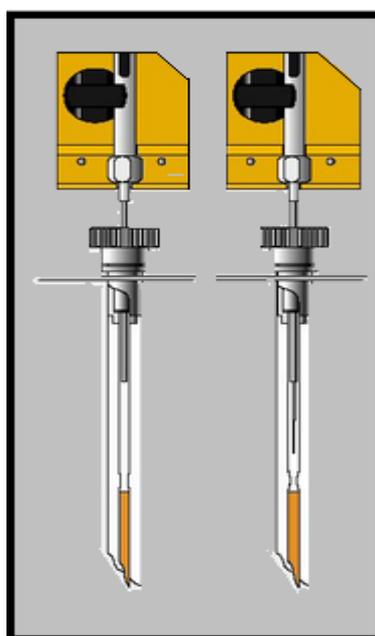


Figura 2.6. Processo de dessorção

Pawliszyn & Arthur, (1990) explicam que os mais importantes fatores relacionados a uma precisão em análises SPME são:

- Condições de agitação;
- Tempo de amostragem;
- Temperatura;
- Volume da amostra;
- Volume de *headspace* (volume livre ocupado pelo gás);
- Geometria do recipiente em que se encontra a amostra;

- Revestimento da fibra;
- Geometria da fibra;
- Componentes presentes na matriz da amostra;
- Tempo compreendido entre a extração a análise;
- Possíveis perdas dos analitos;
- Geometria do injetor (no caso, injetor do cromatógrafo gasoso);
- Posicionamento da fibra durante a injeção;
- Condições de injeção;
- Estabilidade da resposta do injetor;
- Umidade na agulha.

Gorecki & Pawliszyn, (1995) foram os primeiros a utilizarem a técnica SPME com compostos BTEX. A partir de então a técnica tem sido bastante aceita para este fim.

Menéndez et al., (2000) propuseram em seus estudos um método cromatográfico combinado ao uso de SPME para analisar compostos BTEX.

Capítulo 3: ESTADO DA ARTE

3 Estado da arte

[...] Um cuidado especial é necessário para lidar com produtos químicos tóxicos, resíduos perigosos e planos de contingência para os acidentes. As opiniões das organizações não-governamentais e a comunidade local devem ser solicitadas no planejamento de novas instalações industriais. As autoridades nacionais e locais devem ser plenamente informadas sobre as propriedades, os efeitos potencialmente prejudiciais, e os riscos potenciais para a comunidade que trabalha na área, do processo ou produto que está sendo introduzido [...]

(ONU, 1987)

Segundo Galvez et al., (2006), a história dos processos oxidativos avançados pode ser dividida basicamente em três fases, a primeira de 1976 a 1985, com pouquíssimas publicações, a segunda na década de 80 com a presença de alguns grupos de pesquisa trabalhando na área e a terceira e atual. Sendo que esta última cresceu bastante, basicamente devido a grande preocupação ambiental.

Em 1973 com o acontecimento do Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento em Águas e Efluentes passou-se a utilizar o termo “Tecnologia de Oxidação Avançada”.

Os primeiros estudos e publicações sobre processos oxidativos avançados foram desenvolvidos por Carey et al., (1976), na degradação de PCBs na presença de dióxido de titânio.

Bauer et al., (1999) afirmaram que o processo foto-Fenton é adequado, em escala laboratorial, para degradar águas com teores de orgânicos variáveis. Porém, alerta para a presença de sal e para a desativação do reagente de Fenton, devido à complexação do ferro e da sensibilidade desses sistemas às variações de pH.

Yeber et al., (1999) mostraram a importância da utilização dos processos oxidativos para o aumento da biodegradabilidade de efluentes.

Teixeira (2002) em seus estudos demonstrou que o processo foto-Fenton é adequado para tratar compostos orgânicos dissolvidos e BTX.

O efeito impeditivo do íon cloreto na fotodegradação de efluentes contaminados com gasolina foi observado por Moraes et al., (2004).

Em seus estudos, Tiburtius et al., (2005) mostraram que águas contaminadas com gasolina (com teores significativos de benzeno, tolueno e xileno) foram satisfatoriamente oxidadas pelo processo foto-Fenton, com degradação de 95% dos orgânicos em 90 minutos de reação.

De acordo com Huang; Dong; Tang, (1993) e Andreozzi et al., (1999) a constante de taxa de adição do radical hidroxila ao benzeno e ao tolueno é de $7,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Andreozzi et al. (1999) comentaram que as pesquisas em processos oxidativos avançados devem atuar mais fortemente em análise de identificação intermediários de reação formados, no melhoramento dos mecanismos de reação de degradação, bem como na análise dos parâmetros de mudança de escala, visando assim maior eficácia nos custos e melhoria da remoção.

Bautista et al., (2008) fizeram um levantamento das aplicações da tecnologia Fenton em efluentes industriais. Dentre esses, os efluentes petroquímicos, após tratamento por esse método, sofreram remoção na ordem de 65% (em carbono orgânico total) em torno de duas horas de reação.

Galvão et al., (2006) em seus estudos trabalharam com efluentes simulados, compostos de BTEX, conseguindo conversões em torno de 99% com a utilização de foto-Fenton.

A aplicação da tecnologia Fenton como mecanismo de mineralização de compostos aromáticos foi afirmada por Nesheiwat & Swanson, (2000) em seus estudos de remediação.

Tiburtius & Peralta-Zamora, (2005) mostraram efetiva a aplicação do sistema foto-Fenton assistido por radiação UV-A em sistemas compostos por BTEX.

Kang & Hua, (2005) concluíram que o reagente de Fenton é eficiente em remediação de efluentes contaminados com gasolina.

De acordo com EPA, (1998), o único sistema em escala comercial operando está disponível na Calgon Rayoxe ENOX® Sistema de Tratamento.

Observam-se raras publicações no que tange a aplicação de POAs em sistemas compostos de BTEX, desta forma, trabalhos que venham a tratar desse assunto assumem relevante papel em tratamento de efluentes tóxicos.

Capítulo 4: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4 Metodologia experimental

“Não se pode duvidar de que todos os nossos conhecimentos começam com a experiência, porque, com efeito, como haveria de exercitar-se a faculdade de se conhecer, se não fosse pelos objetos que, excitando os nossos sentidos, de uma parte, produzem por si mesmos representações, e de outra parte, impulsionam a nossa inteligência a compará-los entre si, a reuni-los ou separá-los, e deste modo à elaboração da matéria informe das impressões sensíveis para esse conhecimento das coisas que se denomina experiência? No tempo, pois, nenhum conhecimento precede a experiência, todos começam por ela.

(Kant, 1781)

O procedimento experimental foi dividido em duas partes: os experimentos com a técnica foto-Fenton e os experimentos com a técnica Fenton.

4.1 Ensaio foto-Fenton

Inicialmente, a técnica proposta para degradação do efluente simulado foi foto-Fenton.

Para a realização das reações fotodegradativas foi utilizado um reator fotoquímico de bancada, o qual pode ser visualizado por meio da Figura 4.1.

A preparação das amostras, de uma maneira geral, dos analitos em questão, os compostos benzeno, tolueno e xilenos do grupo BTEX, foi feita por meio de técnica de micro extração em fase sólida, os quais posteriormente foram quantificados em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

O reator em questão consistiu de um sistema composto de um tanque de recirculação (mistura) e um tanque fotoquímico, conectados por meio de mangueiras de silicone. O tanque de mistura foi confeccionado em material vidro borossilicato (FGG), com o volume de solução podendo ocupar até 2,75L, agitação mecânica, e a temperatura foi mantida por meio de banho termostático (Controlador Julabo, modelo CE; tanque LÁCTEA, Modelo Criostático). O tanque reator fotoquímico era de material de borossilicato (Ace Glass Co.),

sendo confeccionado de modo a ocupar o volume anular (1,25L), com sistema circulando em fluxo ascendente.

Ao tanque reacional foi adicionada uma barra de agitação magnética e um agitador magnético (Fisher Scientific) na base, no intuito de promover uma melhor agitação e mistura. Ao tanque fotoquímico foi acoplado um poço de quartzo, encamisado, o qual recebe a lâmpada de mercúrio de média pressão (Philips, modelo HPLN, de potências elétricas 80, 125 e 250W). O sistema é operado em regime de batelada. A circulação entre os tanques é mantida por meio de bomba centrífuga, cuja vazão é de 1,5L/min. A temperatura do sistema é monitorada no tanque de recirculação, através de um termopar de cromel-alumel de haste flexível, conectado a um indicador digital de temperatura (Oaktom, model 90080-00). Um eletrodo conectado a um indicador digital (Quimis, modelo Q-400BC) é usado para monitoramento do pH. O peróxido de hidrogênio é adicionado ao sistema, quando necessário, por meio de bomba peristáltica (Ismatec Co, modelo IPC).

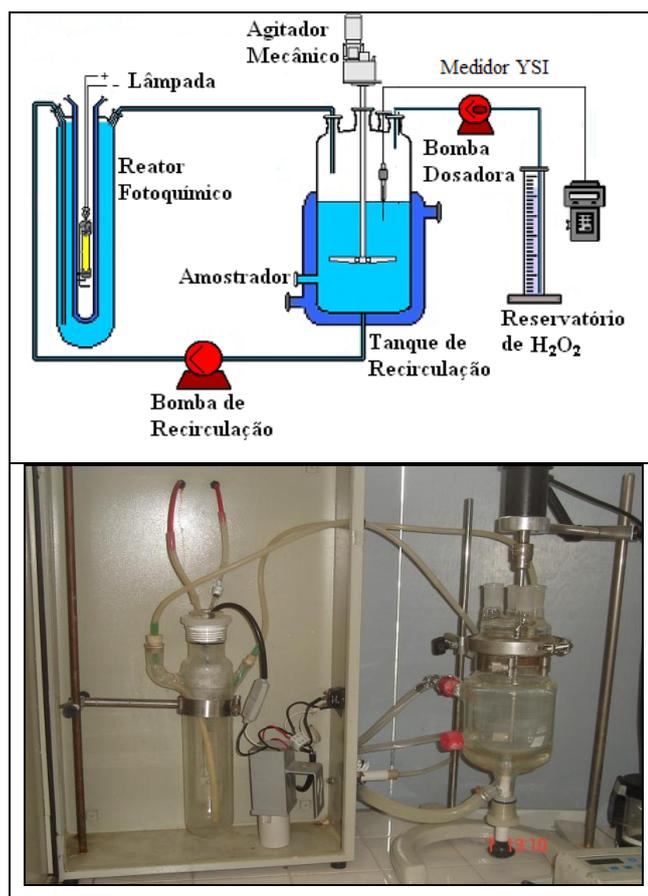


Figura 4.1. Esquema de reator foto-Fenton. Cedida por Cardeña (2009)

4.1.1 Métodos

4.1.1.1 Preparação de soluções monocomponentes

Valores de cargas orgânicas iniciais de efluentes petroquímicos, compostos de BTEX em fase líquida, possuem valores máximos de 100ppm (Bautista et al., 2008).

Uma consideração que deve ser feita em processos oxidativos avançados sobre a concentração inicial do poluente é que altas concentrações de orgânicos demandam altas quantidades de peróxido de hidrogênio e sais de ferro para promover a degradação, deste modo, do ponto de vista econômico, deve-se ter cautela quanto a aplicação desta técnica como remediação desses efluentes petroquímicos.

Desta forma, foi proposto então trabalhar com concentrações iniciais de 100ppm de orgânicos em água.

Um balão volumétrico de 2L foi preenchido com água. A este foram adicionados uma barra de agitação magnética e o volume necessário de aromático para 2L de solução, aferido em pipeta automática, de modo a obter uma solução de 100ppm cada. O balão foi então fechado com tampa adequada, e lacrado com papel filme. A solução foi agitada através de agitação magnética (velocidade de agitação 60rpm) durante 30 minutos e deixada em repouso durante uma hora, permitindo assim o equilíbrio entre as fases.

Paralelo ao preparo da solução, o banho termostatizado era ligado.

A solução foi transferida de maneira rápida e cuidadosa, de modo a evitar perdas do componente volátil. Foi ligada a bomba centrífuga, o agitador magnético do tanque reacional e o agitador mecânico do tanque de recirculação.

Esperava-se que a temperatura desejada do processo, 30°C, fosse então alcançada no termopar, sendo iniciada a coleta das amostras para análise em SPME/GC/MS.

Devido ao fato de o sistema reacional não possuir uma saída apropriada para a coleta de alíquotas; para posterior extração, de modo que o sistema permanecesse lacrado, minimizando-se assim as perdas por volatilização, foi proposta então a metodologia a seguir.

Do tanque de recirculação, o qual permanecia fechado e vedado, foram retiradas alíquotas de 10mL, colhidas através de uma seringa, inserida em ponto de amostragem, que permanecia fechado com rosca e vedado com septo de borracha/teflon, próximo à base do tanque, como mostra a Figura 4.2.

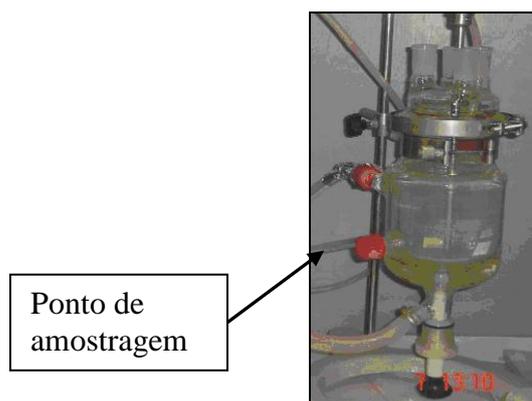


Figura 4.2. Ponto de amostragem do reator foto-Fenton

O volume da seringa era transferido de forma rápida e cuidadosa para um recipiente *vial*.

Vial é um recipiente de vidro de 45mL de volume disponível, com tampa rosqueada de plástico e vedação da tampa através de septo de borracha/teflon. Além do septo de borracha/teflon, o *vial* era lacrado com papel filme, como mostra a Figura 4.3.

Figura 4.3. *Vial* utilizado

E esperava-se um intervalo de 30 minutos para que o equilíbrio no *vial* entre as fases líquida e gasosa fosse estabelecido. Através desse sistema seria então possível fazer-se a micro extração em fase sólida por meio de fibra adequada.

4.1.1.2 Elaboração de curvas analíticas de calibração

Curvas de calibração são necessárias para quantificar amostras de analitos. De uma maneira simplificada, as curvas de calibração determinam indiretamente, por meio de uma relação linear, concentrações de analitos.

As curvas de calibração de soluções BTEX foram elaboradas em cromatografia gasosa com espectrometria de massa. O cromatógrafo utilizado em questão é mostrado na Figura 4.4.

Na preparação de soluções padrão, foi utilizado um padrão de soluções BTEX da SUPELCO (HC BTEX Mix ®), o qual contém uma concentração aproximadamente de 2000µg/ml de cada aromático dissolvidos em metanol, como mostra a Figura 4.5.

A curva de calibração foi feita por diluição sucessiva do padrão BTEX solução aquosa.



Figura 4.4. Cromatógrafo gasoso (GC QP2010/Shimadzu®) acoplado ao espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus/Shimadzu®)

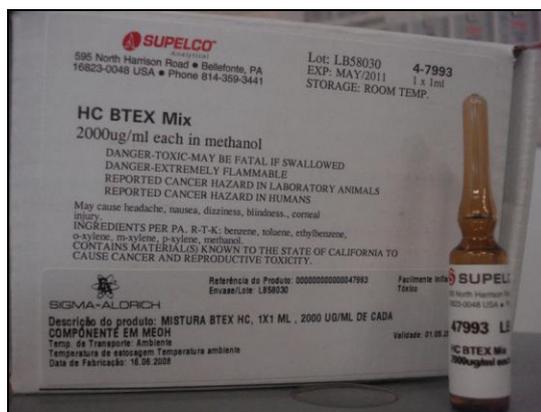


Figura 4.5. Padrão BTEX HC Mix/SUPELCO®

4.1.1.3 Método e condições analíticas para determinação de BTEX

Como descrito no capítulo 2, no que diz respeito à técnica SPME – *solid phase micro extraction*, a literatura afirma que para análise de monoaromáticos BTEX, esse método é adequado à extração desses analitos.

Antes do procedimento de extração, a fibra, bem como a coluna eram condicionadas (limpas), de modo a dessorver todos os componentes possivelmente presentes nas mesmas.

Os métodos de limpeza, efetuado também no cromatógrafo gasoso, encontram-se nos anexos deste trabalho.

As especificações da coluna cromatográfica utilizada, DB-5MS (J&W Scientific®), encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Especificações da coluna cromatográfica

TAMANHO DA COLUNA	30m
TIPO E DIÂMETRO DA COLUNA	“narrowbore”, 0,250mm
ESPESSURA DO FILME DA COLUNA	0,25µm
EXTENSÃO DE UTILIZAÇÃO	60°C – 350°C

A fibra utilizada foi de sílica fundida com revestimento PDMS (polidimetilsiloxano), não polar de 1cm de comprimento, 100µm de matriz PDMS (SUPELCO®), específica para orgânicos voláteis.

Esperavam-se 30 minutos para manter o equilíbrio líquido-gás, no *vial*, após isso a fibra era inserida no recipiente, de modo a permanecer somente no espaço de volume sem líquido, o *headspace*.

De acordo com indicações da literatura, a fibra era deixada em imersão na fase gasosa durante 10 minutos (Peñalver et al., 1999; Martos & Pawliszyn, 1998). Esse tempo é adequado para a adsorção/extração dos analitos BTEX ali presentes.

A fibra tendo adsorvido os analitos, esses últimos eram então dessorvidos termicamente através do cromatógrafo gasoso.

O método utilizado para a análise dos compostos BTEX foi baseado no proposto por Menéndez et al. (2000), porém com mudanças no perfil de temperatura e no modo de corte de amostra (*split*). As modificações foram feitas devido ao fato de que Menéndez et al. (2000) em seus experimentos trabalharam com outro equipamento cromatográfico, desta forma, foram buscadas as melhores condições de leitura e identificação dos analitos no cromatógrafo em questão.

Os resultados para o método modificado mostraram 95% na precisão dos resultados.

Os métodos, da literatura e modificado, encontram-se nos anexos deste documento.

4.1.1.4 Curvas de volatilização

Dada a alta volatilidade dos compostos BTEX, traduzidas em pressão de vapor 12,7; 3,8; 1,17; 1,10; 0,882KPa a 25°C para benzeno, tolueno, para-xileno, meta-xileno e orto-xileno respectivamente, (Chao, 2009), é necessário que se façam curvas de branco no sentido de avaliar a perda desses compostos para atmosfera.

As curvas de branco foram feitas com soluções aquosas monocomponentes em sistema agitado e reator fechado. Para os componentes benzeno e tolueno, de maior volatilidade, foram elaboradas curvas nas temperaturas de 5°C, 20°C, 30°C, para a compreensão do comportamento do perfil de volatilização desses compostos e, para os xilenos, curva apenas a 30°C, pois um comportamento semelhante em relação aos dois anteriores é esperado.

O procedimento experimental deste tópico deu-se através das seguintes etapas:

- Preparação de 2L de soluções 100ppm de cada monoaromático;
- Agitação em 60 rpm durante 30 minutos e 60 minutos de “descanso” para equilíbrio;
- Transferência da solução para o reator;
- Coleta de 10 mL de amostras, em intervalos de tempos estabelecidos, por meio de seringas;
- Transferência das alíquotas para recipiente vials;
- Extração dos analitos (10min) em SPME
- Análise em GC/MS.

4.1.2 Reagentes

- Padrão Supelco contendo todos BTEX em solução (HC BTEX Mix/SUPELCO®)

4.1.3 Equipamentos e acessórios

- Cromatógrafo gasoso (GC QP2010/SHIMADZU®)/espectrômetro de massas GC-MS QP2010Plus/SHIMADZU®)
- Suporte para fibra SUPELCO®, fibra PDMS 100µm/SUPELCO;

- Vials com vedação de borracha/teflón, balões volumétrico de 2L, sistema do reator fotoquímico, seringas de 10mL HAMILTON®, barra de agitação magnético, agitador magnético (Fisher Scientific), pipetas volumétricas e automáticas MICROMAN.

4.2 Ensaio Fenton

Dadas às características desfavoráveis do reator foto-Fenton para uma degradação isenta de perdas por volatilização, como segue comentado no capítulo de Resultados e Discussões, foi inviabilizada a utilização da técnica foto-Fenton para a degradação dos poluentes BTEX.

Deste modo, uma segunda etapa de procedimentos experimentais, foi então proposta, de modo a promover uma boa degradação dos compostos BTEX, porém com as características de um sistema fechado e vedado.

À luz dos questionamentos feitos acerca das perdas por volatilização, curvas de branco foram também elaboradas, no método Fenton, com soluções aquosas de benzeno e tolueno, apenas.

A retirada dos isômeros de xileno foi devido a questões de prazo, pois não mais havia tempo hábil para o cumprimento do procedimento como toda a classe BTEX. Porém, foi observado que o comportamento de degradação dos componentes benzeno e tolueno fornece um bom indicativo da degradação dos outros monoaromáticos, devido ao fato da classe BTEX possuir características físico-químicas parecidas.

As curvas de branco em reator foto-Fenton, foram elaboradas nas temperaturas de 5°, 20 e 30°. Do ponto de vista industrial, a temperatura de maior interesse é de 30°C, ou seja, uma temperatura aproximada de descarte de efluentes, tomando como base o período do dia. Desta forma foram retiradas as temperaturas de 5° e 20°C, e aplicada somente a temperatura de 30°C para a elaboração de curvas de branco, bem como para as reações degradativas de Fenton.

A disponibilidade de um reator com as características necessárias acima (fechado e vedado) foi então considerada.

Além de fechado, o mesmo possui um sistema de agitação por meio de duas hélices alocadas uma no meio do reator e outra próxima a base, promovendo uma melhor agitação e

mistura, possui ainda analisador de oxigênio e dióxido de carbono dissolvido, analisador de pressão do sistema, bem como analisador de pH e banho termostático para controle de temperatura.

Os componentes do reator para reações Fenton (TECNAL®) encontram-se a seguir, na Figura 4.6.



(a)

(b)

(c)

Figura 4.6. [Reator TECNAL®] a) Banho termostatizado (TEC-BIO-T/TECNAL®), b) Motor de agitação, c).
Vaso reacional (TEC-BIO-X-V/TECNAL®)

Todo o sistema é operado por meio de um *software* dinâmico, o qual gera uma série de dados temporais, como mostra a Figura 4.7.

Porém, dada a funcionalidade inicial do reator, reações fermentativas, a lâmpada de ultravioleta não se faz presente nesse design. Portanto, tem-se um sistema com boas condições de vedação e de análise das variáveis (oxigênio e dióxido de carbono dissolvido, pressão, temperatura, pH, todas bastante importantes ao processo, entretanto de modo não irradiado.

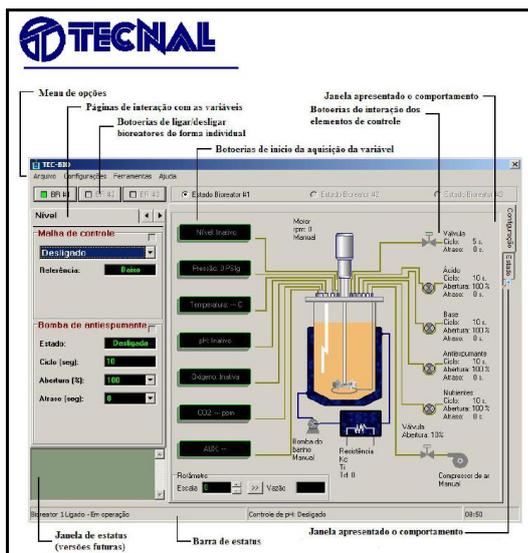


Figura 4.7. Janela do software de controle do sistema.

Nessas condições, foi proposto trabalhar com o processo Fenton, a qual não necessita de fonte de luz.

Vale afirmar que a mudança do processo foto-Fenton para Fenton não acarretaria perdas substanciais no que tange a remoção/degradação dos poluentes, visto que a literatura também afirma bom potencial de ambos os métodos para este fim.

No capítulo de Aspectos Teóricos foram descritas as diferenças entre os processos Fenton e foto-Fenton.

4.2.1 Métodos

4.2.1.1 Planejamento experimental

No intuito de avaliar a influência dos fatores concentração de ferro (X_1) e concentração peróxido de hidrogênio (X_2) na resposta de remoção dos orgânicos (Y em %), foi proposto então um planejamento experimental, em que a resposta da remoção do orgânico é dada por,

$$Y(\%) = \frac{C_{0\min}(\text{ppm}) - C_{120\min}(\text{ppm})}{C_{0\min}(\text{ppm})} \quad (31)$$

Em que,

$C_{0\text{min}}$ = concentração inicial do poluente na fase líquida = 100ppm ou 100mg/L

$C_{120\text{min}}$ = concentração final do poluente após reação.

Inicialmente foram escolhidos os níveis (valores de concentrações) dos fatores para que fossem então feitos os experimentos.

Considerando as relações estequiométricas das reações oxidativas abaixo tem-se, para o benzeno e tolueno,



Mas retomando a equação que segue



Observa-se que há uma relação molar de 1:1 em termos de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio.

Mas, segundo Bigda, (1995), devido o ferro atuar em condições catalíticas no processo de foto-Fenton, essas quantidades acima não são necessárias, havendo uma relação molar ótima entre a concentração de íons ferroso e a concentração de peróxido de hidrogênio de 1:5, ou seja a concentração molar dos íons ferrosos é

$$[Fe(II)] = \frac{[H_2O_2]}{5} \quad (34)$$

Desta forma, as relações estequiométricas para as reações de degradação foram então sumarizadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Relações estequiométricas molares de oxidação para benzeno e tolueno.

	H_2O_2	$Fe(II)$
Benzeno	15	3
Tolueno	18	3,6

Como são desconhecidos os rendimentos reacionais de Fenton em ambos monoaromáticos, foi proposto então fazer os níveis variarem de uma maneira ampla, de modo a ter uma avaliação inicial das melhores condições reacionais. Assim, foram escolhidos como níveis mínimos de degradação duas vezes o valor estequiométrico (base molar) e como níveis máximos dezoito vezes o estequiométrico (base molar).

Um modo de avaliar todas as possíveis combinações dos fatores e suas interações em uma menor quantidade de experimentos é por meio de planejamento fatorial completo. (Barros Neto; Scarminio, Bruns, 2007).

Ainda sim, de modo a varrer os fatores em mais níveis, podendo-se observar melhor a falta de ajuste (ou não) dos níveis dos fatores, foi proposto então três repetições no ponto central.

Desta forma, foi utilizado o programa ESTATÍSTICA 8(STAT SOFT®) para elaborar o planejamento fatorial completo com análise triplicata no ponto central.

Assim, os fatores normalizados, nos ensaios experimentais, irão variar da seguinte forma:

- Nível mínimo (-1) = duas vezes a concentração estequiométrica;
- Nível máximo (+1) = dezoito vezes a concentração estequiométrica;
- Nível central (0) = média entre o nível mínimo e máximo = 10 vezes a concentração estequiométrica.

A grande faixa de concentrações aplicada aos níveis deve-se ao fato de esse ser um trabalho novo, portanto exploratório na degradação de benzeno e tolueno.

As tabelas 4.3 e 4.4 resumem a variação níveis dos fatores para o planejamento experimental dos ensaios de degradação de benzeno e tolueno em termos molares

O resultado do planejamento fatorial completo, elaborado pelo programa STATISTICA, está mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Variação molar dos níveis de fatores para a oxidação de benzeno e tolueno

	Fatores					
	[H ₂ O ₂](mols)			[Fe(II)](mols)		
	Níveis normalizados					
	-1	0	+1	-1	0	+1
	Níveis em valores absolutos*(mols)					
Benzeno	30	150	270	6	30	54
Tolueno	36	180	324	7,2	36	64,8

* Considerando, para a relação, 1 mol de cada monoaromático.

Tabela 4.4. Resultado do planejamento experimental gerado para benzeno e tolueno

Ensaio	Valores Normalizados		Resposta
	[H ₂ O ₂]	[Fe(II)]	y (%)
1	-1	-1	y1
2	+1	-1	y2
3	-1	+1	y3
4	+1	+1	y4
5	0	0	y0
6	0	0	y0
7	0	0	y0

4.2.1.2 Preparo de soluções monocomponentes

As soluções preparadas, simulando efluentes petroquímicos, para aplicação da degradação, foram concentrações teóricas de 100ppm de tolueno em água e soluções de benzeno 100ppm de benzeno em água.

Os experimentos foram realizadas em temperatura de 30°C com volume de reação de 5L e volume de *headspace* de 1,5L.

A sequência do procedimento experimental Fenton foi seguido como indica Nesheiwat & Swanson (2000).

Inicialmente, foram preenchidos 5 litros de água no reator. Sendo então fechado e lacrado. Ligou-se o banho à temperatura de operação de 30°C, esperando-se então o sistema atingir o equilíbrio térmico.

Posteriormente, era adicionado ao sistema, por meio de seringa, quantidade necessária de poluente orgânico para elaborar uma solução de concentração 100ppm. A solução era então agitada em velocidade 200rpm durante uma hora.

Em sequência, era adicionada a solução de sulfato ferroso, através de uma seringa.

Neste momento, três análises da concentração inicial do poluente eram feitas, no intuito de avaliar possíveis perdas do orgânico para atmosfera, instabilidades na extração e análise cromatográfica, bem como fornecer uma média da concentração inicial do poluente.

Ao ser adicionada a solução de sulfato ferroso, $Fe(SO_4)$, o ácido sulfúrico era formado da reação do sulfato ferroso e água, desta forma, o pH do meio diminuía, não sendo necessário acidificar a solução. Em alguns casos, foi necessário aumentar o pH.

Assim, dadas as condições de temperatura, pH e presença de íon ferroso em solução, o reator era coberto por uma camisa escura, de modo a evitar o contato com a luz, e então a solução de peróxido de hidrogênio era adicionado ao sistema por meio de bomba peristáltica (Gilson Co).

A análise da concentração de poluente com o tempo foi feita também por cromatografia gasosa/espectrômetro de massas com o auxílio da técnica SPME.

Porém, no arranjo Fenton, a fibra SPME era injetada diretamente no reator, no volume *headspace*.

4.2.1.3 Elaboração de curvas analíticas de calibração

Curvas analíticas de calibração também foram elaboradas, através da adição sucessiva de quantidades de orgânico no reator, de modo a gerar uma relação entre a concentração do orgânico na fase líquida e sua área cromatográfica.

Porém, houve muitas instabilidades no equipamento cromatógrafo, de modo que análises feitas sob as mesmas condições, mas em dias diferentes resultaram em áreas cromatográficas muito diferentes, chegando a variar até 50% em seus valores.

E como antes de serem feitas as análises de remoção eram feitas três análises da concentração inicial do poluente, a esses valores foram aplicados uma média, a qual serviu como concentração média inicial da fase líquida.

4.2.1.4 Curvas de volatilização

Mesmo sabendo que o reator usado para procedimentos Fenton é um reator fechado e vedado, curvas de volatilização neste foram elaboradas de modo a acompanhar a variação da concentração do poluente com o tempo.

4.2.2 Reagentes

- Benzeno grau P.A. MERCK, pureza 99,7%;
- Tolueno grau P.A., F. MAIA, pureza, 99,5%;
- Peróxido de hidrogênio grau P.A. SYNTH, 35% (v/v);
- Sulfato ferroso heptahidratado, grau P.A., F. MAIA 99,0%.

4.2.3 Equipamentos e acessórios

- Cromatógrafo gasoso (GC QP2010/SHIMADZU®)/espectrômetro de massas GC-MS QP2010Plus/SHIMADZU®);
- Suporte para fibra SUPELCO®, fibra PDMS 100µm/SUPELCO;
- Reator TECNAL® e Seringa HAMILTON.

4.3 Cálculos de equilíbrio líquido-vapor

Dada a grande volatilidade desses sistemas monoaromáticos, cálculos de equilíbrio líquido-vapor são necessários de modo a avaliar a transferência do orgânico da fase líquida para a fase gasosa.

4.3.1 Tolueno em água

Com os dados das constantes de Antoine, fornecidos na Tabela 2.4, e aplicados à Equação (26) foi então calculada a pressão de vapor do tolueno à 30°C, P^{vap} (tolueno) = 0,042427bar.

Mas como não foi feita purga no reator anterior à reação, a pressão total dentro do reator é a soma das pressões parciais do ar e do monoaromático.

Com os dados de fração molar de tolueno (0,000019), volume molar de tolueno ($98,243589\text{cm}^3/\text{mol}$), constante de Henry ($0,660\text{KPa m}^3/\text{mol}$) foi calculada a fração molar da fase gasosa (0,0012).

Esta fração molar para o reator em questão (1,5L) em uma solução líquida de 100ppm representa uma concentração de aproximadamente $5,33 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ ou 4,92ppm na fase gasosa, que é um valor considerável de orgânico.

Esses cálculos são baseados em um sistema não agitado.

Com a agitação, a transferência de massa para a fase gasosa é então aumentada, desta forma, espera-se valores superiores a 4,92ppm de fase gasosa no reator.

Assim um tratamento efetivo na fase líquida promoverá, por equilíbrio um tratamento na fase vapor.

4.3.2 Benzeno em água

Com os dados das constantes de Antoine, fornecidos na Tabela 2.4, e aplicados à Equação (26) foi então calculada a pressão de vapor do benzeno à 30°C, P^{vap} (benzeno) = 0,162741bar.

Mas como não foi feita purga no reator anterior à reação, a pressão total dentro do reator é soma das pressões parciais do ar e do monoaromático.

Com os dados de fração molar de benzeno (0,00002), volume molar de benzeno ($84,165033\text{cm}^3/\text{mol}$), constante de Henry ($0,557\text{KPa m}^3/\text{mol}$) foi calculada a fração molar da fase gasosa (0,0011).

Esta fração molar para o reator em questão (1,5L) em uma solução líquida de 100ppm representa uma concentração de aproximadamente $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ ou 3,85ppm na fase gasosa, que é um valor considerável de orgânico.

Esses cálculos são baseados em um sistema não agitado.

Com a agitação, a transferência de massa para a fase gasosa é então aumentada, desta forma, espera-se valores superiores a 3,85ppm de fase gasosa no reator.

Assim um tratamento efetivo na fase líquida promoverá, por equilíbrio um tratamento na fase gasosa.

Capítulo 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 Resultados e discussões

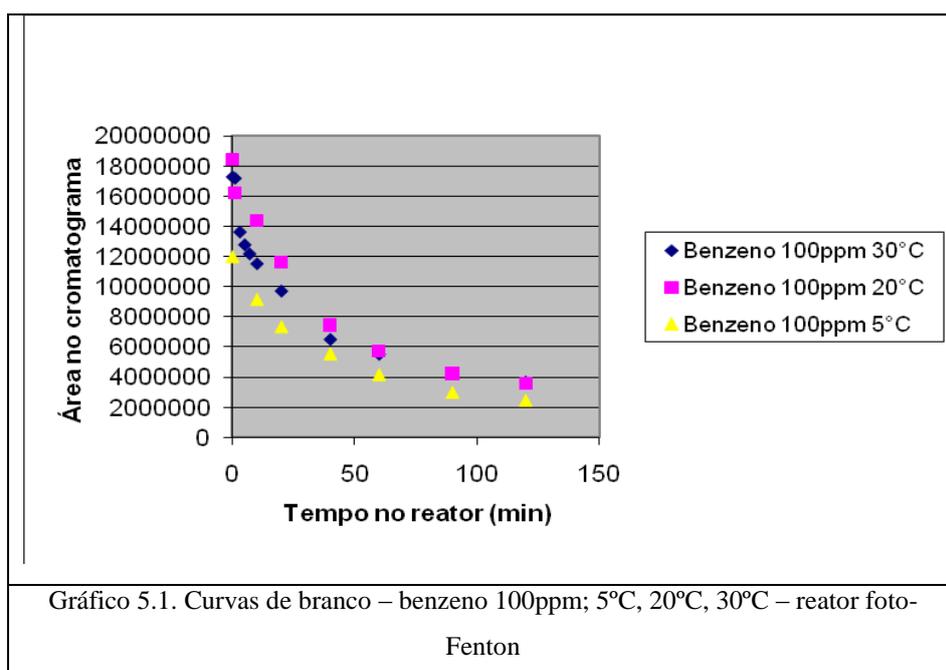
"Nenhuma grande descoberta foi feita jamais sem um palpite ousado"

Isaac Newton

5.1 Ensaios foto-Fenton

5.1.1 Curvas de branco

5.1.1.1 Benzeno

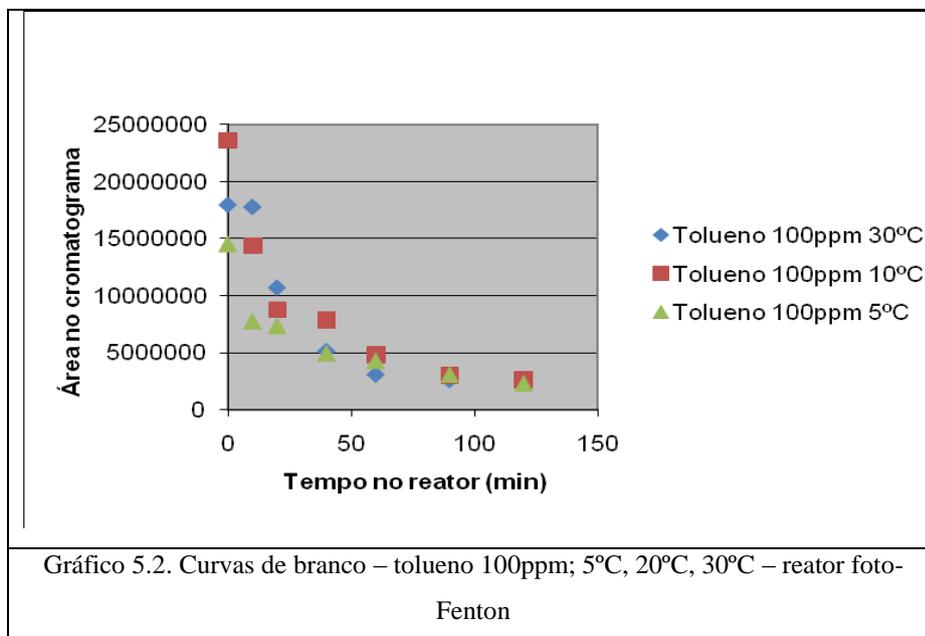


A curva de branco de benzeno mostra uma grande perda de área, dentro do reator, com o tempo. Indicando, portanto que a fase orgânica presente na fase líquida, está sendo transferida para a fase vapor, e esta última está sendo transferida para atmosfera, pois o reator não é totalmente vedado.

Vale observar a perda do poluente com o aumento da temperatura. Pois à medida que a temperatura é aumentada, a transferência do orgânico da fase líquida para a fase vapor

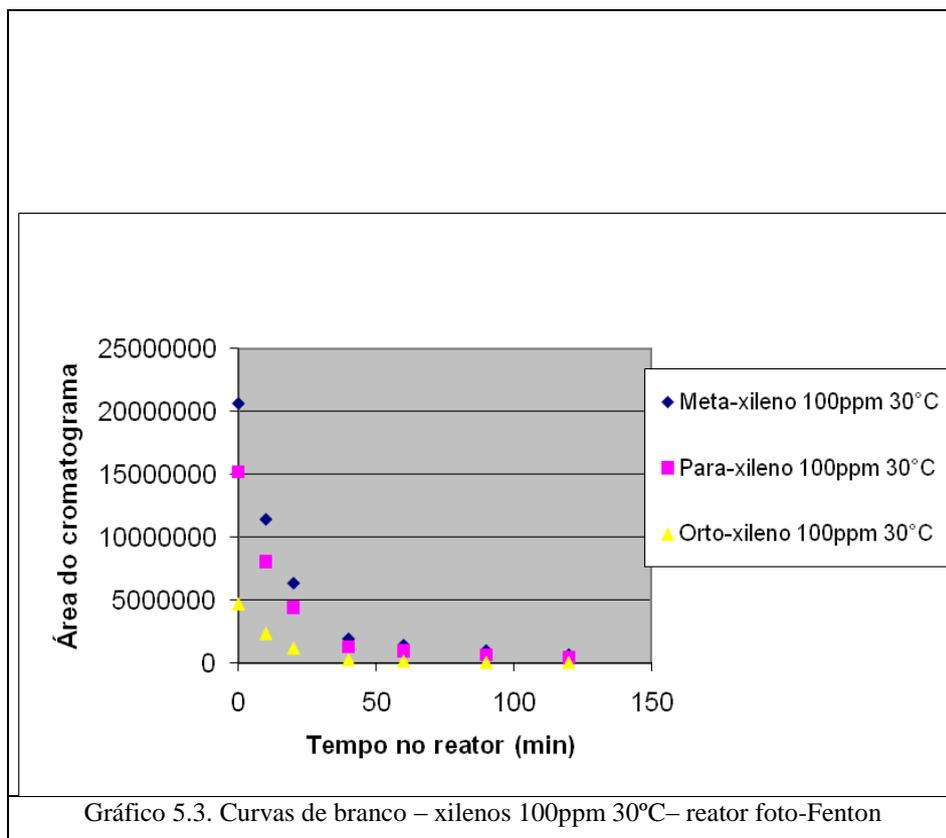
aumenta, portanto maiores perdas têm-se com o aumento da temperatura, como segue mostrado também na Figura 5.1.

5.1.1.2 Tolueno



A curva de branco do para o composto orgânico tolueno apresenta o mesmo comportamento termodinâmico do benzeno, anteriormente descrito.

5.1.1.3 Xilenos



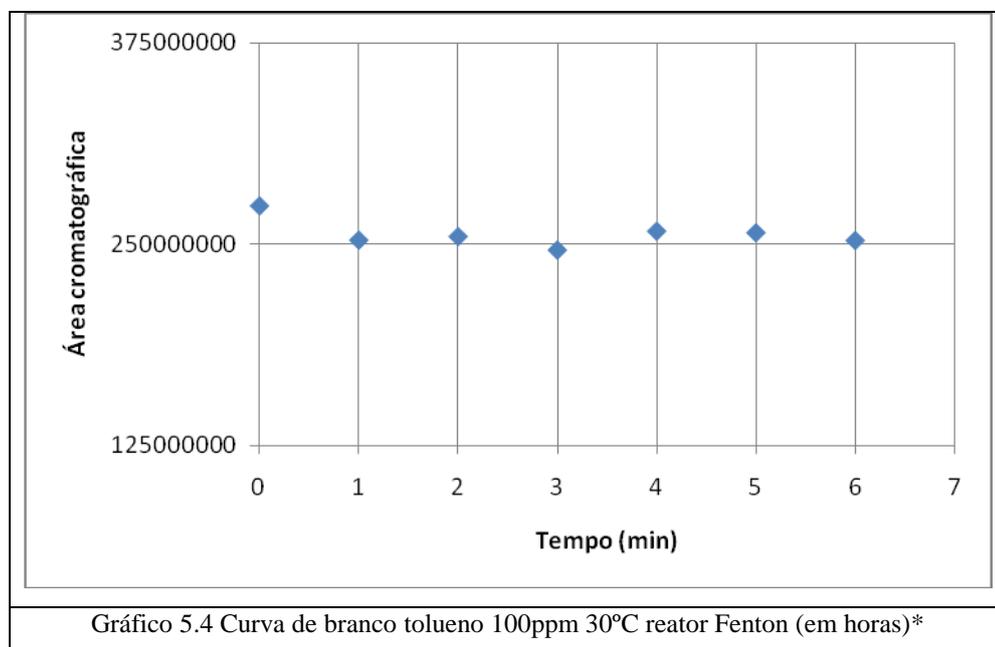
Para o composto mistura de xilenos tem-se também o mesmo comportamento anterior aos descritos.

A observação dos pontos iniciais mostra que o composto de maior solubilidade, meta-xileno, possui maior área cromatográfica. Essa diferença não é tão grande entre ambos.

Observa-se também que ao final, a perda dos isômeros foi praticamente igual.

5.2 Ensaio Fenton

5.2.1 Curva de branco



A curva de branco para o composto tolueno à temperatura de 30°C mostra que praticamente não há perdas desse composto para o ambiente com o uso do reator Fenton, diferente dos valores acima, quando se tratava de reator foto-Fenton.

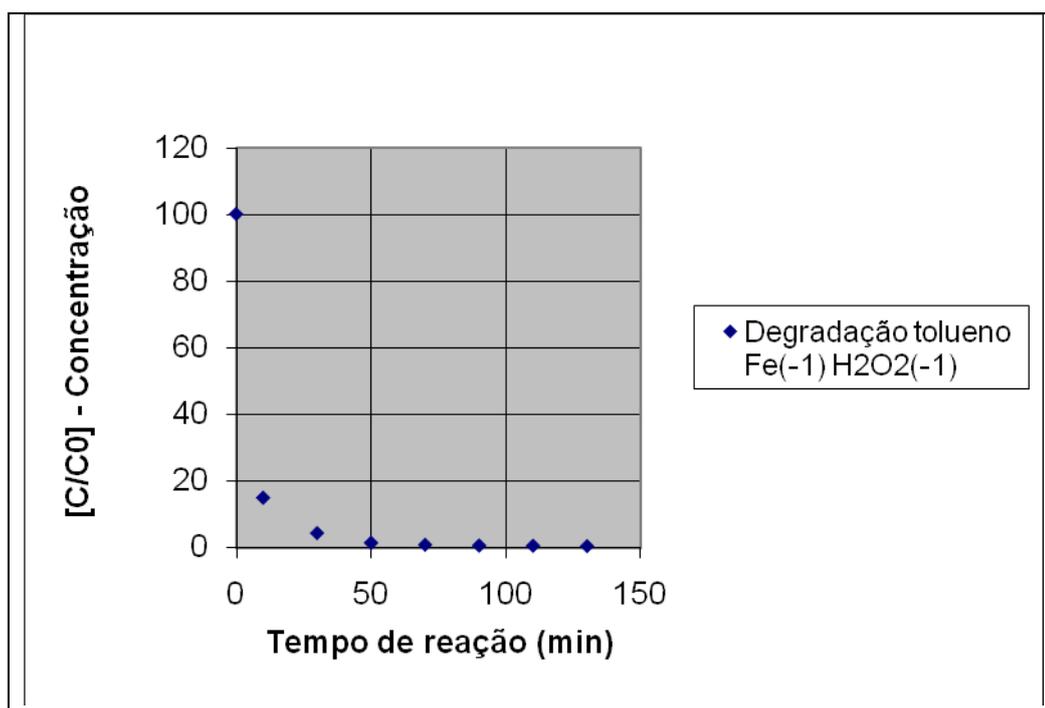
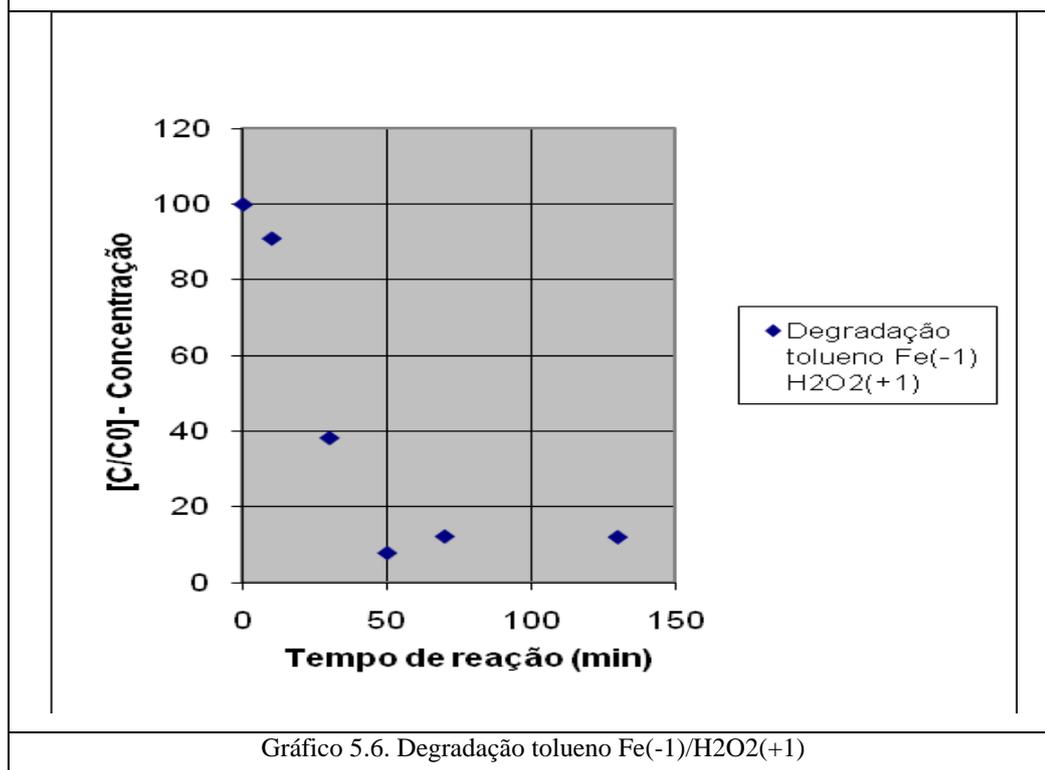
Não foi feita a curva de branco para o composto benzeno, pois o mesmo possui o mesmo comportamento, no que se refere perda por volatilidade.

5.2.2 Ensaio de degradação

De modo a avaliar a degradação dos compostos foram feitas as curvas de degradação por meio do processo Fenton.

As concentrações plotadas nos gráficos são da fase vapor dos componentes, as quais foram medidas por meio da técnica SPME em cromatografia gasosa.

5.2.2.1 Tolueno

Gráfico 5.5. Degradação tolueno Fe(-1)/H₂O₂(-1)Gráfico 5.6. Degradação tolueno Fe(-1)/H₂O₂(+1)

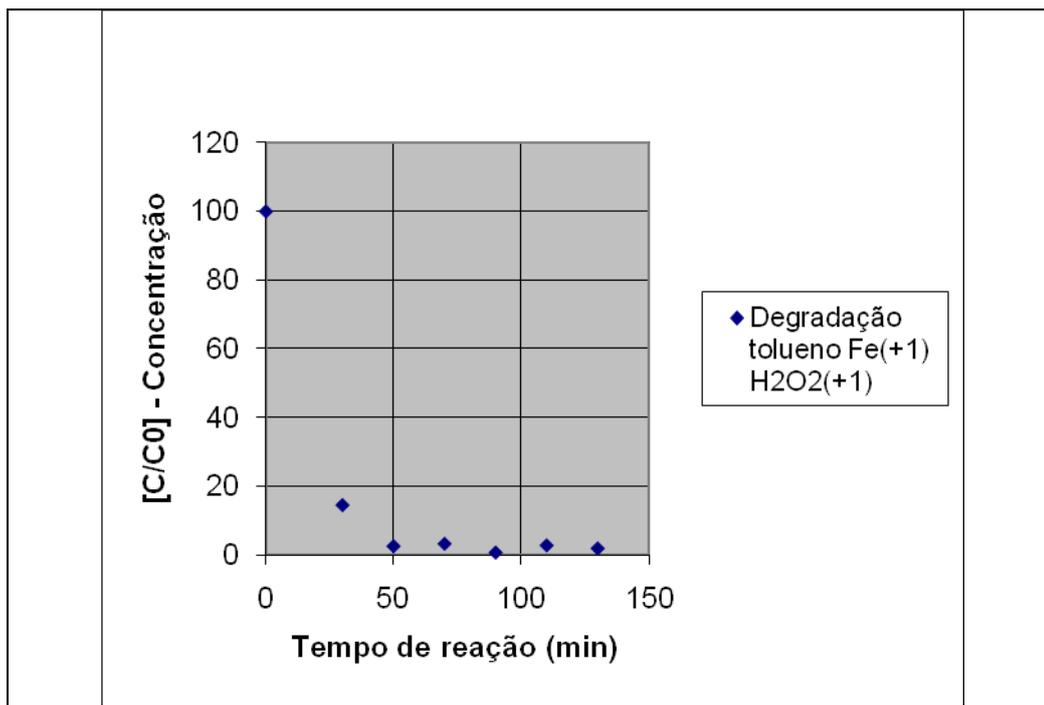


Gráfico 5.7. Degradação tolueno Fe(+1)/H2O2(+1)

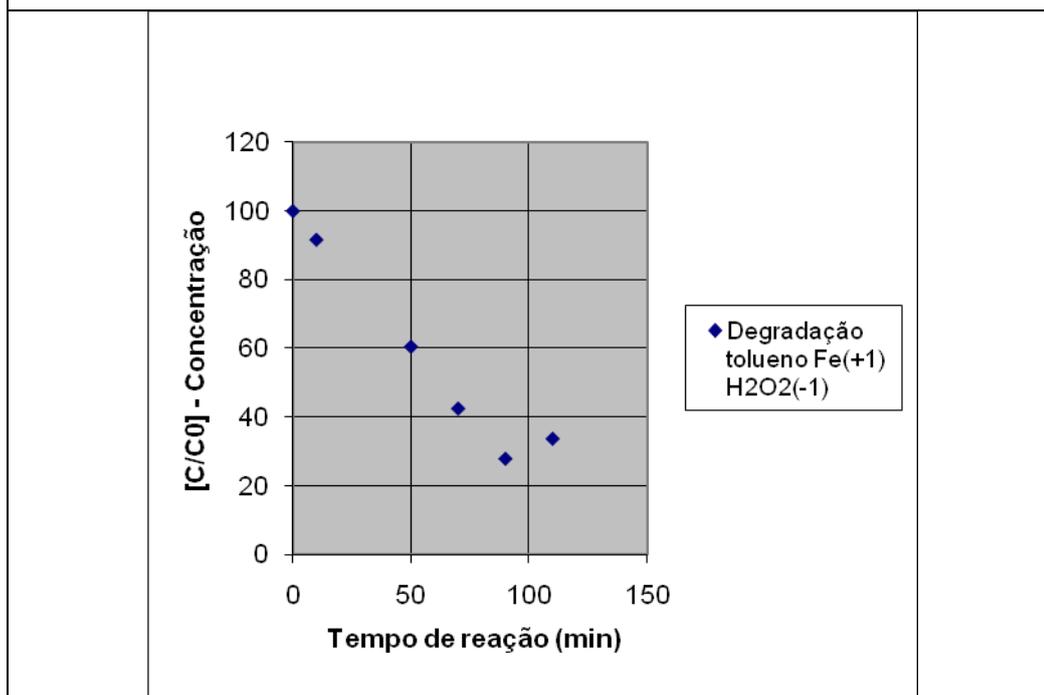


Gráfico 5.8. Degradação tolueno Fe(+1)/H2O2(-1)

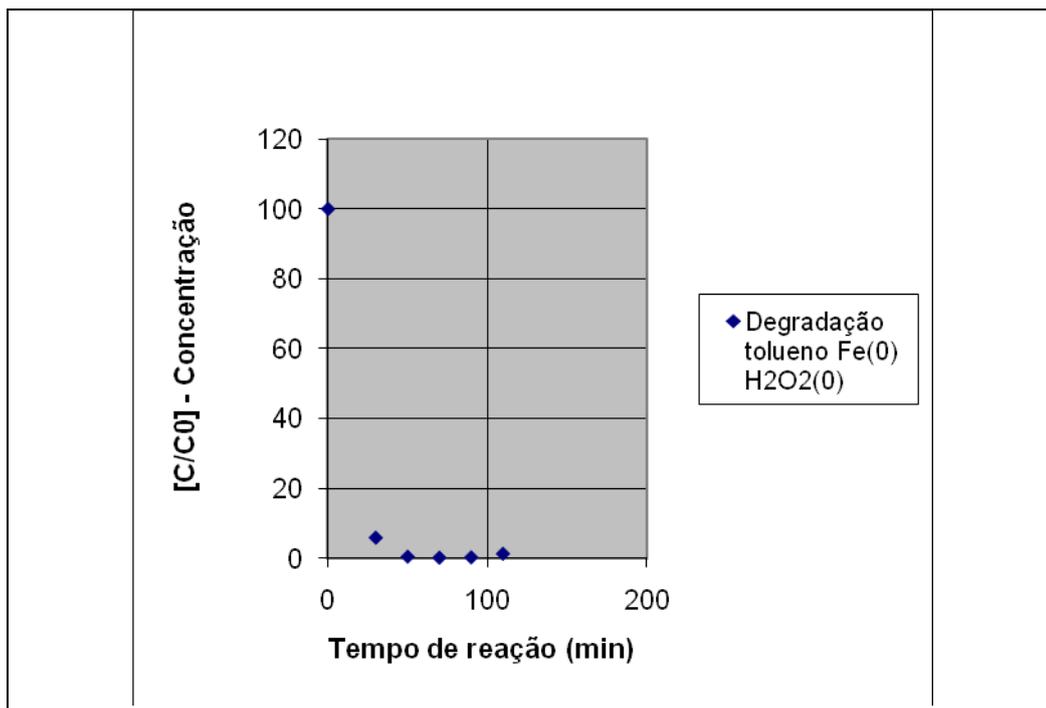


Gráfico 5.9. Degradação tolueno Fe(0)/H2O2(0)-PC1

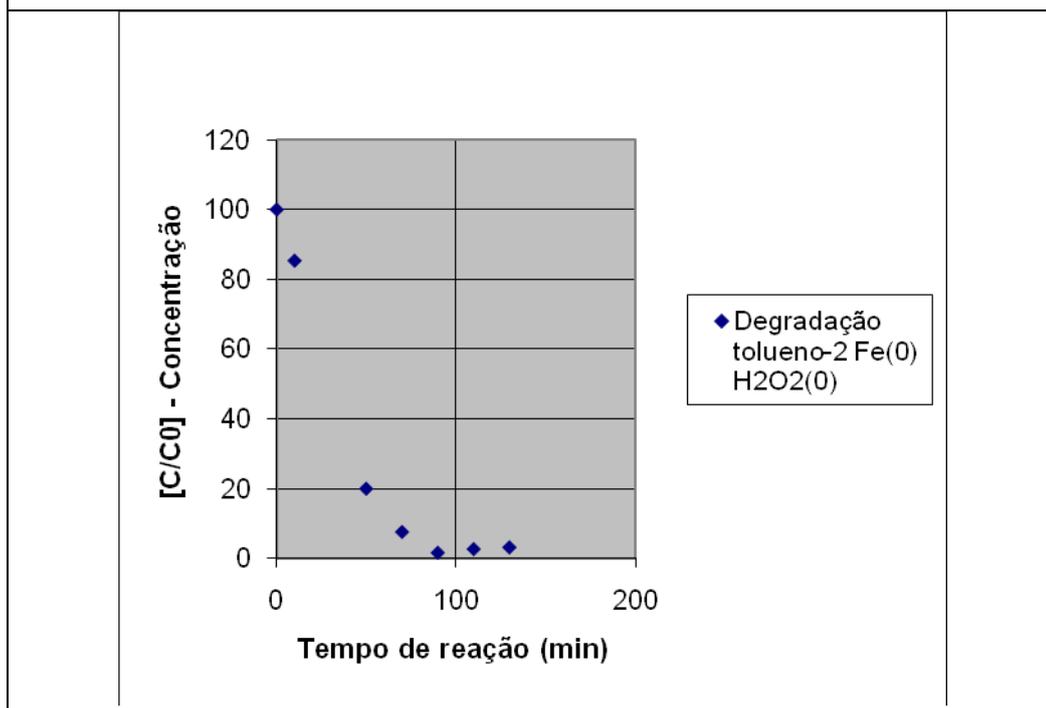
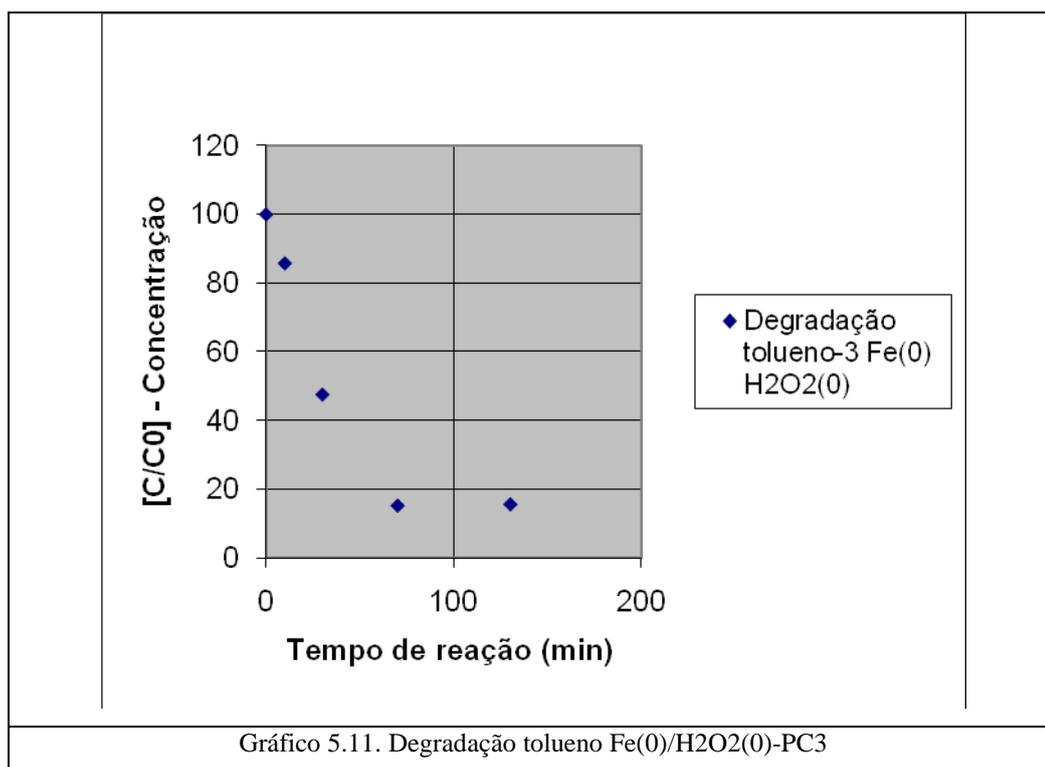


Gráfico 5.10. Degradação tolueno Fe(0)/H2O2(0) - PC2



A análise de degradação, representada, pelas curvas acima mostra uma grande dependência da quantidade de orgânico removido em função das quantidades presentes de sais de ferro e de peróxido.

Os gráficos de melhor remoção são aqueles que guardam entre si as relações de maiores quantidades de peróxido de hidrogênio para maiores quantidades de sais de ferro ou menores quantidades de peróxido de hidrogênio e menores quantidades de sais de ferro.

Essa relação de sais de ferro e de peróxido de hidrogênio é entendida da compreensão da equação que segue.



Entende-se, portanto que grandes quantidades de ferro irão reagir preferencialmente com as hidroxilas, sequestrando-a, desta forma as hidroxilas ficariam indisponíveis no meio.

Da mesma maneira, o peróxido de hidrogênio; grandes quantidades desse reagiriam preferencialmente com o Fe(II), sequestrando-o, o qual é fundamental para a geração de radicais hidroxila, como mostra a equação (13) abaixo.



5.2.2.2 Benzeno

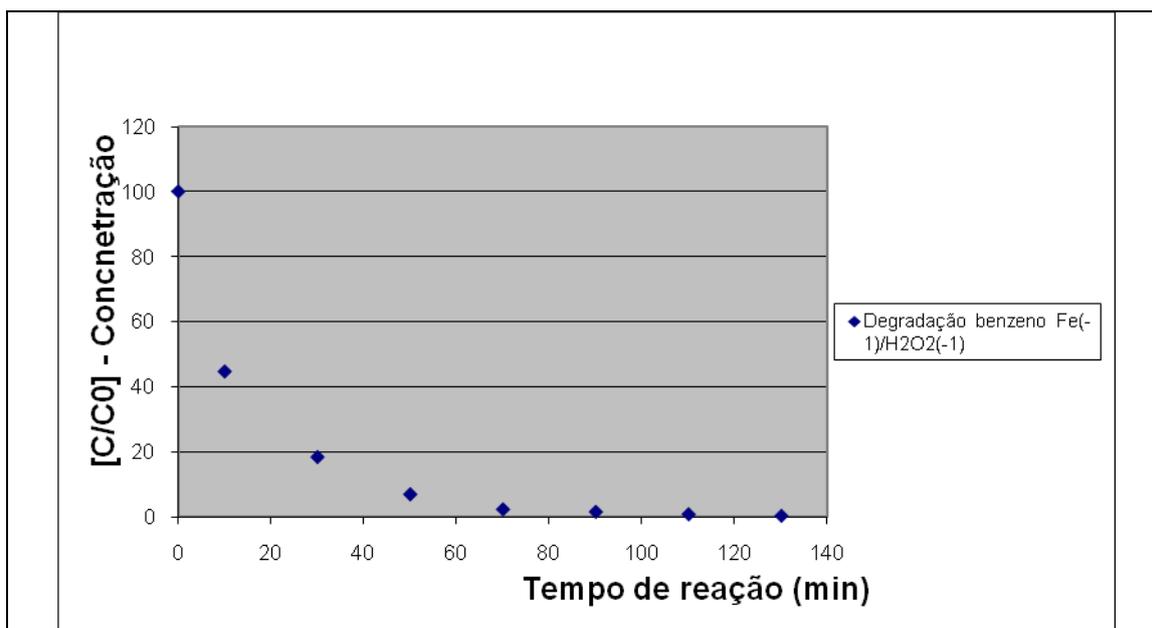


Gráfico 5.12. Degradação benzeno Fe(-1)/H2O2(-1)

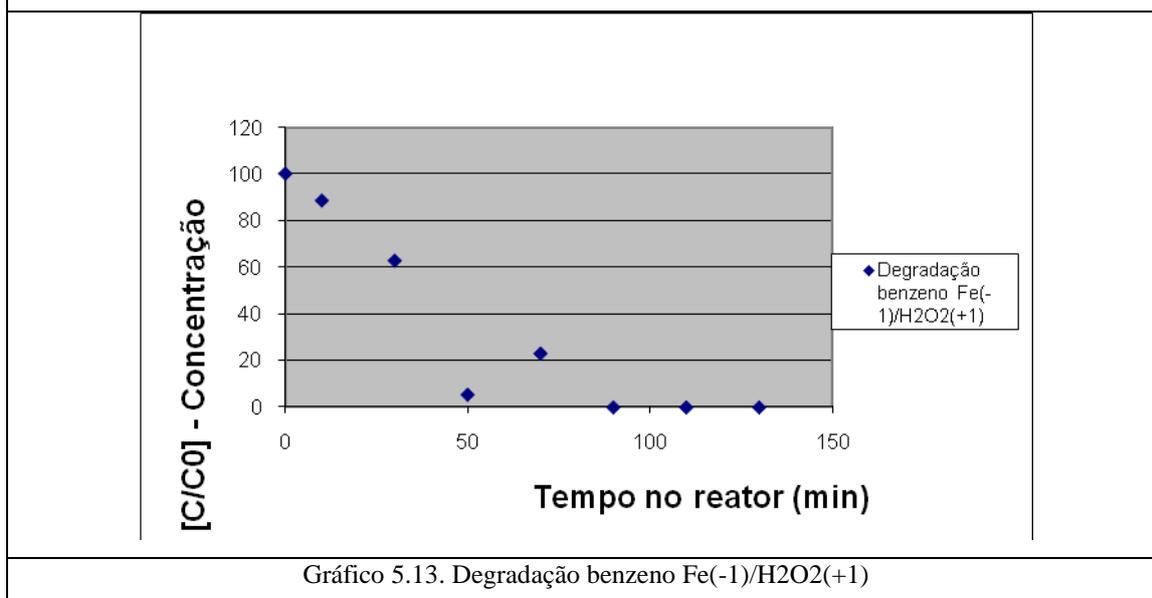


Gráfico 5.13. Degradação benzeno Fe(-1)/H2O2(+1)

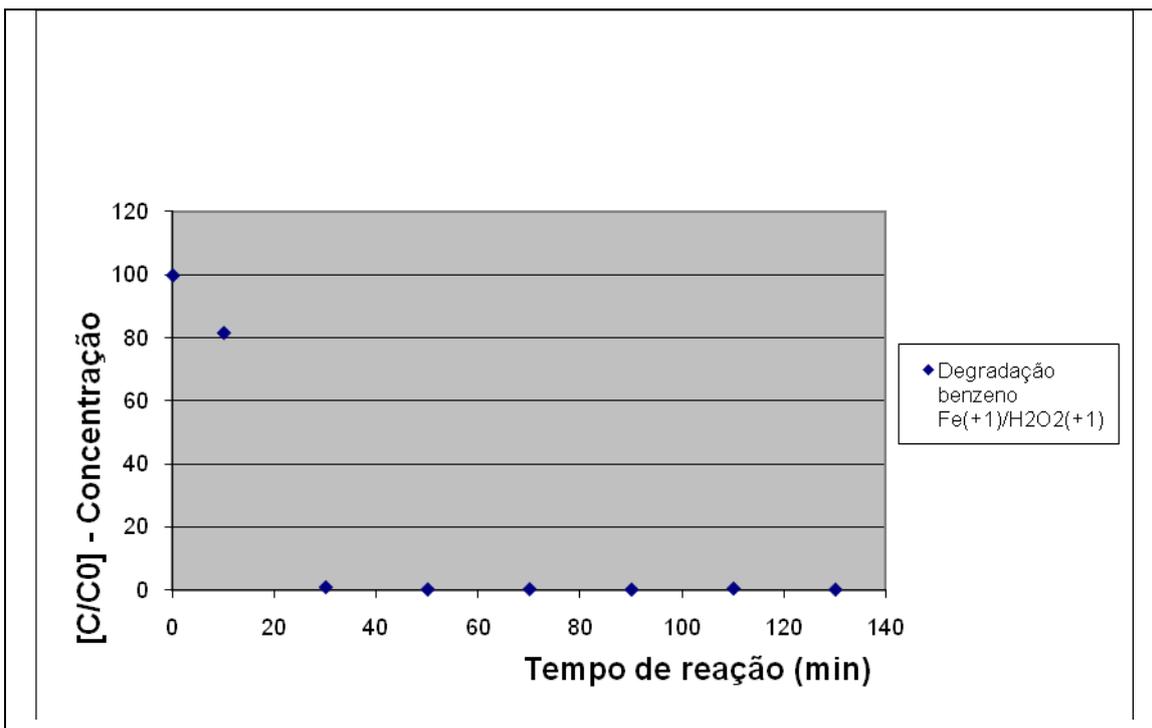


Gráfico 5.14. Degradação benzeno Fe(+1)/H2O2(+1)

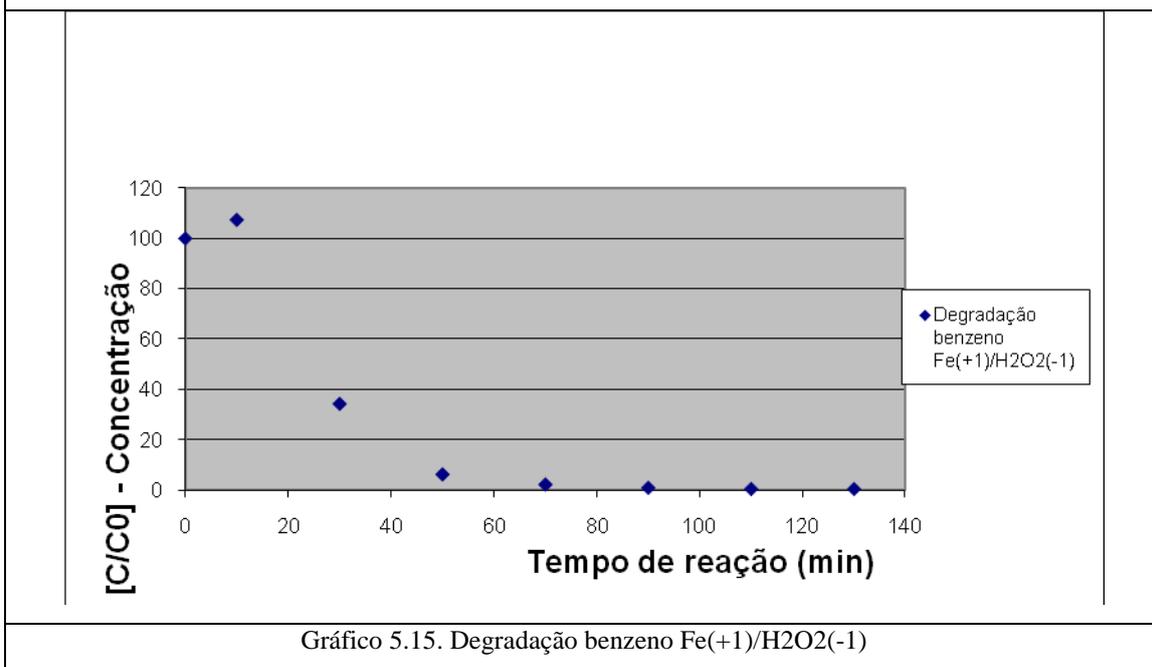


Gráfico 5.15. Degradação benzeno Fe(+1)/H2O2(-1)

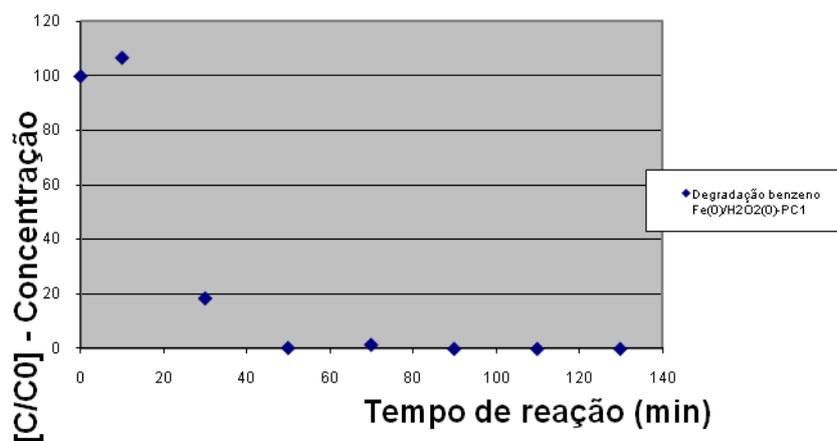


Gráfico 5.16. Degradação benzeno Fe(0)/H2O2(0) - PC1

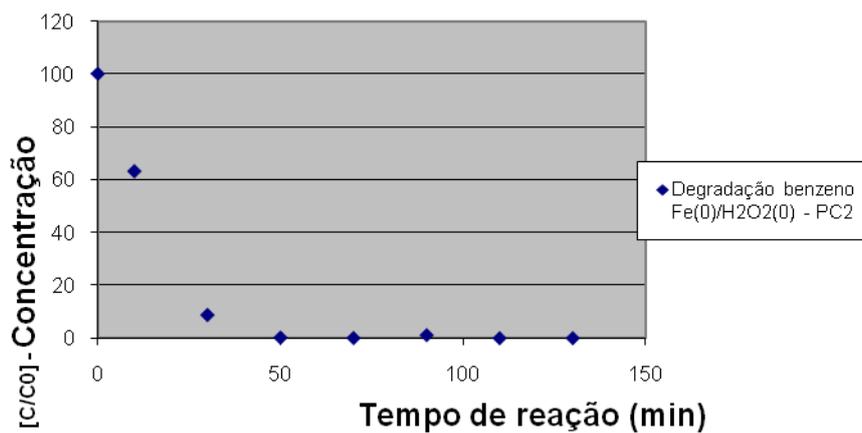
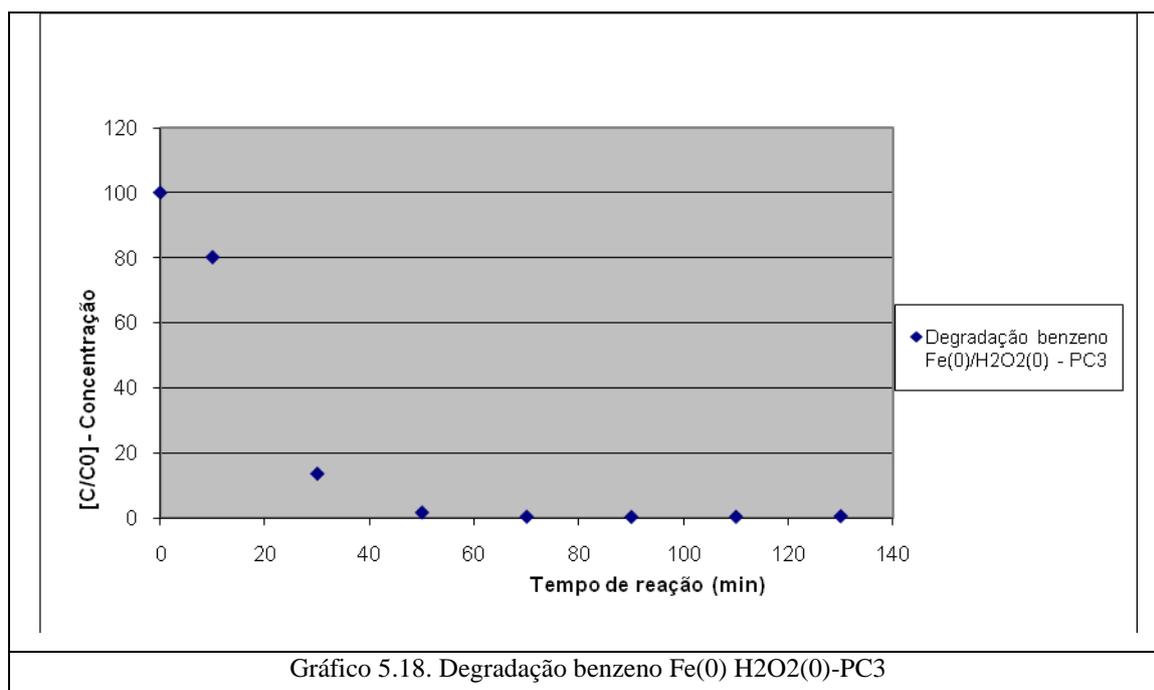


Gráfico 5.17. Degradação benzeno Fe(0) H2O2(0) - PC2



O comportamento da degradação do benzeno ocorre da mesma forma que o tolueno.

Capítulo 6: CONCLUSÕES

6 Conclusões

“ Não há vida sem correção, sem retificação”

Paulo Freire.

Inicialmente, o uso do reator foto-Fenton mostrou-se inviável para degradação desses sistemas, isso foi possível observar através das grandes perdas de orgânicos, mostradas através das curvas de branco, para a atmosfera.

Essa inviabilidade do sistema foto-Fenton é devido somente sua estrutura mecânica inadequada para tanto; o sistema não é perfeitamente vedado e juntamente com a grande volatilidade dos compostos, muito orgânico foi transferido da fase líquida para a fase vapor, desta forma, não a solução não foi degradada.

O reator Fenton mostrou-se adequado para a degradação desses sistemas, visto que não foram visualizadas perdas substanciaíveis do composto, como mostra as curvas de branco, para a atmosfera.

As reações de degradação, tanto para benzeno, como para tolueno, mostraram uma forte dependência das quantidades de sais de ferro e peróxido de hidrogênio presentes no meio, visto que as melhores condições de remoção foram em condições máximas de Fe(II)/peróxido de hidrogênio ou em condições mínimas de Fe(II)/peróxido de hidrogênio.

**Capítulo 7: REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

7 Referências bibliográficas

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

BARB, W. G., BAXENDALE, J. H., GEORGE, P., HARGRAVE, K.R., Reactions for ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. **Nature**, v. 63, p. 692-694, 1949.

BARB, W. G., BAXENDALE, J. H., GEORGE, P., HARGRAVE, K.R., Reactions for ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, part I - The ferrous ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 462-500, 1951a.

BARB, W. G., BAXENDALE, J. H., GEORGE, P., HARGRAVE, K.R., Reactions for ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. part II - The ferric ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 591-616, 1951b.

BARRO, R., REGUEIRO, J., LLOMPART, M., GARCIA-JARES, C. Analysis of industrial contaminants in door air: part 1. volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyls. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 540-566, 2006.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. In Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento da ciência e na indústria, ed. UNICAMP, Campinas, 2007.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. **Catalysis Today**, v.53, p.131–144, 1999.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.83, p.1323-1338, 2008.

BENITEZ, F. J., BELTRAN-HEREDIA, J., ACERO, J. L., RUBIO, F. J. Oxidation by several chlorophenolic derivates by UV irradiation and hydroxyl radicals. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, p. 312-320, 2001.

BUXTON, G. V., GREENSTOCK, C. L., HELMAN, W. P., ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$) in aqueous solutions. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, p. 5713-886, 1988.

CANADA. Benzene in drinking water. Environmental and workplace health, Health Canada/Santé Canada, september 2007. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/consult/_2007/benzene/benzene-eng.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2009.

CARDENÃ, U. M. J. Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-Fenton. Dissertação (Mestrado), p. 125, Departamento de Engenharia Química, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2009.

CAREY, J. H.;LAWRENCE, J.; TOSINE, H. M. Photochemical of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.16, n. 6, 1976.

CHAMARRO, E., MARCO, A., SPLUGAS, S. Use of Fenton to improve organic Chemicals biodegradability. **Water Research**, v.35, n.4, p.1047-1051, 2001.

CHAO, H.-P. A new approach for estimating emissions of organic solutes and organic solvents under wind speeds. **Atmospheric Environment**, v.43, p.2045-2051, 2009.

COELHO, A., CASTRO, A. V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA Jr, G. L. Treatment of petroleum refinery by advanced oxidation process, **Journal of Hazardous Materials**, p.178-184, 2006

CORSEUIL, H. X., MARINS, M. M., Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas, **Boletim Técnico Petrobras**, v.41, p.133-138, 1998.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Handbook – Advanced oxidation process. Office of Research and Development, Washington, United States, 1998.

FARHADIAN, M., DUCHEZ, D., VACHELAR. C., LARROCHE, C. Monoaromatics removal from pollutants water through bioreactors – A review, **Water Research**, 2007.

FENTON, H. J. H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

GABORIAUD, R., LELIÈVRE, J., LETELLIER, P., LEMORDANT, D., MILLOT, F. In **THERMODYNAMIQUE appliquée à la chimie des solutions**, ed. Ellipses, Paris, p. 112-113, 1988

GALVÃO, S. A. O., MOTA, A. L. N., SILVA, D. N. MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O., CHIAVONE-FILHO, O. Application of the foto-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. **Science of the Total Environment**, v. 367, p. 42-49, 2006.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, TERESA. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: **CYTED – Ciencia y Tecnología para el Desarrollo**, 2006. Disponível em: <<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/08cap03.pdf>>. Acesso em 22 nov 2007.

GIERAK, A., SEREDYCH, M., BARTNICKI, A. The preparation, properties and application of carbon fibers for SPME. **Talanta – The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry**, v. 69, p. 1079-1087, 2006.

GOLDEMBERG, J; VILLANUEVA, L. D. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2003.

GORECKI, T., PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction/isothermal GC for rapid analysis of complex organic samples. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 18, p. 161-166, 1995.

HABER, F., WEISS, J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by irons salts. **Royal Society Publishing**, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

HOUGHTON, S. L., HALL, S. Simultaneous high throughput and quantitative analysis of MTBE and BTEX by P&T-GCMS using a Precept® autosampler. **Mineralogical Magazine**, v. 69, issue 5, p. 677-686, 2005.

HU, D., TOLOCKA, M., Li, Q., KAMENS, R. M., A kinetics mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from toluene oxidation in presence of NO_x and natural light, **Atmospheric Environment**, v.41, 2007, p6478-6496.

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.

IPCS. Environmental health criteria 150 – benzene. INCHEM, 1993. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc150.htm>>. Acesso em 05 out. 2009.

JEONG, J., SEKIGUCHI, K., WOOKEUN, L., SAKAMOTO, K. Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOC) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-

soluble organic intermediates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 169, p. 279-287, 2005.

KARDEC, A. L'Évangile selon le Spiritisme, 1864. Tradução de Guillon Ribeiro. Ed. Federação Espírita Brasileira, 1944.

KANG, N., HUA, I. Enhanced chemical oxidation of aromatics hydrocarbons in soil systems. **Chemosphere**, v. 61, p. 909-922, 2005.

KANT, I. In Kritik der reinen Vernunft, 1781. Tradução de J. Rodrigues de Meringe. Disponível em: < http://ateus.net/ebooks/geral/kant_critica_da_razao_pura.pdf>. Acesso em 14 out. 2009.

KURNIAWAN, T. A., LO, W-H., CHAN, G; Y. S. Radicals-catalyzed oxidation for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 35-57, 2006.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v.93, p.671-698, 1993.

MARTOS, P. A., PAWLISZYN, Sampling and determination of formaldehyde using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 70, n. 11, p. 2311-2320, 1998.

MENÉNDEZ, J. C. F.; SÁNCHEZ, M. L. F.; ÚRIA, J. E. S.; MARTÍNEZ, E. F.; SANZ-MEDEL, A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v.415, p.9-20, 2000.

MORAES, J. E. F., SILVA, D. N., QUINA, F. H., CHIAVONE-FILHO, O., NASCIMENTO, C. A. O Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and oil-field-produced water. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 3746-3751, 2004.

NESHEIWAT, F. K.; SWANSON, A. G. Clean contaminated sites using Fenton's reagent. **Chemical Engineering Progress**, v. 96, p. 61-66, 2000.

ONU. Development and international economic co-operation: environment. General assembly, World commission on environment and development, United Nations Organized, Norway, 04 august 1987.

OUYANG, G., PAWLISZYN, J. A Critical review in calibration methods for solid-phase microextraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 627, p. 184-197, 2008.

PAWLISZYN, J., ARTHUR, C. L. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145-2148, 1990.

PEÑALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F. MARCÉ, R. M. Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 8, p.557-568, 1999.

PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E. MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

RUPPERT, G., BAUER, R. The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 73, p. 75-78, 1993.

SANDLER, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, ed. John Wiley and Sons, New York, p.381-384, 1989.

TEIXEIRA, L. A. C. Tratamento de efluentes industriais, Notas de aula, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Programa Interdisciplinar de Engenharia Ambiental, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://www.dema.puc-rio.br/cursos/TEI/efluentes2006.pdf>>. Acesso em 26 jun. 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processos Oxidativos – Conceitos teóricos, Caderno temático, vol 1, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA, Campinas, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B., Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados. Tese (Doutorado), p. 165, Faculdade de Engenharia Civil, Pós-Graduação em Engenharia Civil, Saneamento e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2002

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., Treatment of gasoline-contaminated water by advanced oxidation processes, **Journal of Hazardous Materials**, B126, p.86-90, 2005.

THOMAS, S. P., RANJAN, R. S., WEBSTER, G. R. B., SARNA, L. P. Protocol for the analysis of light high concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers in water using automated solid-phase microextraction-GC-FID. **Environmental Science & Technology**, v. 30, issue 5, p. 1521-1526, 1996.

TORRADES, F. PÉREZ.M., MANSILLA, H. D., PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

VON SONNTAG, C., SCHUCHUMANN, H. P. Peroxyl radicals in aqueous solutions. In *Peroxyl Radicals*, Z. B. Alfassi, ed. John Wiley and Sons, New York, 173-234, 1997.

ZWANK. L., SCHMIDT, T. C., HADERLEIN, S. B., BERG, M. Simultaneous determination of fuel oxygenates and BTEX using direct aqueous injection gas chromatography mass spectrometry (DAI-GC/MS). **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 2054-2059, 2002.

YEYER, M. C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURDN, N.; MANSILLA, H. D. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. **Chemosphere**, v.39, n.10, p.1679-1688, 1999.

ANP. Esquema de produção – refino e processamento de gás natural, Ministério de Minas e Energia, 2009. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/refino_esquema_producao.asp>. Acesso em: 27 jul. 2009.

BRASIL. Decreto nº 5.472, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, de 20 de junho de 2005b. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5472.htm>. Acesso em: 22 jul. 2009.

BRASIL. Decreto nº 99.274, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, de 06 de junho de 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=328>>. Acesso em: 17 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 6.803, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Presidência da República, de 02 de julho de 1980. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6803.htm>. Acesso em: 15 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 6.902, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Presidência da República, de 27 de março de 1981a. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/ccivil/Leis/L6902.htm>>. Acesso em: 16 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 6.938, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Presidência da República, de 17 de janeiro de 1981b. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/LEIS/L6938.HTM>>. Acesso em: 16 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 7.347, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Presidência da República, de 24 de julho de 1985. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/ccivil/LEIS/L7347orig.htm>>. Acesso em: 16 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 7.653, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Presidência da República, de 12 de fevereiro de 1988. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L7653.htm>>. Acesso em: 16 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 7.735, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Presidência da República, de 22 de fevereiro de 1989a. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L7735.htm>>. Acesso em: 17 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 7.802, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, de 11 de julho de 1989b. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L7802.htm>>. Acesso em: 17 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 9.433, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, de 08 de janeiro de 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acesso em: 17 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 9.605, 12 de fevereiro de 1998. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9605.htm>. Acesso em: 17 jul. 2009.

BRASIL. Lei n° 9.795, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, 27 de abril de 1999. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L9795.htm>>. Acesso em: 17 jul. 2009.

BRASIL. Lei n° 9.984, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, 17 de julho de 2000a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=371>>. Acesso em: 17 jul. 2009.

BRASIL. Lei n° 9.966, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, 28 de abril de 2000b. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L9966.htm>>. Acesso em: 18 jul. 2009.

BRASIL. Lei n° 10.165, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Casa Civil, Presidência da República, 27 de dezembro de 2000c. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L10165.htm>>. Acesso em: 18 jul. 2009.

BRASIL. Resolução n° 357, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em 15 jul. 2008.

BRASIL. Portaria n° 518, Ministério da Saúde do Brasil, de 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em: 15 jul. 2008.

BRASIL. Resolução n° 357, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, de 17 de março de 2005a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 18 jul 2009.

BRASIL, Resolução n° 370, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, de 06 de abril de 2006. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/legislacao/federal/resolucoes/2006_Res_CONAMA_370.pdf>. Acesso em 18 jul. 2009.

BRASIL, Resolução nº 396, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, de 03 de abril de 2008a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>> Acesso em: 21 de julho de 2009.

BRASIL. Resolução nº 397, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, de 03 de abril de 2008. Disponível em: <<http://4ccr.pgr.mpf.gov.br/institucional/grupos-de-trabalho/gt-aguas/resolucoes-conama-docs/res39708.pdf>>. Acesso em: 16 de maio 2009.

CETESB. Decisão de diretoria nº 195, Secretaria do Estado de Meio do Ambiente, de 23 de novembro 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2008.

CETESB. Ficha de informação de produto químico – benzeno, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, de 01 de novembro de 2001a. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO>. Acesso em: 17 jul. 2008.

CETESB. Ficha completa de produto químico – etilbenzeno, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, de 01 de novembro de 2001c. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ETILBENZENO>. Acesso em: 17 jul. 2008.

CETESB. Ficha completa de produto químico - meta-xileno, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, de 01 de novembro de 2001e. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(META\)](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(META))>. Acesso em: 17 jul. 2008.

CETESB. Ficha completa de produto químico - orto-xileno, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, de 01 de novembro de 2001d. Disponível em:

<[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(ORTO\)](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(ORTO))>. Acesso em: 17 jul. 2008.

CETESB. Ficha completa de produto químico - para-xileno, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, de 01 de novembro de 2001f. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(PARA\)](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(PARA))>. Acesso em: 17 jul. 2008.

CETESB. Ficha de informação de produto químico – tolueno, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, de 01 de novembro de 2001b. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TOLUENO>. Acesso em: 17 jul. 2008.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 50.079, Governo do Estado de São Paulo, de 24 de julho de 1968. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/leis_dec.asp#50079>. Acesso em: 19 jul. 2009.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 997, Governo do Estado de São Paulo, de 31 de maio de 1976. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/legislacao/214281/lei-997-76-sao-paulo-sp>>. Acesso em: 19 jul. 2009.

Capítulo 8: ANEXOS

8 Anexos

Método cromatográfico de condicionamento de fibra

Temperatura do forno da coluna (°C)	300
Temperatura de injeção (°C)	250
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás (kPa)	117,6
Escoamento total (mL/min)	82,8
Escoamento na coluna (mL/min)	0,77
Temperatura da fonte de íons (°C)	200
Temperatura da interface	250
Programação do forno	250°C por 25 minutos

Método cromatográfico de condicionamento de coluna

Temperatura do forno da coluna (°C)	300
Temperatura de injeção (°C)	250
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás (kPa)	117,6
Escoamento total (mL/min)	82,8
Escoamento na coluna (mL/min)	0,77
Temperatura da fonte de íons (°C)	200
Temperatura da interface	250
Programação do forno	340°C por 120 minutos

Método cromatográfico de análise de BTEX – baseado em Menéndez et al., 2000 (utilizado neste trabalho)

Temperatura do forno da coluna (°C)	45
Temperatura de injeção (°C)	150
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás (kPa)	130,5
Escoamento total (mL/min)	117,3
Escoamento na coluna (mL/min)	2,30
Temperatura da fonte de íons (°C)	200
Temperatura da interface	200
Programação do forno	25 minutos até chegar em 45°C
	Taxa de 30°C/min por 5 minutos até chegar em 80°C
	Taxa de 60°C/min por 7,5 minutos até chegar em 150°C