

**II Encontro Sobre
Aplicações Ambientais
de Processos Oxidativos
Avançados**

Livro de Resumos

**Campinas
25 – 27 de Agosto de 2003**

REALIZAÇÃO

Laboratório de Química Ambiental
Instituto de Química - UNICAMP

DEGUSSA

PATROCÍNIO

FAPESP

PETROBRAS

APOIO

Assunção

Cepemar

Coloil

ENSR

JHF

Quimisa

Rhodia

Sabará

SBQ

Sinc

Tasqa

Comissão Organizadora

Wilson de Figueiredo Jardim (IQ/UNICAMP)
José Roberto Guimarães (FEC/UNICAMP)
Jader Vieira Leite (Degussa)
Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira (IQ/UNICAMP)
Gislaine Ghiselli (IQ/UNICAMP)

Comissão Científica

Wilson de Figueiredo Jardim (IQ/UNICAMP)
José Roberto Guimarães (FEC/UNICAMP)
Jader Vieira Leite (Degussa)
Roberta Ziolli (PUC/RJ)
Julien F. C. Boodts (UFU/Uberlândia)

Prefácio

A decisão de realizar o II Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados se deu ainda em Águas de São Pedro, durante o I EPOA, claramente motivada pelo sucesso obtido no primeiro evento.

Comparada à situação em que se encontrava o país por ocasião do I EPOA, a Comissão Organizadora esteve apreensiva quando, em fevereiro deste, ano lançou a primeira chamada para o II EPOA. Porém, o retorno da comunidade científica ao chamado do evento foi novamente muito positivo, sendo que estão aqui selecionados 73 resumos de trabalhos científicos (um aumento de 52% em relação ao I EPOA) e 13 palestras de renomados cientistas nacionais e internacionais. Iremos mostrar, nestes três dias de reunião, o sucesso que as Tecnologias Avançadas de Oxidação têm alcançado em quase todas as áreas ambientais, indo desde a remediação de solos e águas subterrâneas, passando pelos efluentes líquidos e gasosos, além de aplicações em desinfecção.

O II EPOA também tem a satisfação de abrigar a Reunião Técnica do projeto de pesquisa multinacional (Argentina, Brasil, Chile, México, Peru e Trinidad e Tobago) intitulado Tecnologias Econômicas para a Desinfecção e Descontaminação de Águas em Zonas Rurais da América Latina (SEDI/AICD/AE-141-02), o qual busca disseminar e implementar o uso de POA, em procedimentos de baixo custo, na melhoria da qualidade de vida de comunidades isoladas e menos favorecidas economicamente.

O sucesso do evento não é aleatório, mas sim fruto de um trabalho árduo e de esforços coletivos do pessoal do LQA, do Instituto de Química da UNICAMP, da Degussa, de todos os nossos patrocinadores e colaboradores, dos nossos convidados e dos participantes.

Deste modo, é com muita satisfação que recebemos todos vocês em Campinas neste II EPOA, desejando a todos um encontro muito frutífero, tendo a certeza de que este evento já faz parte das atividades da comunidade científica que se dedica a este campo das ciências ambientais.

**A Comissão Organizadora
Campinas, 25 de agosto de 2003.**

CONFERÊNCIAS

CC - 01
FUNDAMENTALS OF IN SITU CHEMICAL OXIDATION

Robert L. Siegrist, Ph.D., P.E.
Professor and Director, Environmental Science & Engineering Division
Colorado School of Mines, 112 Coolbaugh Hall, Golden, Colorado 80401-1887
Telephone 303.273-3490 Telefax 303.273.3413
email: siegrist@mines.edu
<http://www.mines.edu/~rsiegris>

ABSTRACT

In situ chemical oxidation (ISCO) is one approach for remediation that has been developed and applied for organic contaminant mass reduction in source areas as well as for control and treatment of plumes (Fig. 1). Oxidants such as hydrogen peroxide (H_2O_2 with natural or supplemental Fe^{+2}) and potassium or sodium permanganate (KMnO_4 , NaMnO_4) are capable of achieving high treatment efficiencies (>99%) for common organic contaminants (e.g., PCE, TCE, benzene, PAHs) with very fast reaction rates (99% destruction in minutes). Oxidant delivery into the subsurface can be accomplished using wells, probes, fracturing, and mixing systems, the choice of which is site-specific and dependent on the subsurface hydrology and the geochemistry of the formation. The choice of ISCO over other in situ treatment methods has been motivated by the ability of chemical oxidation to be engineered to accommodate site specific conditions, to be implemented quickly with commercially available equipment and materials, and to yield measurable results in weeks to a few months.

Field-scale applications of ISCO have now occurred at more than 100 sites in the U.S., while the technology is still evolving and the standard of practice is still being established. It is clear that achieving performance objectives at a particular site requires careful matching of a chemical oxidant and delivery system based on the target contaminants and site conditions and the performance goals to be achieved. At any site, challenges for design and effective application of ISCO often revolve around the interaction of the oxidants with subsurface porous media and the oxidant-induced changes in the subsurface that can, in turn, affect the efficiency of ISCO treatment of the target organics as well as potentially lead to undesirable secondary effects (e.g., problems with ISCO-produced particles and permeability loss, gas evolution and fugitive emissions, mobilization of co-contaminant or naturally occurring metals) (Fig. 2). In addition, the application of ISCO for source control at sites contaminated by dense nonaqueous phase liquids (DNAPLs) can be extremely challenging and the achievement of cost-effective source control and risk reduction is highly site specific, the full understanding of which is still evolving.

There is a theoretical basis for degradation of DNAPLs by ISCO. Chemical oxidants in the aqueous phase in contact with a DNAPL can enhance the interphase mass transfer rate from the nonaqueous to aqueous phase wherein the DNAPL organics are oxidatively destroyed through chemical reactions involving redox or free-radical processes (Fig. 3). This of course requires that the oxidant can be transported through the porous media to the DNAPL surface and that the DNAPL compounds are susceptible to oxidation by the oxidant being applied. Moreover, it requires that oxidant interaction with the subsurface does not produce heterogeneities or other transport effects that prevent oxidant-DNAPL interaction, and that the interphase mass transfer resistance does not increase due to film

formation or other interfacial effects. During this presentation, highlights of relevant theory, experimental results, and field observations will be given concerning the application of ISCO for source control and remediation at DNAPL contaminated sites.

Further information regarding *in situ* chemical oxidation may be found in several recent guidance documents, including:

Siegrist, R.L., M.A. Urynowicz, O.R. West, M.L. Crimi, and K.S. Lowe (2001). Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation using Permanganate. Battelle Press, 505 King Avenue, Columbus, Ohio. 336 pp.

ESTCP (1999). Technology Status Report: In Situ Oxidation. <http://www.estcp.gov>

Yin, Y. and H.E. Allen (1999). In Situ Chemical Treatment. Ground Water Remediation Tech. Analysis Center. TE-99-01.

USEPA (1998). In Situ Remediation Technology: In Situ Chemical Oxidation. EPA 542-R-98-008.

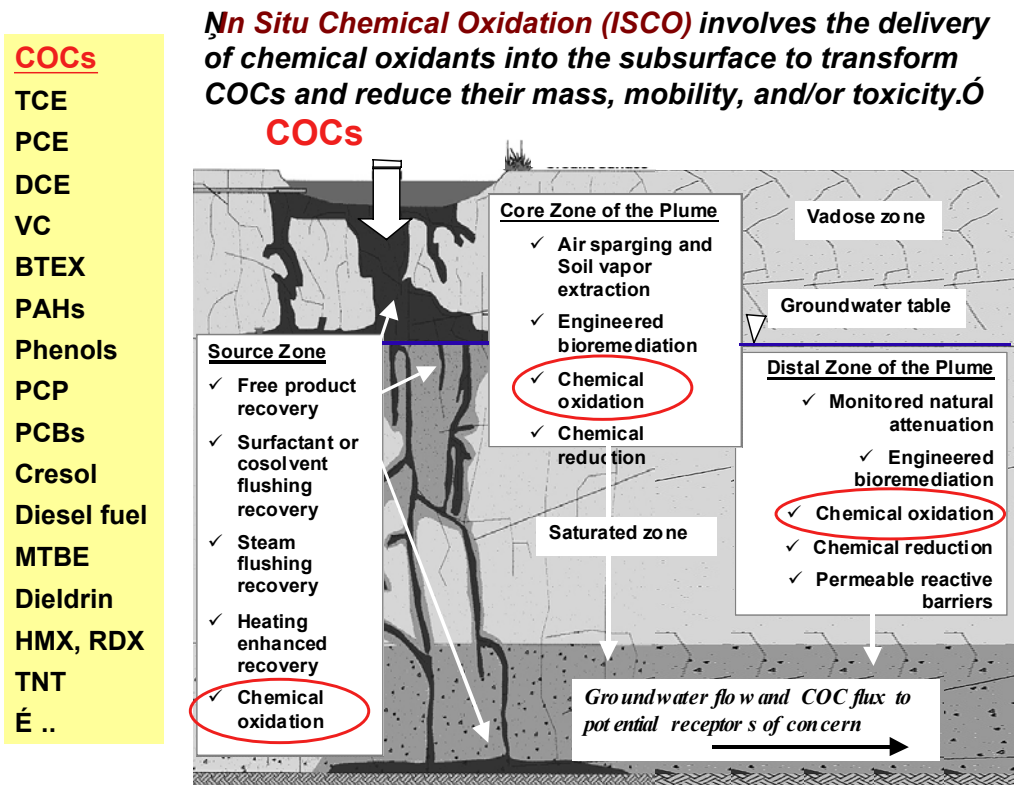


Fig. 1. In situ chemical oxidation can be used for source zone control and treatment of the core and distal zones of the groundwater plume.

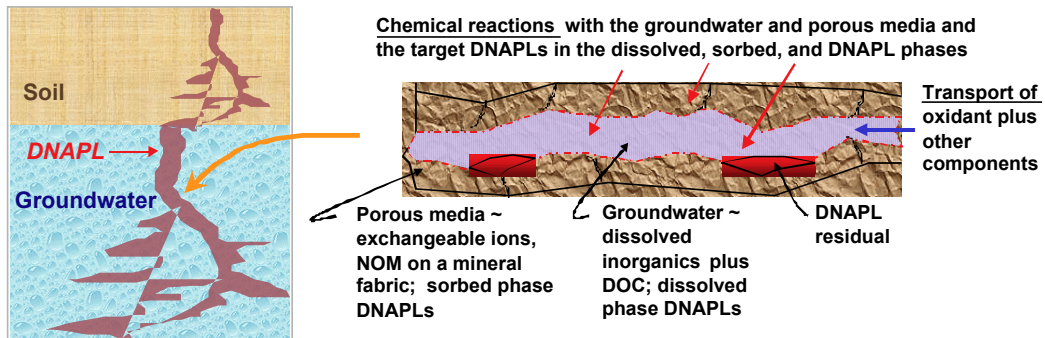


Fig. 2. Pore-scale attributes and processes associated with in situ chemical oxidation.

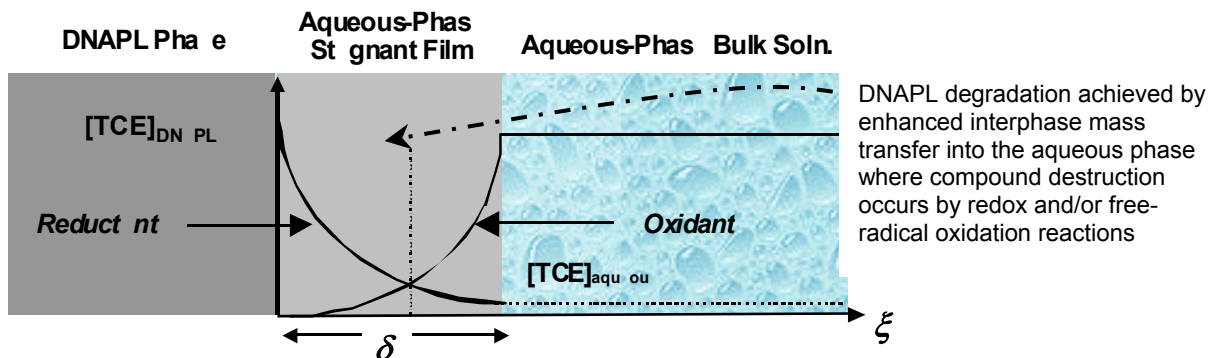


Fig. 3. DNAPL-water system attributes and processes associated with in situ chemical oxidation.

CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS INOVATIVAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Eng. Alfredo Carlos Cardoso Rocca
PG da Escola Politécnica da USP
Gerente da Divisão de Áreas Contaminadas da CETESB
Alfredor@cetesb.sp.gov.br

A atuação da CETESB relativa às áreas contaminadas visa minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por elas causados, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

O gerenciamento de áreas contaminadas baseia-se em uma estratégia constituída por etapas seqüenciais que incluem a identificação, a investigação destas áreas e o cadastramento das informações coletadas. Estas informações visam subsidiar a definição das formas, o planejamento e a realização da remediação destas áreas, com base em uma avaliação de risco à saúde humana.

O objetivo principal do processo de remediação é possibilitar a reabilitação das áreas para um uso compatível com as metas estabelecidas, a serem atingidas após a intervenção.

O responsável pela contaminação deverá submeter à CETESB um diagnóstico global da contaminação e uma avaliação de risco; com base na definição dos cenários de exposição, dos contaminantes a serem considerados e dos procedimentos a serem adotados na quantificação da exposição.

Com base nestes estudos será decidida a forma de intervenção e exigida a sua implementação.

O responsável deverá apresentar a concepção e o projeto do sistema de remediação, considerando as diversas alternativas aplicáveis, justificando sua seleção e demonstrando a eficiência do sistema proposto.

Tendo em vista que a maioria das tecnologias emergentes ou inovativas de remediação de áreas contaminadas ainda se encontram em fases de aprimoramento, com forte cunho experimental, requerem, antes de sua aplicação, uma série de testes e experimentações que comprovem sua viabilidade técnica para os contaminantes e local pretendido.

Normalmente antes de qualquer emprego, são exigidos testes de laboratório, que comprovem a exequibilidade das reações esperadas, seguidos de novos testes-piloto em campo, de pequena escala, para uma avaliação de sua eficiência/eficácia na prática, em uma situação o mais próxima possível da situação real.

Comprovada a eficiência/eficácia da técnica selecionada em atingir as metas de remediação estabelecidas, para a situação real, seu emprego será autorizado pelo órgão ambiental.

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF TERPENIC VOCs *

Ali T-Raissi[#]

Florida Solar Energy Center, University of Central Florida, 1679 Clearlake Road,
Cocoa, Florida 32922-5703, U.S.A.

RATIONALE: The pulp, paper and wood products industries are continuously challenged to control and reduce air emission from various plant operations to diminishingly lower and lower levels. Presently, U.S. EPA requires the industry to develop methods and collect extensive data for air pollutants on the hazardous air pollutant (HAP) list as promulgated by the 1990 Clean Air Act (CAA), the emerging MACT rules and the ongoing activities related to submitting Title V air permit applications. Although many of the compounds on the HAP list may not be hazardous at their ambient concentrations, nevertheless CAA regulations require industry to control their release into the atmosphere. Various volatile organic compounds (VOCs) including terpenoids, solvents (e.g. methanol and methyl ethyl ketone), aldehydes (e.g. formaldehyde and acetaldehyde) and products of combustion are target emissions.

In a TAPPI Foundation workshop on the paper industry research needs held in 1996 as well as the industry's "Agenda 2020" vision, the highest-priority research area included developing new and innovative methods for controlling VOCs and HAPs released from pulp, paper and wood manufacturing processes. For example, oriented strand board (OSB) manufacturing involves a flash drying process, which is carried out in a large rotary drum. There are many OSB manufacturers in the North America with more than 60 combined number of lines with total capacity exceeding 16,500 m³ production volume. In this process, wood flakes (1-1½" wide, 3½-4½" long, and about 0.03" thick) saturated with moisture are dried in rotary kilns using hot air. The dryer inlet and outlet temperatures vary in the range of 1000-1200°F (540-650°C) and approximately 250°F (120°C), respectively, resulting in partial devolatilization of wood chips.

Devolatilization of softwood emits, among others, monoterpenes (e.g. α -pinene, β -pinene, camphene and limonene) and their derivatives (e.g. 1,3,3-trimethyl-2-norbornanone or fenchone) at various levels. Main contaminants in the dryer vent gas are α -pinene, β -pinene and limonene at respective average concentrations of approximately 46, 27 and 19% by mass of VOCs emitted. Typically, board making and flake drying operations generate roughly 100 and 150 tons of VOCs per year, respectively. The amount of terpenes generated is feedstock dependent (e.g. southern yellow pine produces in excess of 3.5 lbs. of VOCs per 1000 lbs. of dried chip processed). The Clean Air Act of 1990 and other regulations limit VOC emission to less than 250 tons per year per mill. Presently, the state-of-the-art technology for VOC treatment is regenerative catalytic oxidation (RCO). For a plant that emits 175,000 CFM of air contaminated with 500 ppmv of terpenic VOCs, the treatment costs using RCO, based on the industry estimates, are roughly \$2,500-\$4,500 per ton of VOCs removed (assumes 20 year equipment life cycle, 10% APR and 90% DRE). In this TAPPI supported work, we set out to determine the efficacy of photocatalytic

* Support for this work had been provided by the TAPPI Foundation.

Send correspondence to: ali@fsec.ucf.edu.

oxidation approach for cost-effective treatment of terpenic VOCs emitted from the pulp, paper and wood-manufacturing operations.

APPROACH: At FSEC, we have developed a photocatalytic oxidation process that employs titania (TiO₂) and specially designed multi-stage reactor as follows:

Combined photo- and thermocatalytic process - Anatase crystalline form of titania is readily excited upon exposure to ultraviolet (UV) radiation having wavelengths shorter than 400 nm. This results in the formation of charge carriers (*i.e.* electron/hole pairs) some of which reach the catalyst surface and react with the surface-bound species, forming highly reactive radicals. The photo-generated radicals then react with the adsorbed HAPs on the catalyst surface.

Single-pass flow - Due to cost and performance considerations, it is often desirable that the contaminant stream to pass through the reactor once, in a continuous flow. Conventional single-pass photoreactors are not able to effectively utilize UV photons, especially when the HAPs must be treated at very high destruction and removal efficiencies (DREs). The FSEC reactors employ a unique multistage reactor design that overcomes this limitation.

Uniform catalyst activation - The rate of recombination of holes and electrons is a function of photon flux to the catalyst surface. Higher the surface flux is, greater the rate of electron-hole production and, thus, higher the possibility of their recombination. In order to minimize the rate of recombination of charge carriers and maximize process efficiency, it is necessary to limit the catalyst surface flux to below a certain threshold. FSEC's photoreactor employs a simple catalyst cartridge design that contains few light-blocking objects resulting in a uniform catalyst illumination.

Enhanced mass transfer characteristics - The radial flow pattern within the reactor is such that the target VOCs pass through the active catalytic membrane several times. In this way, no mass transfer limitations for species transport to and from catalytic surfaces are present.

Decoupled reactor design - FSEC photoreactor employs a special catalyst cartridge design that boosts the reactor performance by decoupling the light utilization efficiency, and thus process energy efficiency, from the DRE of the target VOCs.

METHODOLOGY: *Reaction system:* The photocatalytic reactor was constructed using seamless 6061-T6 aluminum tube, 4½" OD x 4" ID x 60" long. Two 6" diameter aluminum end caps were bolted to each end flange (welded to either end of the reaction tube). The end caps not only seal off the reactor, but also provide a means for mounting the catalytic cartridge and various sensors used for monitoring temperatures and pressures. Pressure drop across the catalytic cartridge was measured with a differential pressure gauge (Dwyer, Magnehelic) connected to pressure taps on the reactor end caps. A 1" OD aluminum tube welded to each end cap provided a means for process stream to enter and exit the reactor. A 54 W, low-pressure mercury lamp (LPML, Atlantic Ultraviolet) contained within a quartz sleeve (25mm OD x 64" long) mounted inside the reactor, along its centerline, via the bushing assembly located on the exit end cap. One end of the quartz tube was closed, while the other end was open and protruded from the exit end cap accommodating the UV lamp electrical connections and cooling tubes.

The lamp cooling was accomplished by directing a flow of air (typically 1 CFM at ambient temperature), through a ¼" OD Teflon® tubing, down its length. The reactor wall temperature was maintained at a uniform 50°C. Degussa P-25 titania was used as the photocatalyst and deposited on a 3.65" OD, 60" long, 0.037" thick tubular polypropylene cartridge. TiO₂ loading was approximately 6% by weight of the polypropylene support.

Reagents mixing and metering system: HAPs from the OSB drying process vent gas consist, primarily, of α -pinene, β -pinene and limonene. Therefore, for tests involving terpenic compounds, we used only α - and β -pinene purchased from Aldrich chemicals, having purity of 96% or higher. We used a 50 ml Hamilton glass syringe (Model 85020) and a syringe pump (KD Scientific, model 200) to deliver the reagents at a desired flow rate into a glass evaporator/mixing chamber. Temperatures within the mixing manifold were kept at around 140°C to allow complete evaporation of the reagents. Syringe pumping rate was chosen so that the desired concentration of the target reagent (e.g. α -pinene, β -pinene, etc.) in air was achieved (approximately 50-55 ppmv). Dry compressed air from Ingersol Rand, model SSRXF50SE unit was connected to two separate mass flow controllers (Porter, model 204A). One portion of the metered air passed through an air heater (Omega, model AHP-7561) entering and mixing with the vaporized reagent in the glass evaporator/mixing chamber. The second air stream was arranged so that it by-passed the mixing chamber. The by-pass air stream was only heated before combining with the first line at the exit of the mixing chamber. The combined stream containing the desired reagent concentration (normally 50-500 ppmv range) then entered the photoreactor.

Sample collection and analysis: Terpenes were analyzed using EI mode and a Varian Saturn II gas chromatograph-ion trap mass spectrometer (GC-MS) system equipped with a Varian 8200 CX auto sampler. The GC employed a 15 m x 0.243 mm J&W, 1 μ m SP, DB-1, glass capillary column. The GC temperature was programmed at 60°C, ramped to 120°C at 4°C/min, and then to 220°C at 25°C/min. Samples were injected using septum programmable injector (SPI) mode. The injector port temperature was programmed at 20°C for 0.1 minute, then ramped to 250°C at 30°C/min and held until the end of the analysis. The mass range was 14-180 amu with $m/z= 76$ (originating from the carbon disulfide solvent used) entered as the background amu.

An isokinetic sampling probe was installed on the inlet to the reactor. The gas samples were drawn by passing a portion of the inlet stream through sampling probes into a Tenax adsorbent tube (Supelco 35/60, ORBO#32S). Sample flow rates were measured using a Gilmont ACCUCAL rotameter. Gases exiting the reactor were also sampled in a like manner. Exit line sample flow rate was somewhat lower than the inlet sample flow rate due to lower pressure at the reactor exit port. For terpenes, we used NIOSH method 1552 for sample collection and analysis. The GC-MS response was calibrated by injecting one μ L of known concentrations of the target terpenes in carbon disulfide solution.

RESULTS AND SUMMARY: Terpenes are organic compounds of biogenic origin whose structure can be divided into isoprene units. The C₁₀H₁₆ monoterpenes are the more volatile terpenes and are emitted in large quantities from the pulp, paper and wood manufacturing operations. The key species responsible for the oxidative degradation of monoterpenes is the OH radical, which attacks the C=C double

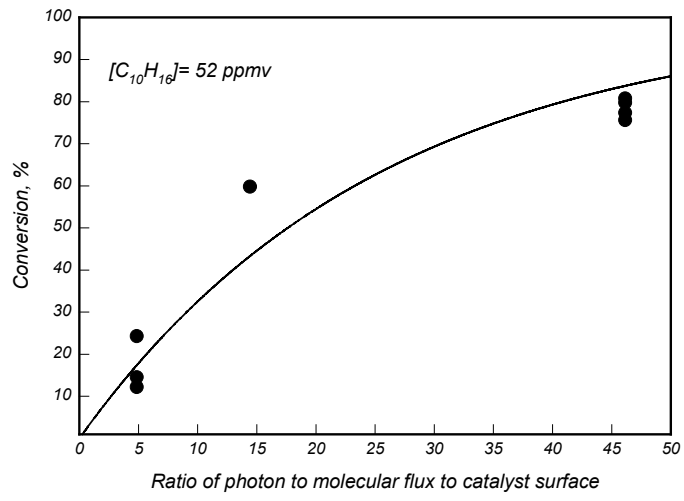
bonds usually present in most terpenes. The addition of OH to the C=C double bond of terpenes is the dominant reaction pathway leading to formation of β -hydroxyl alkyl radicals. β -hydroxyl alkyl radicals react rapidly with oxygen forming β -hydroxylalkylperoxy radicals. Terpenes containing conjugated double bonds (e.g. α -terpinene) form γ -hydroxy allylic radicals. Mechanisms and rates constants for the reaction of OH radicals with terpenes are readily available in the literature.

α -pinene is the most abundant terpene emitted from pulp, paper and wood manufacturing operations. Furthermore, along with β -pinene it is the most studied of all terpenic compounds. Pinon aldehyde (cis-3-acetyl-2,2-dimethyl-cyclo-butyl-ethanal) has been identified as the major product of α -pinene reactions with OH radical. In addition to pinon aldehyde, a large number of cyclic compounds also form and have been identified. Secondary reaction products include a number of carboxylic acids such as pinonic acid (cis-3-acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl-ethanoic acid), norpinonic acid (cis-3-acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl-methanoic acid), pinic acid (cis-3-carboxy-2,2-dimethyl-cyclobutylethanoic acid) and norpinic acid (cis-3-carboxy-2,2-dimethyl-cyclobutylmethanoic acid). Norpinon aldehyde is expected to have a similar reactivity as pinon aldehyde towards oxidants. Pinon aldehyde is a colorless, oily substance having a vapor pressure of 5.1 Pa at 25°C. The vapor pressure of pinonic acid and pinic acid, on the other hand, has been estimated to be 10^{-2} and 1.3×10^{-5} Pa, respectively. It is therefore expected that during photocatalytic experiments, carboxylic acids to remain on the catalyst surface and continue to react and produce simpler oxidation products. The full mineralization of the α -pinene on the catalyst surface proceeds until formation of carbon dioxide and water.

The reactions of β -pinene with OH radicals produce pina ketone (6,6 dimethyl-bicyclo[3.1.1] heptan-2-one, also known as nopinone). In addition, other ketones such as 3-hydroxy-pina ketone (3-hydroxy-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-one and 3-oxo-pina ketone (6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2,3-dione as well as formaldehyde may also form from the reactions of β -pinene with the OH radical. Reactions between OH radical and pina ketone produces acetone and hydroxy-ketones including 3-oxo-pina ketone, 3-hydroxy-pina ketone, and 3,7-dihydroxy-pina ketone (3,7-dihydroxy-6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]-2-heptan-2-one. The full mineralization of the β -pinene on the catalyst surface, under optimum conditions, proceeds until formation of carbon dioxide and water.

Gas samples were collected at the reactor inlet and outlet according to the NIOSH method 1552 and subjected to GC-MS analysis. Monoterpenes depict several characteristic ion fragments originating from the moieties associated with their structure. For example, $m/z=93$ was used for identification and quantification of α -pinene in the samples. Following GC separation and ion trap MS quantification, results were entered, along with other process and sample analysis parameters, into a computer program that calculates process DREs. Results, obtained to date (see Figure below) in the single-stage flow configuration, indicate that monoterpenes (at a concentration of 52 ppmv in air) can be treated (DRE= 80%) at residence times no longer than 0.37 s. For DRE= 90%, a residence time of about 0.4 s appears to be necessary. For a 4-stage catalyst cartridge/reactor design, input terpene concentration of about 50 ppmv and 90% DRE, a residence time of approximately 0.2 s will be required. For a typical plant that emits 175,000 CFM of air contaminated with terpenic VOCs, the annual operating costs were estimated to be about \$4,400 per ton of terpenes removed (assuming 90% DRE).

Photocatalytic Decomposition of α -Pinene
(single 65 W LPML, $D_c = 3.65''$, $L_c = 60''$, 5.7wt% TiO_2 on polypropylene)



PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO (PEO): SITUAÇÃO ATUAL E RECENTES AVANÇOS.

Julien F.C. Boodts e L.M. de Silva

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Av. Bandeirantes 3.900, 14040-901 Ribeirão Preto, S.P.

O ozônio, devido ser um oxidante extremamente poderoso e limpo (sua decomposição forma somente oxigênio), tem despertado o interesse de pesquisadores envolvidos na área de meio ambiente, em particular na área de processos oxidativos avançados, causando uma intensa atividade de pesquisa visando o desenvolvimento de métodos alternativos de produção. Os métodos tradicionais de produzir ozônio são: por irradiação U.V. ou pelo processo corona. Apesar do alto grau de desenvolvimento apresentado pela tecnologia baseada em descarga elétrica (processo corona), este processo apresenta a limitação de produzir uma concentração relativamente baixa de ozônio. Tal limitação restringe a aplicabilidade do uso de ozônio quando são requeridas concentrações elevadas como p. ex. cinética de combustão lenta. A tecnologia eletroquímica é uma alternativa promissora às tecnologias existentes. Não apresenta esta limitação sendo alcançada facilmente rendimentos de 20%, além de apresentar a vantagem do ozônio poder ser gerado diretamente no efluente a ser tratado, eliminando desta forma uma das etapas de tratamento. Devido às drásticas condições requeridas na PEO (potencial anódico muito elevado e pH interfacial elevado) há necessidade de investigar novos materiais eletródicos e otimizar o eletrólito de suporte. Recentemente o nosso laboratório demonstrou a importância da morfologia do eletrodo e da adsorção dos ânions do eletrólito sobre o rendimento elétrico da tecnologia eletroquímica, mostrando que facilmente rendimentos de 20% são alcançáveis. Após uma comparação das tecnologias, serão discutidos os avanços recentes da tecnologia eletroquímica e as contribuições do nosso grupo de pesquisa.

IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS FORMADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA E NA OZONIZAÇÃO DE FENOL EM MEIO SALINO

Márcia Dezotti – Programa de Engenharia Química
COPPE - UFRJ

Desde 1972 a fotocatalise vem sendo estudada com grande sucesso na destruição de substâncias persistentes a oxidação biológica, muitas vezes levando-as à mineralização total. Centenas de trabalhos são publicados anualmente sobre esta linha de pesquisa, demonstrando a eficiência do processo para praticamente todas as classes de compostos conhecidos. No entanto, estas pesquisas têm se limitado ao estudo dos processos de degradação em águas isentas de salinidade, sendo raras as informações sobre a dinâmica deste processo em efluentes industriais que possuem salinidade. Processos, como a fotocatalise e a ozonização, podem vir a ser empregados com êxito no reuso e reciclagem de efluentes industriais, uma outra área que vem ganhando imenso destaque, sendo que nestes casos a concentração de matéria orgânica é baixa e ocorre a concentração de cloretos, por exemplo. Assim, fica claro a necessidade de se estudar o comportamento de processos oxidativos em meio salino e identificar em quais condições essas técnicas podem vir a ser aplicadas.

Este trabalho investiga e compara a eficiência da fotocatalise, usando o TiO_2 , e da ozonização na degradação do fenol em diferentes concentrações de cloreto.

Na fotocatalise, dois regimes em batelada foram estudados: sem reciclo e com reciclo total. Na ozonização, foi utilizada uma coluna de borbulhamento. Para a avaliação dos processos, vários parâmetros foram monitorados: mineralização das substâncias orgânicas, conversão do fenol, identificação e quantificação de substâncias geradas durante o processo e a toxicidade aguda.

Observou-se que, diferentes intermediários são formados quando se utiliza a fotocatalise com e sem reciclo e na ozonização, assim como nas diferentes concentrações de cloreto estudadas.

Fazendo-se uma análise de custos dos processos, no caso da remoção de 60% da matéria orgânica, a fotocatalise com reciclo total foi a mais econômica, apresentando custos até quatro vezes menores do que a ozonização. Considerando-se a remoção do fenol, a ozonização apresentou custos um pouco menores do que os da fotocatalise. Entretanto, levando-se em conta a concentração de intermediários e as substâncias formadas na ozonização, esse menor custo não é o suficiente para justificar a sua utilização. Logo, a fotocatalise, em termos dos custos operacionais envolvidos, se apresenta como o processo oxidativo mais indicado para o tratamento de efluentes fenólicos.

APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS EN EL TRATAMIENTO DEL AIRE

Benigno Sánchez
 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
 CIEMAT / España
 benigno.sanchez@ciemat.es

1. INTRODUCCIÓN

Problemática ambiental

La creciente demanda de energía, debido al cambio de usos que la sociedad tecnológica impone y al incremento de la población mundial, está generando la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de compuestos tóxicos que terminan por afectar a la salud de las personas y a la dinámica de los ecosistemas. Las sociedades desarrolladas demandan activamente un nivel de calidad ambiental, que viene siendo recogido en la legislación incidiendo, cada vez más, en la eliminación de los distintos contaminantes orgánicos y bioaerosoles emitidos a la atmósfera, más que en su mero filtrado y trasvase a otros medios: agua o suelo. La búsqueda de procesos más limpios y ambientalmente correctos, está en la base de dicha legislación. [1]. En este sentido, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aires, aguas y suelos contaminados con productos orgánicos procedentes de efluentes industriales (industrias químicas, farmacéuticas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.), que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad [2]

Fotocatálisis como uno de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Los POAs (Figura 1) pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), cuyo potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) es mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono 2.07 V , agua oxigenada 1.78 V , dióxido de cloro 1.57 V , cloro 1.36 V , etc.). Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (R^\cdot) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxi-radical, lo que

inicia una serie de reacciones de degradación oxidativa que, en último término, pueden conducir a la completa mineralización del contaminante [3]. Igualmente, los radicales hidroxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno.

El principal inconveniente de la mayoría de los POAs está en su elevado coste debido a requerir el uso de reactivos

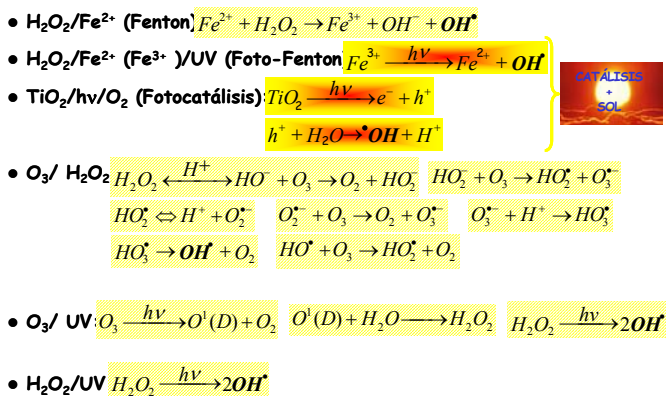


Figura 1. Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Se caracterizan por ser una fuente de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).

caros (p.e. H_2O_2) y/o elevados consumos energéticos.

Una de las razones que han hecho a los POAs ser objeto de un creciente interés [4-7], es la posibilidad de utilizar energía solar o lámparas UV de bajo coste, como fuente de activación del proceso, con las consiguientes ventajas medioambientales y el ahorro energético que ello supone. En este sentido, la fotocatalisis en fase gas es una de las técnicas de oxidación avanzada que viene siendo investigada en los últimos 20 años para el tratamiento de aire contaminado de diverso origen.

Fotocatalisis en fase gaseosa

Consiste en la oxidación de los diferentes contaminantes mediante un catalizador semiconductor que es activado por radiación ultravioleta UV generando radicales hidroxilo. Por tanto, los componentes necesarios para que la reacción de fotocatalisis tenga lugar son un compuesto a degradar, un compuesto oxidante como es el oxígeno contenido en el aire, un medio donde se produce la reacción, en este caso el propio aire, un fotocatalizador como es el dióxido de titanio u otro compuesto semiconductor, y una fuente de luz ultravioleta ya sea natural (proveniente del sol) o artificial (lámparas UV).

El estudio de los sistemas en fase gaseosa tuvo un comienzo simultáneo al de los sistemas en fase acuosa [3]. Los trabajos de Teichner y col. [8-12] sobre la oxidación selectiva de moléculas orgánicas conforman el primer estudio de la utilización del TiO_2 para la oxidación de dichas moléculas en fase gas. Sorprendentemente, el objetivo de estos autores era utilizar la fotocatalisis como un método de síntesis, aunque pronto desistirían en su empeño, pues los resultados demostraban que era imposible evitar la oxidación de las especies orgánicas a CO_2 .

En la misma época, otros autores estudian la adsorción y desorción de oxígeno sobre la superficie de los catalizadores [13-18]. El papel jugado por el oxígeno en la fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente discutido, siendo el propio Teichner el que detecta, por primera vez, la existencia de especies O_2^- y O^- sobre la superficie del TiO_2 iluminado y en contacto con O_2 gaseoso [9]. Pichat [13-15] mostró mediante experimentos de fotoconductividad (conductividad eléctrica de un electrodo semiconductor bajo irradiación) que estas especies realmente se formaban, aunque las proporciones relativas en las que aparecen las mismas dependen del semiconductor utilizado. Los estudios de estos autores mostraron, además, que fotocatalisis y fotoconductancia van a la par, presentando los dos fenómenos una misma dependencia con respecto a la intensidad de luz incidente. Por otro lado, Munuera y col. [16-18] mostraron que la adsorción de oxígeno sobre la superficie del TiO_2 no tiene lugar en oscuridad.

Según algunos autores, es necesaria la existencia de agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor para que la actividad en fase gaseosa sea sostenible [19-20]. Según esta idea, si el gas tratado está exento de agua, el catalizador utiliza su agua superficial para generar los radicales $\cdot\text{OH}$ (especie considerada directamente responsable del ataque a la materia orgánica) hasta que, una vez agotada ésta, la reactividad desaparece.

En las reacciones fotocatalíticas los pares electrón-huecos fotogenerados en la superficie de TiO_2 son capaces de oxidar cualquier compuesto orgánico. En solución acuosa, la producción de radicales hidroxilo está favorecida debido a la abundancia de grupos hidroxilo en la superficie del TiO_2 . Sin embargo, en fase gas los sustratos orgánicos pueden captar por sí mismos los huecos fotogenerados [21], ya que el número de moléculas de agua adsorbidas sobre el catalizador es mucho menor. Aunque en presencia de vapor de agua siempre existirán grupos

*OH en la superficie de TiO_2 , y su contribución a la fotooxidación no será despreciable, la adsorción de los compuestos orgánicos en fase gas es un prerrequisito fundamental para la obtención de un eficiente proceso de detoxificación [21].

2. SITUACIÓN ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA FOTOCATALÍTICA

Campos de investigación con los que interactúa, entre otros: materiales, diseño de reactores en relación con las fuentes de radiación.

Varios factores influyen en el comportamiento de los materiales fotocatalíticos; entre estos, podemos citar la estructura (en el caso del TiO_2 : compuesto amorfo o cristalino, rutilo o anatasa), el tamaño de partícula y sus propiedades superficiales (incluyendo el efecto de densidad de radicales hidroxilo en la superficie), modificaciones superficiales, aditivos, dopaje (influencia de respuesta espectral y de la posición del nivel de Fermi en la recombinación de electrones/huecos) con metales de transición o iones alcalinos, y otras técnicas innovadoras (sol-gel, hidrólisis térmica, etc.).

En la gran mayoría de estudios realizados hasta la fecha los catalizadores utilizados para el tratamiento de gases han sido o bien impregnados sobre

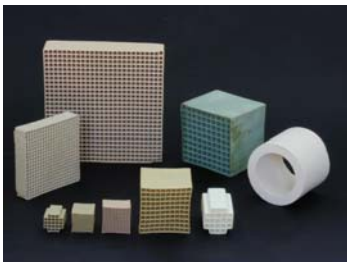


Figura 2. *Diferentes catalizadores monolíticos y tubular ensayados por el grupo de Química Solar en fase gas*

distintos soportes fundamentalmente basados en fibra de vidrio o másicos conformados como monolitos cerámicos (Honeycomb). Estos catalizadores presentan como especial característica la capacidad de llevar a cabo el tratamiento de grandes volúmenes de gases a gran velocidad de paso, sin provocar valores elevados de pérdida de carga. Diferentes métodos para la inmovilización del catalizador han sido descritos en la literatura [22-27].

Mientras que muchos de los autores depositan el catalizador en superficies planas [26], helicoidales, tubos [28-29], o pequeñas bolas de vidrio [22-30], Anderson y sus colaboradores han preparado membranas de TiO_2 [25-31].

Reactores: El diseño de reactores viene limitado en primer término por la opción entre sistemas de colectores con o sin concentración de la radiación. Los primeros ensayos en plantas piloto con reactores para descontaminación solar fueron desarrollados a principios de los 90 por los Laboratorios Nacionales Sandia en EE.UU. y en la Plataforma Solar de Almería en España. Los colectores solares utilizados fueron del tipo Cilindro-Parabólicos (CCPs), inicialmente diseñados para aplicaciones térmicas y modificados reemplazando el tubo receptor por un tubo de Pyrex a lo largo del cual fluía agua contaminada. Se cambió además, la superficie reflectora fijando una cubierta de aluminio sobre los antiguos espejos de vidrio y plata [32-33]. Desde entonces, existe un esfuerzo continuado por aumentar el rendimiento y reducir los costes de los sistemas fotocatalíticos. Los sistemas de concentración, como es el caso de los CCPs, tienen la ventaja de tener un área de reactor menor, no obstante, estos diseños tienen tres importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración: No pueden aprovechar la radiación solar difusa, presentan complejidad de mantenimiento y por lo tanto mayores costes, y la eficiencia cuántica es baja.

La consecuencia de estas desventajas es una clara tendencia actual hacia el uso de colectores sin concentración. Estos dispositivos son sistemas estáticos sin mecanismos de seguimiento solar, orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica dependiendo de la latitud del lugar (la eficiencia máxima anual se consigue con un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento). Distintos reactores ensayados en fase gaseosa se pueden ver en la figura 3.

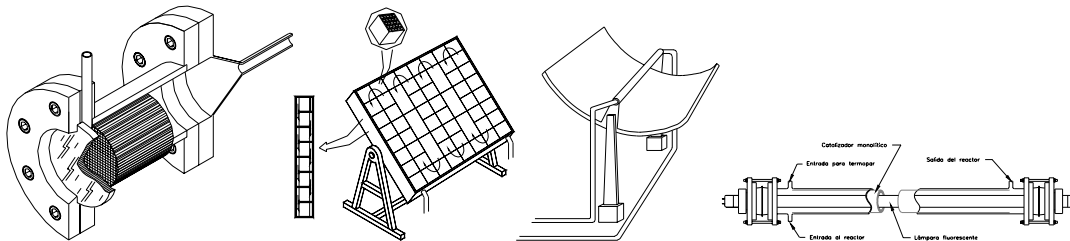


Figura 3. Reactores para ensayos fotocatalíticos en fase gaseosa, con y sin concentración, utilizando catalizadores monolíticos o tubulares con radiación solar real o lámparas UV.

Demandas industriales y principio de realidad

El tratamiento de las emisiones industriales continúa considerándose en los procesos productivos, como una carga impuesta por la normativa legal. En este sentido, a cualquier sistema de tratamiento se le exige desde la empresa que perturbe lo menos posible dichos procesos, que trate caudales elevados, y que muestre una alta eficiencia y selectividad. En el caso concreto de las emisiones de gases, tratamientos de $1 \text{ m}^3/\text{s}$ es un caudal promedio generalmente exigido en las grandes plantas y procesos industriales. Exigen además, tratamientos las 24 h del día. La primera condicionante limita la aplicación de la fotocatalisis a procesos de caudales considerablemente menores en los que sea posible aumentar los tiempos de residencia, lo que nos obliga a pensar en sistemas con recirculación del aire. La segunda condicionante precisa de un flujo mínimo constante de radiación día/noche, lo que obliga a desarrollar sistemas mixtos solar/lámparas UV o lámparas individuales en los que al estar confinados podamos aplicar UVA, B y C indistintamente.



Figura 4. H_2S emitido en procesos de depuración de aguas y reactores fotocatalíticos ensayados para su tratamiento

3. EVOLUCIÓN DE LA TECNOLOGÍA FOTOCATALÍTICA: PROPUESTA DE ACTIVIDADES

Teniendo en cuenta los condicionantes señalados y el estado actual de conocimientos, las investigaciones fotocatalíticas están enfatizando su aplicación en procesos pasivos en los que la iluminación natural o lámparas fluorescentes son suficientes para conducir un proceso lento pero mantenido en el tiempo. Es el caso de los denominados materiales autolimpiables, tema al que

fundamentalmente en Japón, se le ha venido prestando una especial atención [34], y aplicado en ventanas y baldosas impregnadas con TiO_2 y utilizadas en túneles con circulación de vehículos, baños, cubiertas de edificios, pinturas de fachadas,

coches, vestidos, etc. Distintos autores [35-39], apuntan a la utilización de la fotocatalisis heterogénea en fase gas para la eliminación de malos olores [40], figura 4, ambientes hospitalarios [41], y en general residencias, oficinas, naves industriales, y temas relacionados con el conocido como “síndrome del edificio enfermo”, además de su aplicación en naves y estaciones espaciales, estudios financiados por la NASA, y para enfrentar el problema del etileno en invernaderos y cámaras de conservación de alimentos.

Otros autores [32, 42] depositan *E.coli* sobre superficies impregnadas de TiO_2 y consiguen su fotooxidación en aire a CO_2 , proporcionando evidencias de la oxidación total de la materia orgánica constituyente de estas células. Apuntan la idea de que una superficie fotocatalíticamente activa sea utilizada para la desinfección acoplada en un sistema de purificación de aire. Diferentes empresas se encuentran actualmente desarrollando los primeros sistemas, figura 5.

Los proyectos actualmente en curso [40, 41, 43] en el grupo de Química Solar en fase gas del CIEMAT, plantean aplicaciones fotocatalíticas que evalúen el alcance de la fotocatalisis en el tratamiento de emisiones a la atmósfera [40 y 43] mediante el empleo de energía solar individualmente y en modo mixto solar/lámparas buscando aplicaciones de 24 h al día. Mientras que el tratamiento del aire interior [41] plantea la utilización de lámparas y energía fotónica distribuida utilizando el soporte mismo, o fibra óptica, como distribuidor de luz.

Existen una gran cantidad de temas relacionados con la fotocatalisis sobre los que se precisa profundizar en los próximos años. Un claro ejemplo está en la necesidad de dilucidar e incrementar la eficiencia fotónica, definida como el número de moléculas del reactivo transformadas o moléculas producidas dividido por el número de fotones incidentes sobre la superficie del catalizador. Estas eficiencias son bajas aceptándose para el caso de COVs típicos fotoeficiencias del orden del 10% lo que exige continuar en la labor de búsqueda de nuevos catalizadores y/o añadir oxidantes que actúen como scavengers con el fin de aumentar este porcentaje. Necesidad por lo tanto, de desarrollar nuevos

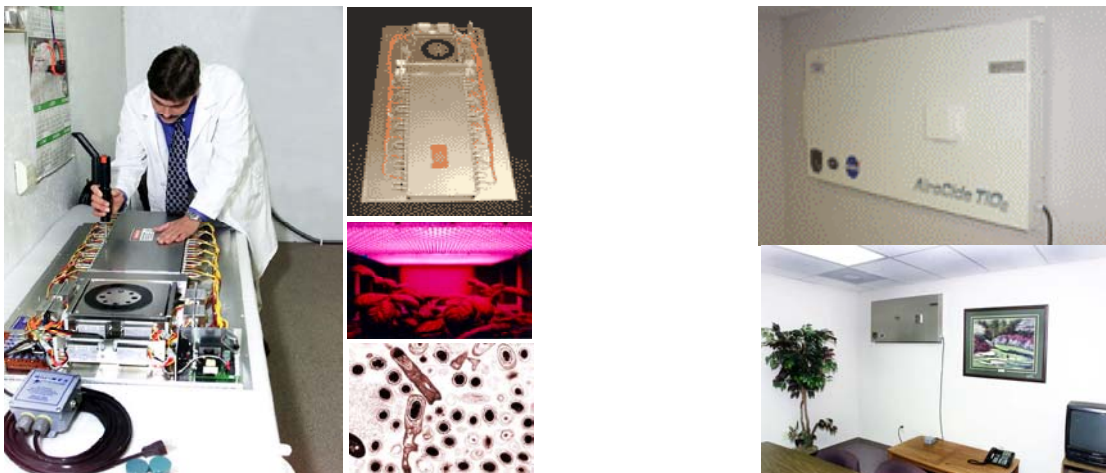


Figura 5. Sistema AiroCide TiO_2 , desarrollado para aplicaciones espaciales y contra el *Ántrax* (KES S&T, Inc.). <http://www.kes-pro.com/>

El mismo sistema aplicado para el tratamiento del aire interior: “Síndrome del Edificio Enfermo”

catalizadores soportados sobre materiales transparentes o semitransparentes capaces de conducir la radiación fotónica a su través. Necesidad de aumentar la superficie de contacto expuesta al contaminante y radiación fotónica maximizando la eficiencia por unidad de área utilizada. Esto implica: Necesidad de implementar

sistemas forzados y pasivos. Necesidad de implementar sistemas con radiación solar real y/o utilizando lámparas UV.

REFERENCIAS

- [1]. Directiva 99/13/CE <http://ecoiuris.com>
- [2]. S. Chiron, A. Fernández-Alba, A. Rodríguez, E. García-Calvo. *Wat. Res.* 34(2), 366-385, 2000.
- [3]. Texto colectivo elaborado por CYTED Red VIII-G (Usos de Óxidos Semiconductores y Materiales relacionados para Aplicaciones Ambientales y Ópticas). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa, 2001. ISBN: 987-43-3809-1.
- [4]. Cutec Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2nd Int. Conf. on Ox. Tech. Germany. 29-31 Mayo 2000.
- [5]. U.N. Industrial development Org. (ICS-UNIDO). Workshop on Cat. Processes for Clean Chem. Water and Air Depollution. Hammamet, Tunisia, 19-22 Nov. 2000.
- [6]. The 2nd European Workshop on Water, Air and Soil Treatment by Advanced Oxidation Technologies. Université de Poitiers, France. February 28 – March 2, 2001.
- [7]. The (TiO₂-5) and (AOTs-6). June 27-30, 2000, London, Ontario, Canada.
- [8]. P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 140 (1971).
- [9]. M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, *Chem. Technol.*, 1,680 (1971).
- [10]. N. Djeghri y S.J. Teichner, *J. Catal.*, 62, 99 (1980).
- [11]. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet y S.J. Teichner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 58, 185 (1974).
- [12]. S.J. Teichner, M. Formenti y M. Schiavello, *Reidel Publishing Company*, 457-489 (1985).
- [13]. J. Hermann, J. Disdier y P. Pichat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 77, 2815 (1981).
- [14]. H. Courbon, J. Hermann y P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, 88, 5210 (1984).
- [15]. H. Courbon, M. Formenti y P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, 81, 550 (1977).
- [16]. G. Munuera, V. Rives-Arnau y A. Saucedo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 75, 736 (1979).
- [17]. A. González-Elipe, G. Munuera y J. Soria, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 75, 748 (1979).
- [18]. A. González-Elipe, G. Munuera y J. Soria, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 76, 1535 (1980).
- [19]. R.I. Bickley y F.S. Stone, *J. Catal.*, 31, 398 (1973).
- [20]. L.A. Dibble L.A. y G.B. Raupp, *Catal Letters*, 4, 345 (1990).
- [21]. R.M. Alberici y W.F. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14 (1-2), 55-68 (1997).
- [22]. Rosenberg, I., Brock, J.R., and Heller, A., *J. Phys. Chem.*, 96, 3423 (1992).
- [23]. Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L. and Serpone, N., *Langmuir*, 9, 2995 (1993).
- [24]. Turchi, C.S. and Ollis, D.F., *J. Phys. Chem.*, 92, 6852 (1988).
- [25]. Sabate, J., Anderson, M.A., Kikkawa, H., Edwards, M., and Hill, J. *Catal.*, 127, 167 (1991).
- [26]. Matthews, R.W., *J. Phys. Chem.*, 91, 3328 (1987)
- [27]. Al-Ekabi, H. and Serpone, N., *J. Phys. Chem.*, 92, 5726 (1988)

- [28]. Matthews, R.W., J. Phys.Chem., 92, 6853 (1988)
- [29]. Low, G.K.-C. and Matthews, R.W., Anal.Chim.Acta, 231, 13 (1990)
- [30]. Serpone, N.; Borgarello, ... Pelizzetti, E., Solar Energy Materials, 14, 121 (1986)
- [31]. Sabate, J., Anderson, M.A., Aguado, M.A., Gimenez, S., Cervera, J. Mol. Catal., 71, 57 1992
- [32]. J.V. Anderson, H. Link, M. Bohn and B. Gupta. *Solar En. Mat.*, 24, 538-549, 1991.
- [33]. J. Blanco, S. Malato, M. Sanchez, A. Vidal, B. Sanchez. Perg. Press, Oxford, 2097-2102, 1991.
- [34]. A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, *Photocatalysis. BKC, Inc.*, 24-37, 1999.
- [35]. P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, Gaysse, C. *Today*, 63, 363-369 2000.
- [36]. J. Peral y D.F. Ollis, *J. Molec. Catal.*, 115, 347 (1997).
- [37]. J. Peral y D.F. Ollis, D.F. Ollis y H. Al Ekabi H. Editores, Elsevier, 1993.
- [38]. B. Sánchez, A.I. Cardona y M. Romero, *CYTED Subprog. V*, 73-79 (1998).
- [39]. B. Sánchez, A.I. Cardona y P. Avila, *V Congreso Nac. de M. A, P. Cong. y Exp. Madrid* (2000).
- [40]. "Destrucción fotocatalítica de especies precursoras y generadoras de malos olores en instalaciones de saneamiento de aguas residuales". Proyecto: PROFIT: FIT-140100-2001-158).
- [41]. "Desarrollo y evaluación de un sistema de tratamiento fotocatalítico para la desodorización del aire interior de edificios". Proyecto: CAM(08.7/0006.1 /2001)
- [42]. W.A. Jacoby, P.C. Maness, E.J. Wolfrum y D.M. Blake, *Environ. Sci. Technol.*, 32(17) 2650-2654, 1998.
- [43]. Eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en efluentes gaseosos mediante foto-oxidación avanzada (FOTOCOP). Proyecto: MCYT (PPQ2001-0692-C02-01).

**TPH: AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DESTE PARÂMETRO NO
ACOMPANHAMENTO DO PROGRESSO DE TECNOLOGIAS DE
DESCONTAMINAÇÃO, PRINCIPALMENTE DOS PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS.**

Profa. Roberta Lourenço Ziolli

Laboratório de Estudos Ambientais – LEA, Departamento de Química da PUC-Rio
R. Marquês de São Vicente, 225, Gávea - Rio de Janeiro, RJ. CEP 22453-900
Tel. (21) 3114-1824, FAX. (21) 3114-1637, E-mail: rzziolli@rdc.puc-rio.br

Um dos parâmetros analíticos freqüentemente utilizado para a avaliação das propostas de novas tecnologias (POA ou não) na remediação de ambientes atingidos por petróleo e seus derivados é o chamado TPH (“Total Petroleum Hydrocarbon”), que fornece informações sobre a concentração dos hidrocarbonetos presentes em determinada amostra.

Entretanto, TPH é uma designação inadequada já que assume como sendo do petróleo ou de seus derivados todos os hidrocarbonetos presentes na amostra, não os distinguindo dos biogênicos e nem dos oriundos de fontes antropogênicas.

Além disso, como não há um único método estabelecido para sua determinação, diversas metodologias são empregadas com diferentes solventes de extração, distintas etapas de cleanup e diferentes técnicas analíticas de detecção (as técnicas freqüentemente usadas incluem a cromatografia gasosa, infravermelho, imunoensaio e gravimetria). Assim, uma mesma amostra pode produzir resultados diferentes de TPH, havendo, por isso, controvérsias no seu uso e aplicação e não sendo possível estabelecer uma correlação entre os resultados obtidos entre os diferentes métodos analíticos.

A interpretação dos resultados depende da compreensão das potencialidades e das limitações de cada técnica. Se usados indiscriminadamente, os dados de TPH podem ser enganadores e podem conduzir a uma avaliação inadequada.

Diante de tantas variações, a resposta de TPH torna-se limitada para estimar o risco à saúde humana e do ambiente, uma vez que amostras com as mesmas concentrações de TPH podem representar composições muito diferentes e, conseqüentemente, com efeitos toxicológicos distintos.

Essa apresentação visa discutir o uso e aplicação deste parâmetro na avaliação do progresso de tecnologias de descontaminação, principalmente dos processos oxidativos avançados, uma vez que mesmo não fornecendo uma avaliação ambiental adequada, TPH é uma ferramenta muito utilizada por profissionais de diversas áreas.

CONTRIBUIÇÃO DA ECONOMIA À PROBLEMÁTICA AMBIENTAL: UM CASO DE VALORAÇÃO DA ÁGUA PELO MÉTODO DE REPOSIÇÃO

Bastiaan Philip Reydon¹

A palestra tem como objetivos apresentar algumas contribuições que a disciplina Economia do Meio Ambiente pode oferecer à interdisciplinar problemática ambiental. Para tanto será feita uma estimativa do valor econômico de águas a partir do seu custo de reposição.

O conceito básico aqui utilizado é que bens ambientais normalmente não tem mercados, por isso não tem preço, mas tem valor. Na Economia do Meio Ambiente definiu-se que qualquer bem apresenta três tipos de valores: de uso (quando utilizados), de opção (quando passíveis de utilização no futuro) e de existência (aqueles que nunca serão utilizados mas apresentam um valor). As várias técnicas de valoração procuram captar o valor do bem ambiental segundo suas características específicas.

O estudo empírico foi realizado tendo como base a bacia hidrográfica dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, na porção centro-leste do Estado de São Paulo. Os resultados obtidos mostram que o valor despendido nos investimentos em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) atingem o equivalente ao que hoje se gasta, na forma de despesas correntes, no tratamento de águas em Estações de Tratamento de Água (ETAs). Isto é possível pois a economia de recursos financeiros com o tratamento de água compensaria, em curto ou médio prazo, o investimento na construção de ETEs. Esta solução, ainda que operacionalmente simples, requer uma específica articulação institucional em que vários agentes de diferentes esferas (governos, ONG's, empresas privadas) atuem de forma combinada ao longo de toda bacia hidrográfica.

¹ Professor da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) – Instituto de Economia. Cidade Universitária Zeferino Vaz, Barão Geraldo. Campinas/SP. Telefone: (0xx19)3788-5716 – E-mail: basrey@eco.unicamp.br

CC - 09
O DANO AMBIENTAL E O SISTEMA DE MEDIÇÃO POR ANÁLISES QUÍMICAS
(ASPECTOS TÉCNICOS E JURÍDICOS)

André Torres

A problemática ambiental é tema que faz parte de nosso cotidiano. Constantemente a mídia noticia algum tipo de fato relacionado à agressão ao meio ambiente. A sociedade contemporânea, mais do que nunca, está alerta para este problema e vem exigindo o crescimento econômico em base sustentada, que tem como característica principal conciliar o desenvolvimento com a preservação ambiental.

A proteção ambiental é princípio da ordem econômica nos termos da Constituição Federal de 1988 (art. 170, VI). O legislador ambiental dedicou maior destaque à matéria com um Capítulo específico para a tutela ambiental (Capítulo VI – Do Meio Ambiente). No rastro da Carta Magna, vieram as legislações federais, estaduais e até municipais regulamentando o tema. Daremos destaque aqui a alguns diplomas específicos como a Lei 6.938/81 – Lei da Política Nacional do Meio Ambiente; Lei 7.347/85 – Lei da Ação Civil Pública; e a Lei 9.605/98 – Lei de Crimes Ambientais.

A Lei da Política Nacional do Meio Ambiente, institui o SISNAMA, baseado na ação integrada dos órgãos do governo e estabelece o importante princípio da responsabilidade civil objetiva na reparação de danos ambientais. Dá legitimidade ao Ministério Público para atuar na matéria ambiental. Este último, ganhou importância decisiva após a Constituição de 1988, como “fiscal da lei”, sendo denominado por alguns juristas como o “quarto poder” (fazendo-se uma alusão aos poderes constituídos : executivo, legislativo e judiciário).

A Lei da Ação Civil Pública é um instrumento processual específico para defesa do meio ambiente e de outros interesses difusos. As associações civis, de mãos dadas com o Ministério Público, ganharam força para provocar a atividade jurisdicional na matéria em questão. O autor da ação não precisa demonstrar culpa ou dolo (intenção) na conduta do réu, precisa apenas demonstrar nexo de causalidade entre o dano e a atividade envolvida. Destaque neste diploma é a possibilidade de estabelecer o “Ajustamento de Conduta” (art. 5º, § 6º). Este mecanismo tem sido utilizado com eficácia pelo Ministério Público para sistematizar a reparação de danos ambientais.

Por seu turno, a Lei de Crimes Ambientais dispõe sobre as sanções penais e administrativas. Tipifica crimes ecológicos (art. 54 – crime de poluição) e inovou com a responsabilização penal das pessoas jurídicas. O diploma valoriza a intervenção da administração pública no papel fiscalizador.

A nossa análise concentra-se na questão do dano ambiental. Para que se possa pleitear a reparação do dano, basta que o interessado demonstre o nexo causal (relação causa efeito) entre a conduta do agente e a lesão ao meio ambiente a ser protegido. Três, portanto, são os pressupostos para que a responsabilidade seja caracterizada : ação ou omissão do agente, evento danoso e a relação de causalidade.

Com base na Lei da Ação Civil Pública, o Ministério Público tem utilizado com frequência os chamados Termos de Ajustamento de Conduta (TAC). Trata-se de um acordo que tem valor como título executivo extrajudicial que impõe ao responsável, pela atividade potencialmente poluidora, obrigações para adequação

das condições que possam causar risco de poluição, bem como a reparação de danos ambientais já causados.

Como vimos anteriormente um dos pressupostos para que este instrumento tenha eficácia e consistência jurídica é a caracterização do dano ambiental. Em muitos casos a comprovação do dano ambiental é um grande problema em função da complexidade de algumas medições. Existe o risco de se atribuir uma contaminação a um local que de fato esteja incólume e vice-versa. O sistema de medição utilizado em boa parte da indústria de transformação é baseado em ensaios físico-químicos aqui denominados, genericamente, como análises químicas. Em geral são ensaios, testes e medidas indiretas que tem por objetivo determinar a presença ou ausência de uma determinada substância de interesse. Como são verdadeiros processos de medição, com várias etapas associadas, as análises químicas trazem em seu bojo, certo grau de incerteza que pode ser maior ou menor em função de uma série de fatores como recursos humanos, materiais, tecnologia, ambiente físico, capacitação, etc...

No contexto de um Termo de Ajustamento de Conduta, que conta com a participação de Promotores Públicos e seus peritos técnicos, bem como a presença do Órgão Ambiental fiscalizador, a caracterização do dano ambiental, traz imediatamente obrigações ao responsável pela atividade. As conseqüências envolvidas neste processo caracterização do dano *versus* responsabilidade e obrigação são de elevada gravidade. São impostas obrigações reparatórias sob o manto das sanções administrativas, cíveis e criminais.

Não há dúvidas de que danos ambientais devam ser reparados. O que deve ser objeto de preocupação e cuidado é como este dano foi caracterizado. As análises químicas têm sido utilizadas como ferramenta para caracterização. Decisões, e até sanções com significativas implicações econômicas e jurídicas, têm sido tomadas com base, em muitos casos, em um único dado analítico ou em resultados isolados sem consistência estatística. A sociedade tem o direito e deve exigir a reparação de danos ambientais causados por empreendedores (em muitos casos o poder público). A origem destes danos tem diversas causas que passam por condutas involuntárias, mas culposas, e até no limite extremo criminosas.

Um país como o Brasil, que tem sua economia em desenvolvimento e apresenta graves entraves sociais, não se pode dar ao luxo de conviver com a aplicação equivocada de recursos econômicos. A reparação do dano ambiental tem que ocorrer sob bases técnicas e jurídicas justas e consistentes. A análise química, com suas incertezas associadas, é uma ferramenta amplamente utilizada neste contexto. Os envolvidos nos processos de reparação de danos ambientais devem ser informados das limitações de algumas ferramentas disponíveis e devem ser treinados para, em muitos casos, avaliar uma medida de reparação contemplando-se uma série de fatores em conjunto e não somente com alguns dados analíticos isolados. A comunidade científica tem papel fundamental nesta questão, uma vez que é formadora de opinião e contribui sobremaneira para a instrução, capacitação das pessoas e na construção e consolidação do conhecimento.

**METAS DE REMEDIAÇÃO:
CRITÉRIOS GENÉRICOS vs. CRITÉRIOS BASEADOS EM RISCO**

Kolesnikovas, C.
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo - Rua do Lago, 562,
Cidade Universitária
55-11-3091-4226 – Pós-Graduando em nível de Doutorado
Hidroplan – Hidrogeologia e Planejamento Ambiental S/C Ltda. Filial SC -Rua
Deodoro 226/sala 1004 Florianópolis, SC, CEP 88010-020, 55-11-223-4782,
celso@hidroplan.com.br

A tomada de decisão sobre critérios de remediação de solo e água subterrânea contaminados foi, durante muito tempo, balizada por parâmetros determinísticos. (Dutch Reference Framework, 1994; Cetesb, 2000).

Esta abordagem, baseada em valores considerados 'universais', não considera variáveis locais, permitindo a inversão de capital de forma imprópria, em locais onde a remediação se fazia desnecessária ou mesmo estabelecendo valores-alvo para a remediação por vezes inatingíveis ou irrealis.

Por este motivo, novos enfoques de tomadas de decisão baseados em critérios de risco começaram a ser implantados de forma a apresentarem parâmetros de limpeza específicos para cada local, para cada tipo de contaminante, para concentrações específicas entre outros, permitindo uma tomada de decisão mais racional tanto em prazos de remediação quanto economicamente (ASTM, 1995).

Essa abordagem se mostrou bastante adequada quando a contaminação é caracterizada principalmente por compostos orgânicos, que apresentam valores de referência ou "background" extremamente baixos, na ordem de mg/kg para solos e µg/kg para águas subterrâneas. A abordagem de adoção da meta de remediação através do risco toxicológico mostra que essas metas podem variar em ordens de grandeza para o mesmo composto. Essa variação se dá pela avaliação das características de transporte e comportamento dos compostos, onde as características de solubilização e volatilização regem seu particionamento.

Esse aspecto ganha importância em função da degradação que misturas complexas de compostos orgânicos sofrem quando no meio ambiente, face à imediata alteração física química e biológica, formando sub-produtos remanescentes de diferentes propriedades danosas ao ser humano ou ecossistema, comparadas aos compostos originais.

FENTON AND TiO₂ LOADED MEMBRANES, COPOLYMERS AND FABRICS USEFUL IN THE TREATMENT AND RECYCLING OF WASTE WATERS

A. Bozzzi, T. Yuranova, S. Parra and J. Kiwi

Laboratory of Photonics and Interfaces, Laboratory of Molecular Chemistry and Biology, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL), Lausanne 1015, Switzerland

john.kiwi@epfl.ch

Introduction and State of the Art

The removal of organics with refractory character by catalytic membranes, copolymers, inorganic is important since supported catalysts avoid the problem of catalyst separation at the end of the treatment which is of economic importance. The latter step is expensive in terms of chemicals, labor cost and processing time. This problem is common to two types of waste waters containing refractory organic compounds:

(i) waste water abatement of effluents with 20-1000 TOC from: a) the textile industry b) paper industry c) jewelry cyanide residues and d) refractory wastewater from diverse industrial sources.

(ii) water recycling with initial TOC 5-20 TOC up to ultrapure water is needed for large volumes of water within short times before reuse a) pharmaceutical grade water with TOC < 500 ppb and b) waste water of the computer chip manufacturing containing ethers and alcohols, polymers and effluents from PC-boards washing with di-propylene glycol methyl-ether that have to be treated to a TOC content <1 ppb.

Toward this end our group has been involved during the last 10 years preparing supported catalysts for immobilized Fenton reactions and TiO₂ that meet the following requirements: a) should not leach the Fe-clusters during use over long times b) be resistant to oxidative radical attack and c) the Fe-clusters or the TiO₂ clusters should decompose with an efficient kinetics the H₂O₂ used as ecological oxidant

Our group has prepared stable supported catalytic materials efficient in the abatement of several organics like:

- a) Nafion membranes/Fe-ions
- b) Nafion/glass-fabrics/Fe
- c) Copolymers of polyethylene-maleic anhydride loaded with TiO₂
- d) Silica fabrics loaded with Fe-species. Applications to model compound and real waste waters

Results and Discussions

a) Degradation of Orange II on catalytic Fe/Nafion membranes.

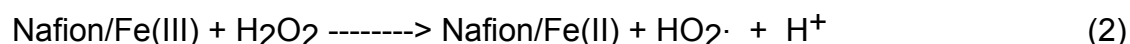
Photo-assisted degradation of non-biodegradable Orange II is shown to be catalyzed by Nafion cation-transfer membranes exchanged with Fe-ions in the presence of H₂O₂[1]. The Nafion membranes have sulfonic groups in their inside cavities and the Fe³⁺-ions ion-exchanged with the H⁺ of the sulfonic groups. The Nafion membranes in the oxidative media degrade Orange II (taken as a model pollutant) with a similar kinetics as found in the case of the homogeneous Fe³⁺/H₂O₂ photo-assisted processes. The immobilization of Fe³⁺-ions on

membranes avoids the drawbacks of the homogeneous treatment such as sludge formation of sludge and separation of the sludge at the end of the treatment. The activity of the membranes during the Orange II decomposition was tested for 1500 hours and remained fairly stable within this period. The size of the Fe-particles in the Nafion was investigated by transmission electron microscopy (TEM) and turned out to be 37 ± 4 Å in agreement with the dimensions of 40-60 Å reported by Gierke for Nafion cavities [2]. A simplified reaction mechanism for Orange II decomposition is suggested below in Figure 1 consistent with the experimental findings for solutions up to a pH value 4.8.

The recycling on the $\text{Fe}^{3+/2+}$ /Nafion membrane involve the reactions:



and probably not reaction (2) as the main pathway for Orange II degradation



since during Orange II degradation the solution pH was seen to increase from 2.8 to ~ 3.2. This corresponds to an increase by a factor of ~4 for the amount of OH^- radicals in the

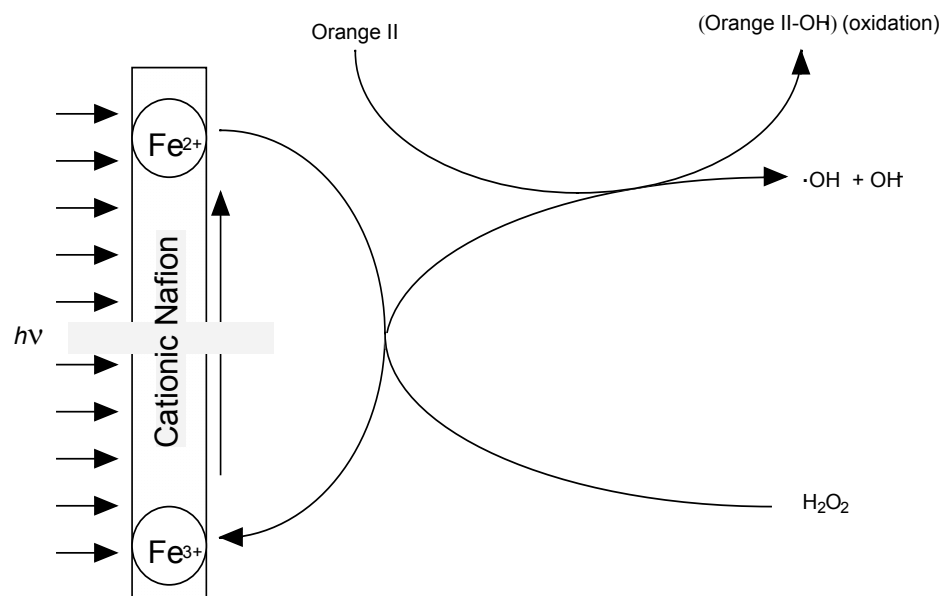


Figure 1. Degradation mechanism of Orange II on Nafion/Fe membranes under light.

In photo-reactors provided with a Fe/Nafion membrane the degradation up to bio-compatibility of Orange II proceeds at an acceptable kinetic rate [3].

b) Fe/Nafion/glass-fabrics as heterogeneous photocatalysts for Orange II abatement.

More recently [4], Fe-ions were exchanged on Nafion droplets that were later attached to glass-mats. The Nafion oligomer containing the Fe-ions achieved a suitable dispersion on the glass-mats and the degradation of the model azo-dye was possible up to pH 8 (see Figure 2). The accessibility of these sulfonic groups leads to an improved ion-exchange capacity at the interface between Nafion and the glass-mat [5] and the catalyst could be recycled without losing his efficiency

many times showing the stable catalysis taking place during the process under study.

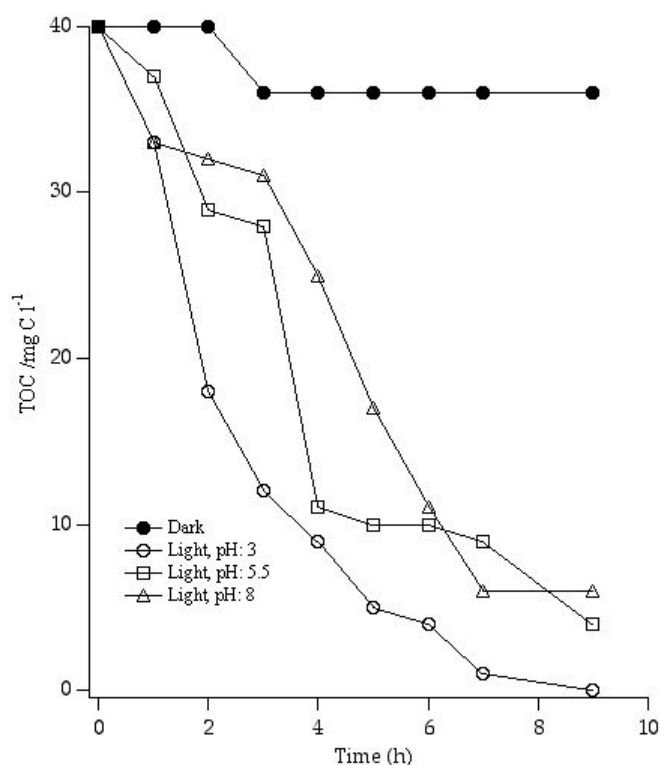
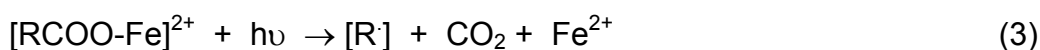


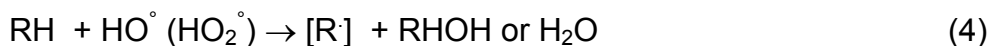
Figure 2. Mineralization of Orange II (0.20 mM) a) dark reaction (full circles) b) and under Suntest irradiation (open points) on Fe³⁺/Nafion/glass fabrics for 3 different initial pH-values in the presence of H₂O₂ (10 mM).

On Fe³⁺/Nafion/glass fabrics the decoloration was observed in the pH range 2.8-9.0 (Figure 2). But a pH drop during the degradation of Orange II was observed when starting at pH 8.0 with the Fe³⁺/Nafion/glass mats due to two factors: a) mineralization of Orange II produces HSO₄⁻ and predominantly NH₄⁺ acidifying the solution and b) intermediate Fe-complexes consisting of Fe-chelates are formed leading to carboxylic acids during the degradation of Orange II. Oxalic, formic and acetic and smaller concentrations of other acids are produced at late stages during the mineralization of Orange II. The pH of the solution at the end of the degradation corresponds to the pK_a of the short carboxylic acids already mentioned The degradation of Orange II involves the formation of Fe-organic complexes noted as



where the LMCT complex in eq(3) is the precursor step leading to the abatement of Orange II.

Eq(3) proceeds concomitantly with the radical reaction contributing to the organic compound degradation as shown below



The advantage of not having to adjust the initial pH to an acidic value as necessary in homogeneous Fenton processes is that the costly expense in acid treatment is avoided. But still for further biological treatment, an after process base addition up to pH ~ 6 is necessary to proceed with the cheaper second step bacterial treatment.

c) Modified block copolymer polyethylene-maleic anhydride thin films loaded with TiO₂

TiO₂ has been recently immobilized on low cost polyethylene® modified copolymers films containing maleic anhydride anchoring groups [6]. The Fussabond or Surlyn (commercial name) copolymer contains 1% maleic anhydride that is incorporated by fusing the single bond polyethylene film in the presence of the latter anhydride rendering an amorphous polycrystalline film.

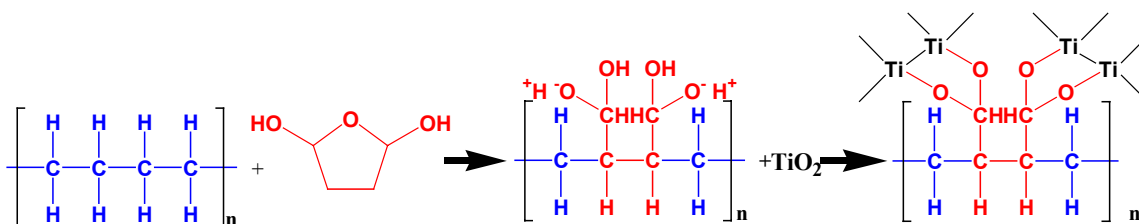


Figure 3. Preparation and structure block copolymer polyethylene-maleic anhydride thin films loaded with TiO₂

TiO₂ is fixed by electrostatic attraction of titania Ti⁴⁺-ions on the -COO⁻ groups of the block copolymer (30 □□) having the adequate density of anchoring groups by E.I. Dupont de Nemours. IR data provided evidence that the conjugated carboxylic groups of the maleic anhydride strongly interact with Ti⁴⁺. The structure of these bonding would involve a two Ti⁴⁺ binding to one carboxylic group (see Figure 3). The copolymer-TiO₂ was observed to be stable in acidic as well as basic media up to pH 9.

Degradation of chlorophenols by copolymer-TiO₂ under mercury light irradiation was observed at an initial pH 6. Under light irradiation the mineralization in the titania suspensions and the copolymer-TiO₂ films are seen to proceed at comparable rates. In the dark, no mineralization was observed and no H₂O₂ was used as electron acceptor since continuous purging with O₂ was sufficient to enhance the charge separation at the TiO₂ surface. The mineralization kinetics of 2,4-dichlorophenol on titania suspensions or with copolymer-TiO₂ is about the same. The copolymer had a loading of 1.5 mg TiO₂ on a polymer surface area 48 cm². The amount of titania in the suspension was 40 mg/40 ml which makes it ~27 higher than the titania bound on the copolymer surface. The poor performance observed in suspensions could be ascribed screening effect of the incoming light by the titania suspension. This is not the case for transparent copolymer-TiO₂.

d) Silica fabrics loaded with Fe-species. Applications to model compound and real waste waters.

The degradation of oxalates as a model organic compound was investigated on the silica structured fabrics prepared from glass mats to gain more insight into the mechanism of reaction in immobilized Fenton systems [7]. The molecular

mechanism of surface photochemistry of the oxalate degradation was explored to identify the mineralization products. The results shown by IR spectroscopy show the destruction of Fe-carboxylate(s) intermediate as a dominating step in photo-Kolbe type redox process preceding the final mineralization step of the oxalate under light irradiation. Fe-recycling was observed within the degradation time of the oxalate given evidence for the intervention of Fe on the structured silica fabric during oxalate degradation with a kinetics that is comparable to homogeneous photo-Fenton systems.

Pretreatment of waste waters of industrial origin was also carried out on these structured silica fabrics that have been exchanged and calcined in the presence of with Fe-ions. Evidence is presented that the treatment under light irradiation in the presence of added oxidant (H_2O_2) and the silica loaded fabric involve recycling of the Fe-ions back on the fabric surface. Attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATRIR) of intermediate products as carboxylic acids and carboxylates indicate very fast degradation on the EGF/Fe(0.4%) fabric without any significant concentration of detectable species in the fabric surface. The catalyst surface is shown by ATRIR not to be blocked during adsorption of any initial or intermediate product during waste water degradation. Degradation products like anilines, phenols and chlorocarbons were present in lower amounts when EGF/Fe(0.4%) fabric was used as the photocatalyst compared to Fenton reagent added in homogeneous solution under light irradiation. The intermediates were determined in each case by GC-MS. The ratio BOD_5/TOC after treatment was enhanced more favourably by the Fe-fabric than by homogeneous Fenton reagent pointing out to higher biodegradability attained by heterogeneous photocatalysis in spite of the fact that TOC reduction was more marked in homogeneous media Fenton mediated reactions

References

- [1] J. Fernandez, J. Bandara, A. Lopez, Ph. Buffat and J. Kiwi, *Langmuir*, 15 (1999) 185.
- [2] T. Gierke, G. Munn and F. Wilson. *J. Polym. Sci. Polym Phys.*, 19 (1981) 1687.
- [3] A. Lopez and J. Kiwi, *J. Eng. Ind. Chem. Res.*, 40 (2001) 1852.
- [4] M. Dhananjeyan, J. Kiwi. P. Albers, O. Enea, *Helv. Chim. Acta*, 84 (2001) 3433.
- [5] A. Harmer, E. Farneth, Q. Sun. *J. Amer. Chem. Soc.*, 118 (1996) 7708.
- [6] M. Dhananjeyan, E. Mielczarski, K. Thampi, Ph. Buffat, M. Bensimon, A. Kulik, J. Mielczarski and J. Kiwi. *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 12046.
- [7] A. Bozzi, T. Yuranova, J. Mielczarski, A. Lopez and J. Kiwi, *Chem. Comm.*, (2002) 2202.

Acknowledgment. This work was partly supported by KTI/CTI TOP NANO 21 Project N° 6116.4 TNS (Bern, Switzerland)

CC -12
DEPOSITOS DE MATERIALES
FOTOCATALITICOS

J. Rodríguez ^{a,b}, W. Estrada ^{a,b}, G. Comina ^a, C. Luyo, M.A. Quintana ^a y E. Ricra ^a
^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av.
Tupac Amaru 210, Lima, Perú

^b Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

Los materiales soportados de óxidos de metales de transición son tema de gran atención en la comunidad científica debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas así como por su bajo consumo de material, como ejemplo, podemos citar: materiales fotocatalizadores, celdas fotovoltaicas sensibilizadas, sensores de gas, etc.

Utilizar fotocatalizadores en polvo implica necesariamente la incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación de aguas, una alternativa a ello es depositarlo en forma de película delgada sobre un sustrato fijo. Sin embargo, surgen problemas adicionales como por ejemplo la reducción del área superficial expuesta a la solución en comparación con las suspensiones [1]. Por otro lado, problemas de adherencia y de envenenamiento del fotocatalizador son también comunes. Adicionalmente, se debe realizar una adecuada selección del sustrato para que su interacción con el fotocatalizador sea, sino benéfica, por lo menos inerte.

Los depósitos de películas delgadas se pueden dividir en dos grandes grupos:

Fotocatalizadores dispersos en el volumen del soporte, compuestos por materiales cerámicos que contienen al fotocatalizador. En este caso, buenos resultados en aplicaciones fotocatalíticas han sido obtenidos con monolitos preparados sobre la base del TiO_2 y la sepiolita, un conocido silicato [2].

Fotocatalizadores soportados (películas), en este caso se utiliza como sustratos vidrio, vidrio recubierto con ITO o con $\text{SnO}_2:\text{F}$, metales, cerámicos, plásticos, etc. Sobre los que se deposita el fotocatalizador. Los métodos de depósito se pueden dividir en dos grandes grupos:

Métodos de depósito que utilizan suspensiones en fase líquida. Son las suspensiones preparadas por el método sol-gel y suspensiones del TiO_2 prefabricado (Degussa, Aldrich, Merck, Fisher, Fluka, Hombikat). Los depósitos realizados con nanopartículas de semiconductores de ancha banda han dado los mejores resultados aunque su adherencia no es tan buena. Se ha llegado a depositar películas basadas en nanopartículas de TiO_2 con incrementos en áreas superficiales de ~300 veces en películas de 3 μm [3] y un factor de rugosidad de hasta 1100 para el caso de películas de entre 7 y 12 μm de espesor [4]. Los métodos usuales de fijación son el dip-coating, spin-coating, y el sprade-coating. En todos ellos, es necesario un tratamiento térmico a ~500 °C para evaporar el solvente que contiene al fotocatalizador. Asimismo, la adición de polietilenglicol a la solución evita aglomerados e incrementan la porosidad en las películas.

Métodos de depósito que utilizan fase vapor para el transporte del material a depositar. Se pueden citar: evaporación, depósito químico de vapor (CVD), rociado pirolítico, bombardeo (“sputtering”).

En general, los depósitos se realizan evaporando un blanco metálico del metal a oxidar en una atmósfera reducida de oxígeno o evaporando directamente los semiconductores, para lo cual se necesitan evaporadores de alta energía como por ejemplo láseres pulsantes de CO, haces de electrones, etc. El control

estequiométrico en estos métodos es reducido, por lo cual no son muy recomendables.

En depósitos químicos de vapor CVD, los constituyentes en fase vapor reaccionan para formar una película sólida en la superficie del sustrato, el cual se encuentra a una temperatura elevada. El proceso se caracteriza por difusión, adsorción y reacción química de los reactantes en la superficie, seguidos por desorción y difusión de los productos de la superficie. Esta técnica puede llevarse a cabo a presión atmosférica o en vacío. El depósito por rociado pirolítico, una variante del CVD, se realiza a presión atmosférica. En este caso el pulverizador pirolítico mostrado en la Fig. 1 recibe por un ramal una presión de aire de ~ 30 lb/pulg². y por el otro, una solución coloidal del semiconductor o del precursor a depositar. La interacción del flujo de gas con la solución dará lugar por efecto Venturi a que se forme una nube la cual asciende y al llegar al sustrato, que se encuentra a una temperatura elevada, evaporará su solvente formando así la película. Con el objetivo de asegurar la homogeneidad de la película, la tobera por donde sale la nube de gas se mueve paralelamente al sustrato [5,6].

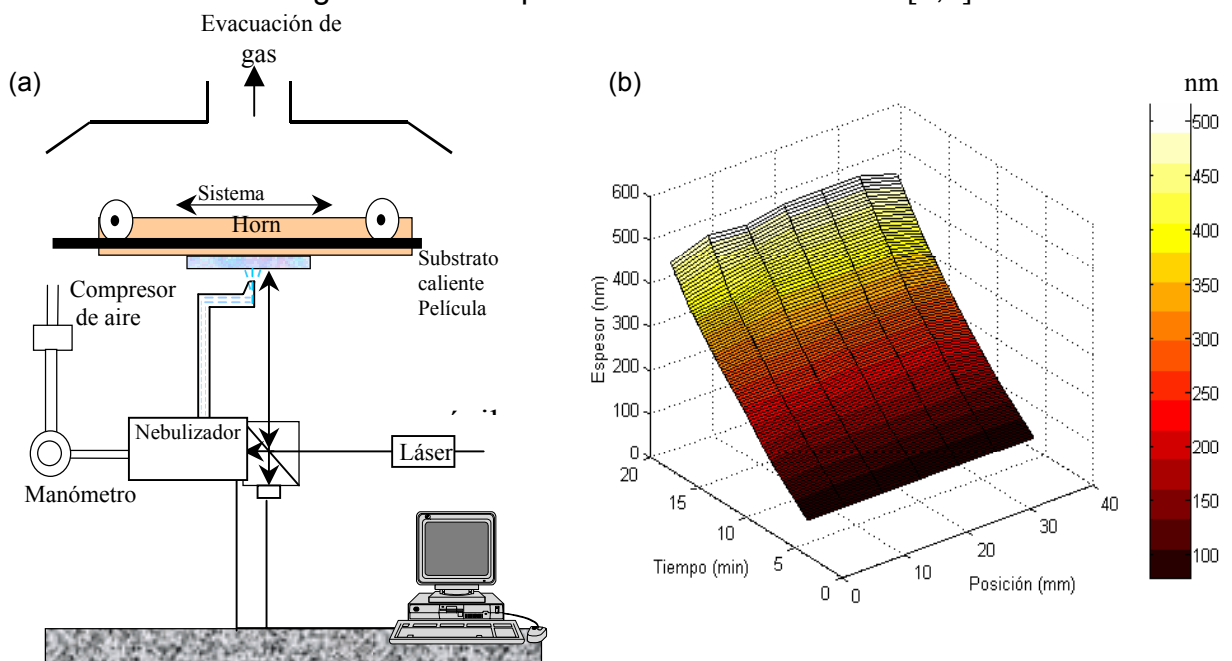


Figura 1. Sistema de depósito por rociado pirolítico, con sistema de medida in situ del espesor. Grafica del espesor en un perfil de la película de ZnO obtenida durante el depósito [6]

Los materiales depositados por esta técnica son muy sensibles a las condiciones de depósito. Así, en la Fig. 2 se presentan fotografías SEM de muestras de ZnO depositadas a partir de soluciones de acetato de zinc a diferentes razones de solventes etanol / agua, se observa que los mejores valores de degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo se obtienen a una relación etanol/agua de 0.04:1.

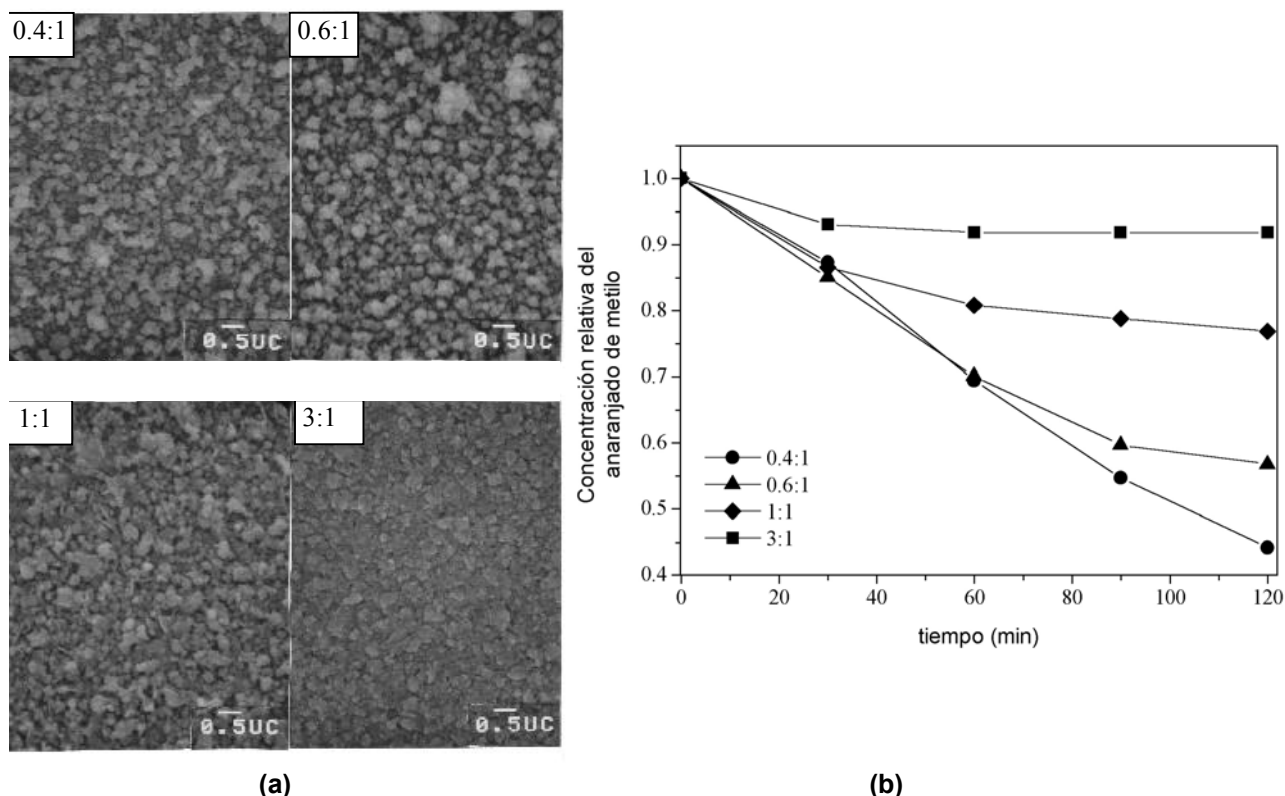


Figura 2. (a) Fotografías SEM de muestras de ZnO depositadas a las razones mostradas de etanol/agua. (b) Gráfica de Concentración relativa vs. Tiempo durante de irradiación UV en la degradación fotoelectrocatalítica de anaranjado de metilo 0.35mM con las películas de óxido de cinc preparadas con soluciones de concentraciones mostradas de etanol/agua, las muestras fueron sometidas a 0.7 V de potencial bias.

En depósitos por Sputtering, una cámara sometida a presiones menores a 10^{-5} Torr contiene dos electrodos. En el cátodo el material a depositarse y mantenido durante el depósito a un potencial negativo de algunos kV, mientras que de cara a él se encuentra el sustrato, que puede ser conectado eléctricamente a “tierra” dejado flotante o a un potencial determinado y calentado o enfriado según sea el caso. En estas circunstancias, se introduce un gas noble a la cámara, usualmente argón a unos mTorr de presión. Por efectos del alto potencial aplicado los átomos del blanco al llegar al sustrato formarán la película, mientras que los electrones ionizarán el argón hasta el punto que se obtenga una descarga plasmática auto sostenida. Usualmente se confinan magnéticamente los electrones en regiones cercanas al blanco, o se usan gases reactivos, como por ejemplo el oxígeno, para oxidar los átomos de un blanco metálico que se dirigen hacia el sustrato.

La Fig. 2(a) muestra una figura esquemática de un sistema de depósito por “Sputtering”, mientras que la Fig. 2(b) muestra la imagen transversal TEM de una película arborescente, su característica principal es una estructura paralela extendiéndose sobre la longitud total de la sección transversal de la película. Una gran superficie interna se pone así de manifiesto, con un factor de rugosidad, obtenido por voltametría cíclica, de 1200 en películas de 8 μm . Comparaciones realizadas por espectroscopia de masas con iones secundarios (SIMS) en películas fabricadas a partir de nanopartículas, mostraron que en películas de similar espesor las fabricadas por Sputtering muestran ligeramente una menor área superficial [7], aunque mejor adherencia. El efecto beneficioso del potencial [8] en el incremento de la degradación, se puede observar en la Fig 2(c) con la

degradación fotoelectrocatalítica de 4-clorofenol bajo la acción de una película de TiO_2 fabricada por "sputtering" [9].

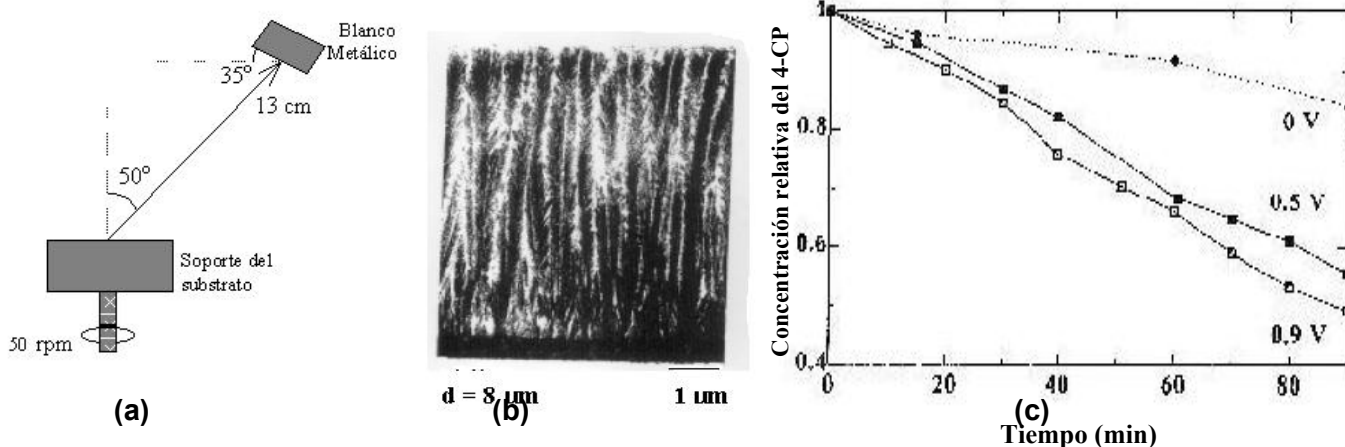


Figura 2. (a) Geometría para un sistema de depósito por bombardeo "sputtering" DC. (b) Micrografías por TEM de la sección transversal a través de una película arborescente de óxido de titanio [10]. (c) Degradación fotoelectrocatalítica de 4-CP con TiO_2 depositado por sputtering. las muestras fueron sometidas a 0.7 V de potencial bias.

Aplicaciones fotocatalíticas con películas fabricadas utilizando rociado pirolítico se pueden hallar en [11-13], por PECVD en [14,15], una comparación entre rociado pirolítico con algunos métodos químicos en [16] y por Sputtering se puede hallar en [9,17].

Bibliografía.

- [1] Materiales para Fotocatalisis y Electrofoto-catalisis, R. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jimenez, in Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Cytel Edited by M. A. Blesa, Mar del Plata, Argentina, <http://www.cnea.gov.ar/cytel/default.htm>, 2001.
- [2] B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila, A Bahamonde, Catal.Today, 54 (1999) 369
- [3] M. Gratzel, Renewable Energy, 5 (1994) 118.
- [4] A. Kay and M. Gratzel, J. Phys. Chem. 97 (1993) 6272.
- [5] B. Mullin, Low cost, non-vacuum techniques for the preparation of thin/thick films for photovoltaic applications, Prage, 1989, 171.
- [6] G. Comina, J. Rodríguez y W Estrada, en manuscrito.
- [7] M. M. Gomez, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, C. G. Granqvist, Solar Energy Mat. Sol. Cells 64 (2000) 385
- [8] Fotocatálisis Asistida por Potencial, S: A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb y J. Rodríguez, in Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea Cytel, Edited by M. A. Blesa, Mar del Plata, Argentina, <http://www.cnea.gov.ar/cytel/default.htm>, 2001

- [9] J. Rodríguez, M. Gómez, S.-E. Lindquist, C.G. Granqvist. *Thin Solid Films*, 360 (2000) 250.
- [10] J. Rodríguez, M. Gómez, J. Lu, E. Olsson and C.G. Granqvist, *Advanced Materials*, 12 (2000) 341
- [11] A. Akihico, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L191
- [12] J. A. Birne and B. R. Egdins, *J. Electroanal Chem.* 457 (1998) 61
- [13] M. Miki-Yoshida*, V. Collins-Martínez, P. Amezaga-Madrid, A. Aguilar-Elguezabal, *Thin Solid Films* 419 (2002) 60–64
- [14] Y. A. Kao, X. T. Zhang, L.Q. Chong, D. Y. Wang, T. F. Xie, Y. Huang, Z. F. Cui, W. G. Shi, X. J. Liu, Z. Y. Wu, Y. B. Bai, T. J. Li. And Y. Wu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 497 (1998) 79.
- [15] M. Takashi, T. Matsuyama and H. Yamamoto, *World Congr. Part Technol 3 UK*, Institution of Chemical Engineers (1998) 1684.
- [16] R. I. Bickley, L. T. Hogg, T. Gonzalez-Carreño, and L. Palmisano. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91, Preparation of Catalysts VI: 589-96.
- [17] D. Dimitriu, A. R. Bally, C. Ballif, V. I. Parvulescu, P.E. Schmid, R. Sanjines and F. Levy *Stud. Surf. Sci. Catal.* 118, Preparation of Catalysts VII (1998) 485.

CC - 13
**EL PROYECTO OEA: TECNOLOGÍAS ECONÓMICAS PARA LA
DESINFECCIÓN Y DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS EN ZONAS RURALES
DE AMÉRICA LATINA**

Marta I. Litter (Investigadora)
Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional
de Energía Atómica, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina
litter@cnea.gov.ar

En el año 2001, un grupo de expertos en tratamiento de efluentes por Tecnologías Avanzadas de Oxidación, que formábamos parte de una Red Iberoamericana de Intercambio Científico (CYTED VIII-G), presentamos un proyecto a la Organización de Estados Americanos para el desarrollo y aplicación de tecnologías de bajo costo para proveer agua potable en localidades con escasos recursos hídricos y económicos. Se ofrecían procedimientos adecuados de desinfección y descontaminación que fueran socio-culturalmente aceptables por las comunidades rurales. Para ello, se evaluaba la utilización de tres tecnologías ya empleadas en forma independiente: el DSAUI (Desinfección Solar en Unidades Individuales), el RAOS (Remoción de Arsénico por Oxidación Solar) y la FH (Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2). Proponíamos relevar algunas localidades de las distintas subregiones latinoamericanas y la posterior validación de las tecnologías para evaluar su aplicación en las zonas, así como la realización de campañas de difusión y de esclarecimiento de la población. Afortunadamente, el proyecto fue aprobado y comenzamos a trabajar en marzo de 2002 por un lapso de cuatro años.

El contenido de esta presentación pretende reflejar la motivación de la propuesta, los beneficios que puede traer a la región, y mencionar las acciones ya emprendidas y ejecutadas, tales como el relevamiento de las subregiones y la validación de las tecnologías. También comentaremos las actividades de difusión, aumento del conocimiento y formación de recursos humanos que el proyecto contempla, así como las futuras acciones para impulsar su aplicación, con el objetivo de diseminarlas también a otras zonas de América Latina.

El porqué del proyecto: uno de los problemas cruciales por los que atraviesa la región latinoamericana e incide gravemente en la calidad de vida de extensas porciones de la población es el asociado con la gestión racional del agua. Alrededor del 30% de la población de varios países vive en regiones de menos de 2500 habitantes, con un grado de pobreza extrema que llega a niveles alarmantes y en creciente aumento, y sin acceso a agua segura. La situación se agrava en regiones agrícola-ganaderas, donde se usan plaguicidas y fertilizantes químicos de relativa toxicidad. Otro aspecto dramático es la presencia de arsénico en aguas subterráneas y cursos: en Argentina, Chile y México, entre otros países, se han detectado altísimos niveles de este peligroso contaminante. El problema se acentúa por la falta de técnicas bien establecidas para la potabilización. La incidencia de la diarrea infantil y de enfermedades endémicas fatales (hepatitis, fiebre tifoidea o cólera) es muy alta. Para los habitantes por debajo de la línea de pobreza, el tradicional método de hervir el agua puede no ser una solución adecuada por la posibilidad de ocurrencia de incendios y la escasez de energía. Este método tampoco elimina contaminantes como el arsénico, metales pesados o compuestos orgánicos recalcitrantes. La eliminación de contaminantes en aguas mediante metodologías tradicionales es extraordinariamente cara, por lo que se hace imprescindible el desarrollo de tecnologías simples, eficientes y de bajo costo

para la eliminación in situ de estas sustancias. No se pretende con esto solucionar el problema del agua – que sería misión de los gobiernos de la región – sino paliar la situación para evitar el agravamiento de la degradación de la calidad de vida.

Objetivos del proyecto:

- Desarrollo, puesta a punto y aplicación de las tecnologías (DSAUI, RAOS y FH).
- Disseminación de los métodos y educación de la población.
- Establecimiento de una red regional de laboratorios con facilidades demostrativas en fotocatalisis heterogénea.
- Capacitación de recursos humanos en nuevas tecnologías para tratamientos de aguas y en materiales para su utilización.
- Estudio de factibilidad de estos nuevos procedimientos para tratamiento de efluentes industriales, y establecimiento de contactos con el sector productivo, ONGs y organismos gubernamentales para aplicaciones más sofisticadas.
- Aumento del conocimiento científico y tecnológico, formación de recursos humanos e intercambio de información entre los países participantes y en la región.

Qué países participan:

- Argentina: Comisión Nacional de Energía Atómica (M.A. Blesa y M.I. Litter)
- Brasil: Universidad de Campinas (W. Jardim)
- Chile: Universidad de Concepción (H. Mansilla)
- México: Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México (A. Jiménez) e Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (M.Sc. T. Leal).
- Perú: Universidad de Ingeniería (J. Rodríguez)
- Trinidad & Tobago: University of West Indies (R. Saunders)

Qué tecnologías se proponen:

La tecnología DSAUI trata la contaminación microbiológica y se basa en la exposición al sol por algunas horas de botellas de plástico con agua contaminada. Los rayos solares actúan por combinación de la radiación UV-A y la infrarroja, que eleva la temperatura del agua a unos 50-55°C. De este modo, pueden destruirse bacterias y virus (incluyendo al *Vibrio cholerae*). El método cumple con excelentes criterios económicos y de factibilidad: las botellas de plástico son un residuo de consumo habitual, y se encuentran fácilmente en las regiones; pueden usarse no sólo para el tratamiento sino para el transporte y consumo final, lo cual evita el riesgo de recontaminación por transvases.

La FH emplea como insumo básico el dióxido de titanio, una sustancia barata y no tóxica. Las partículas de TiO₂ absorben la componente UV del sol, y generan centros oxidantes altamente reactivos que, además de destruir los contaminantes químicos, orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, metales tóxicos), promueven también la eliminación de agentes patógenos como bacterias y virus. La inmovilización del fotocatalizador sobre esferitas de sílice u otro material permite su fácil separación luego del tratamiento, y permitiría mejorar el método DSAUI para usarlo no solamente como desinfectante sino también como descontaminante. El mismo método, empleando un fotorreactor ya desarrollado, podría tratar también volúmenes mayores de aguas domésticas y efluentes de procesos industriales.

Como es bien conocido, el arsénico es altamente tóxico y responsable del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que culmina en lesiones de la piel y cáncer. El arsénico puede abatirse con el método RAOS, que agrega citrato (como jugo de limón) al agua de las botellas plásticas (que generalmente

contienen sales de hierro), y la exposición al sol conduce a la formación de un precipitado de hidróxido de hierro que flocula y puede filtrarse fácilmente. También puede utilizarse para el tratamiento del arsénico la fotocatalisis con TiO_2 .

Las tecnologías propuestas pueden utilizarse solas o en combinación, y no requieren equipamiento o desarrollos tecnológicos sofisticados o caros, ni altos costos de energía. Sólo necesitan la acción permanente del sol. Los métodos DSAUI y RAOS fueron desarrollados inicialmente por el grupo suizo del EAWAG como SODIS y SORAS, respectivamente. La combinación con FH es propia de este proyecto.

Qué actividades se han realizado:

1) Relevamiento de comunidades rurales para la aplicación de las tecnologías: del relevamiento surgieron las zonas sobre las cuales se está trabajando, en base a características geográficas, demográficas y nivel de contaminación de sus aguas, de acuerdo al siguiente listado:

Argentina: Los Pereyra (Provincia de Tucumán, NOA), aguas con alto contenido de arsénico, alta incidencia de HACRE y contaminación biológica.

Brasil: región de Paulinia, próxima a la Universidad de Campinas, cursada por el río Atibaia, principal fuente de agua de la región, con alta carga de residuos domésticos y contaminación biológica. También se ha relevado la zona del nordeste (Paraíba).

Chile: comuna rural de Camarones (Arica, región norte) con alta incidencia de arsenicismo, poblados dispersos y aislados no conectados a red de agua potable, y con condiciones socioeconómicas altamente desfavorables. Los valores de la concentración de arsénico están muy por arriba de los permitidos.

México: Sierra de Huautla, estado de Morelos (región central), con contenidos de arsénico por arriba de los límites permitidos y alta concentración de microorganismos (*Vibrio cholerae* y distintos virus), así como carencia de infraestructura para potabilización.

Perú: se han relevado dos zonas, una de pozos artesianos en Tambo Pariachi, Huaycán, cercana a Lima, sin sistema público de agua potable. El agua se usa para consumo humano y presenta alta concentración de coliformes totales y fecales. Por otra parte, aguas de la zona de Huaraz (región norcentral de Perú, 400 km de Lima, sin infraestructura sanitaria) poseen una carga microbiana considerable que sobrepasa las normas peruanas.

Trinidad & Tobago: fueron relevadas las localidades de Mayaro, Manzanilla y Guayaguayare. Si bien el agua de red es potable, se encontró contaminación fecal en el agua de lluvia que suele recogerse y guardarse en toneles de plástico no cubiertos para uso doméstico.

2) Manual de tecnologías DSAUI, RAOS y FH: se editarán tres manuales dirigidos a técnicos con el objetivo de explicar las tecnologías y adecuar su utilización a distintas regiones. La actividad comprende:

a) Validación de las tecnologías: hasta el momento, se han realizado ensayos de las tecnologías DSAUI y RAOS en aguas tomadas en cada una de las zonas relevadas. Se encontró que la tecnología DSAUI resulta aplicable en todos los casos, pero por supuesto sólo elimina contaminación microbiana. La tecnología RAOS es aplicable siempre y cuando las aguas contengan hierro en cantidad suficiente. En caso contrario, es necesario incorporarlo externamente, y se está estudiando la forma más conveniente para ello.

b) Fabricación del fotocatalizador soportado para FH: para inmovilizar el catalizador a ser empleado en las botellas plásticas, se intenta el recubrimiento de

esferitas, anillos o cilindros de vidrio, sílice o cerámica por impregnación directa de TiO_2 o por el método sol-gel.

En estas actividades se calcula que han participado y se han capacitado alrededor de 15 profesionales y estudiantes.

Otras actividades:

- En setiembre de 2002 se realizó una Escuela de Tecnologías Avanzadas de Oxidación (Concepción) Chile, donde se entregaron 52 diplomas de asistencia a estudiantes de Argentina, Brasil, Chile, Colombia y Trinidad & Tobago.
- Se calcula que se realizarán entre 10 y 15 trabajos de grado, maestrías y tesis doctorales en temas relacionados con el proyecto.
- Actividades de difusión realizadas en tres aspectos:
 - A) En ambientes académicos, a través de artículos, comunicaciones a reuniones científicas, conferencias y cursos.
 - B) En niveles de difusión más amplios a través de medios de comunicación. Se han publicado notas en periódicos de América Latina y España, y se ha participado en entrevistas radiales y televisivas. Se ha abierto una página web (<http://www.cnea.gov.ar/ambiental/agua-pura/>) que cuenta con indicadores actualizados, documentos relacionados e información de actividades del proyecto.
 - C) Contactos con grupos de la misma especialidad o diferentes para inducir su participación en el proyecto y la difusión o aplicación del mismo. En este sentido, se ha contactado a médicos, cooperativas y funcionarios.

¿Cuáles son las futuras actividades?

- Elección y eventual mejoramiento del tipo de plástico de las botellas.
- Articulación de las tres tecnologías entre sí.
- Aplicación de la tecnología apropiada en las comunidades elegidas. Incluye ensayos de campo de tratamiento de aguas, coordinando las acciones con las autoridades locales de aplicación.
- Realización de campañas de esclarecimiento de la población sobre los tratamientos a aplicar, con edición de folletos de información sobre el uso de las tecnologías, para que puedan ser utilizadas por las comunidades. Los folletos se distribuirán en entidades públicas, escuelas, bibliotecas, ONGs y empresas privadas de cada país.
- Establecimiento de una red de intercambio de información sobre uso y resultados de la aplicación de las tecnologías DSAUI, RAOS y FH. Incluye:
 - Comunicar los resultados a organizaciones de la región (RECYT, Ministerios o Secretarías de Ciencia y Tecnología, etc.) y a la comunidad científica en general.
 - Diseminar la información a través de la página web y otros medios.
 - Realización de un “Encuentro sobre uso y resultados de la aplicación de las tecnologías DSAUI, RAOS y FH en zonas rurales de países de América Latina”, con participación de industriales, tecnólogos, funcionarios gubernamentales y ONGs.
- Realización de una Escuela de Materiales Nanoparticulados (2004).
- Integración de una red regional de laboratorios de referencia con facilidades fotocatalíticas demostrativas.
- Realización de un estudio de factibilidad para explorar aplicaciones más sofisticadas, tales como el tratamiento de efluentes industriales especiales con la tecnología FH.

TRABALHOS APRESENTADOS

POA – 01
APLICACIÓN DE UNA TECNOLOGÍA DE BAJO COSTO PARA DESINFECCIÓN
DE AGUAS (DSUAI)

Marta I. Litter (Investigadora)
María Laura Gagliano (Becaria estudiante)
Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional
de Energía Atómica, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina
litter@cnea.gov.ar

La tecnología DSUAI (Desinfección Solar de Aguas en Unidades Individuales) fue aplicada a aguas provenientes de diferentes regiones de Argentina: Los Pereyra (Tucumán), Río de La Plata (Provincia de Buenos Aires), Lagos de Palermo (Ciudad de Buenos Aires). Se midió el contenido microbiológico de las aguas antes y después del tratamiento, con el objetivo de evaluar su uso como agua potable. Se estimó el efecto de distintas variables tales como intensidad de luz, temperatura y tipo de envases plásticos.

En los experimentos se utilizaron botellas de PET (lisas, totalmente transparentes o pintadas en su mitad de negro) y un concentrador solar fabricado en forma casera con madera y papel de aluminio. Se realizaron experimentos exponiendo a la luz solar botellas conteniendo el agua muestreada y ubicadas en el concentrador durante 5-6 horas (usualmente desde las 10:00 a.m. hasta las 15:00 o 16:00 p.m.). Se usaron como control botellas mantenidas en la oscuridad a temperatura ambiente. Se tomaron muestras cada hora, las que se analizaron microbiológicamente, correlacionando dichos datos con la radiación UV-A y la temperatura. Los métodos de evaluación microbiológica utilizados fueron el recuento de bacterias totales por siembra y cultivo en agar nutritivo, el contenido de coliformes totales y fecales según la técnica de tubos múltiples y el recuento de *Pseudomonas* por siembra en agar Cetrimida.

Los resultados reflejaron importantes reducciones en la cantidad de bacterias totales y de coliformes, dependiendo de la concentración inicial de microorganismos presentes, de la intensidad de radiación solar a la que fue expuesta la muestra y de la temperatura alcanzada. En algunos experimentos, se ha logrado llegar a un recuento de 0 UFC/ml de agua. También se observó que las botellas pintadas la mitad inferior de negro alcanzan mayor temperatura en días soleados, lo cual es una ventaja importante frente a las botellas no pintadas, dado que temperaturas mayores a 50 °C en conjunción con la radiación UV-A contribuyen a incrementar la eliminación de microorganismos. Esto sería importante en días frescos. Por otra parte, se comprobó que los microorganismos recrecen varios días después del tratamiento, aunque en menor cantidad que en la muestra original. Aunque se logra disminuir la cantidad de bacterias en un número importante con relación al valor original, se aconseja el consumo del agua tratada lo antes posible.

Se concluye que esta tecnología económica puede aplicarse con éxito en las aguas de todas las zonas estudiadas.

POA – 02
DEGRADACIÓN DE 4-CLOROFENOL MEDIADA POR FE(III)-NTA EN
SISTEMAS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

Otman Abida¹ (Becario estudiante), Carina Emilio² (Becario estudiante)
Natalia Quici² (Becario estudiante), Raquel Gettar² (Investigadora)
Marta Litter² (Investigadora), Gilles Mailhot¹ (Investigador)
Michèle Bolte¹ (Investigadora)

¹ Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505 CNRS –
Université Blaise Pascal, 63177 AUBIERE Cedex, France

² Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional
de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650 Buenos Aires, Argentina

Los complejos de hierro(III) de ácidos oligocarboxílicos como el oxálico, nitrilotriacético (NTA) o etilendiaminotetraacético (EDTA) promueven la degradación de materia orgánica a través eficientes procesos fotoquímicos homogéneos y heterogéneos. Por ello, además de ser útiles para explicar procesos fotoquímicos que ocurren en aguas naturales, estos sistemas podrían ser empleados para el tratamiento de efluentes, ya que promueven la transformación oxidativa de contaminantes, con el único requerimiento de sales de hierro (III) y radiación luminosa. Dado que no es necesario el agregado de agua oxigenada, serían métodos extremadamente económicos.

En este trabajo, la degradación de 4-clorofenol (4-CP), fotoinducida por hierro(III) en presencia de NTA ha sido estudiada en: i) un sistema homogéneo donde el complejo Fe(III)NTA actúa como fotoinductor, ii) un sistema heterogéneo con TiO₂ como fotocatalizador. El NTA es un fuerte agente complejante frecuentemente hallado en aguas naturales y contaminadas. El 4-CP ha sido elegido como contaminante modelo ya que es un componente habitual de aguas residuales debido a su uso en gran escala en síntesis químicas industriales.

Sistema homogéneo: los rendimientos cuánticos tanto de desaparición de 4-CP (0,1-0,2 mM) como de formación de Fe(II) en el sistema homogéneo con Fe(III)NTA (0,3-0,9 mM, pH = 4,0) siguen una tendencia similar, disminuyendo con la longitud de onda de la irradiación.

En ausencia de NTA (%FeOH²⁺ = 75%), los rendimientos cuánticos iniciales de formación de Fe(II) y de desaparición de 4-CP son menores en aproximadamente un orden de magnitud para Fe(II) y divididos por cuatro para 4-CP. La velocidad de desaparición de 4-CP aumenta con la concentración creciente de FeNTA, y la reacción sigue teniendo lugar aún después de la desaparición de FeNTA. Sin embargo, la degradación completa del 4-CP requiere la presencia de oxígeno, ya que en su ausencia la reacción se detiene.

Sistema heterogéneo: similarmente al sistema homogéneo, la velocidad de degradación fotocatalítica de 4-CP (2 mM) en presencia de TiO₂ (0,1 y 1,0 g/L) aumenta en presencia de Fe(III)NTA (2 y 1 mM); la mayor velocidad se obtiene con concentraciones equimolares de los reactivos. En ausencia de NTA, el sistema Fe(III)/UV/TiO₂ es menos eficiente, indicando una fotoinducción real del agente complejante. El comportamiento es más importante a mayores concentraciones de TiO₂.

POA – 03
OXIDAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM LAMA ÁGUA/PIRITA POR MEIO DE
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Regina de F P M Moreira (PQ)¹ Vinícius Pontes de Mendonça (IC)¹, Leonardo Casaril (IC)¹, Vivian Stumpf Madeira (EP)

(1) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos,
Universidade Federal de Santa Catarina

regina@enq.ufsc.br

(2) - Carbonífera Criciúma S.A

vivian@carbocri.com.br

Sais de ferro II são tradicionalmente utilizados como catalisadores Fenton e fornecem geração quase estequiométrica de radicais hidroxil, pela decomposição do peróxido de hidrogênio. Entretanto, minerais que contêm ferro têm também sido utilizados recentemente como catalisadores no processo Fenton modificado, com a adição de peróxido de hidrogênio mais concentrado. Goetita é a forma mais comum de óxido mineral encontrada nos solos e sua alta atividade catalítica foi recentemente reportada na literatura, sendo utilizada em reatores empacotados no tratamento de solos contaminados e águas subterrâneas. Pirita foi recentemente utilizada na degradação de 2,4,6-trinitrotolueno em solução aquosa e os resultados mostraram que o sistema pirita/H₂O₂ é adequado em condições de baixo pH. O objetivo deste trabalho é estudar a decomposição catalítica de azul de metileno (AM) e peróxido de hidrogênio na presença de pirita. A pirita, produzida através da separação hidráulica de rejeito de carvão mineral, foi utilizada na forma de partículas de cerca de 0,2 mm de diâmetro. O tratamento do efluente sintético foi realizado a pH 3, com dosagens de sólido na faixa de 0 mg/L a 1000 mg/L, utilizando peróxido de hidrogênio na faixa de 0 mg/L a 3000 mg/L. Após a reação, o pH era ajustado até 7,5, para permitir a coagulação e decantação do lodo formado. O acompanhamento da descolorização em função do tempo de reação mostrou que a cinética é rápida e alcança 90% de descolorização após uma hora de reação. Foram analisados o efeito da dosagem de pirita e da concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Observou-se que a descolorização aumenta com a dosagem de pirita até 200 mg/L, e é praticamente constante para dosagens maiores, enquanto que a decomposição de peróxido de hidrogênio aumenta linearmente com a dosagem de pirita. Análises quantitativas de peróxido residual, massa residual e descolorização indicaram que razão mássica que maximiza a descolorização do efluente é AM: pirita:H₂O₂ = 1: 1,7 : 1.

Agradecimentos: FINEP/CTHIDRO

POA – 04
CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA E AVALIAÇÃO DA
TOXICIDADE DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE COUROS

Ticiane Sauer (PG), Regina F.P.M.Moreira(PQ),
Ana Cecília A P.Medeiros(IC)
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Universidade Federal de Santa Catarina
Campus Universitário – Trindade – 88040-670 – Florianópolis - SC
regina@enq.ufsc.br

Os efluentes da indústria de couros possuem alta carga de constituintes orgânicos e inorgânicos. O processo fotocatalítico para o tratamento de efluentes de curtumes é uma alternativa atraente, e pode vir a atender as novas diretrizes das leis ambientais. Neste trabalho foi estudada a cinética de degradação de um efluente sintético contendo o corante Lurazol SN, intensivamente utilizado pela indústria de couros. Os experimentos foram conduzidos num reator contínuo de 3 litros de capacidade. Inicialmente o efluente sintético era mantido sob agitação com 1g/L de TiO₂ sem iluminação, até atingir-se o equilíbrio da adsorção. Após a saturação do catalisador, o efluente era alimentado ao reator e em seguida a lâmpada germicida de 15 Watts era ligada, ajustando-se tempos de residência na faixa de 0 a 13 horas. A cinética foi também estudada num reator descontínuo de 2 litros de capacidade iluminado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 Watts. Na ausência de luz, o corante é adsorvido na superfície do catalisador e o equilíbrio de adsorção foi descrito segundo a isoterma de Langmuir. A capacidade da monocamada é igual a 0,154 g/g em pH 2,5. Em pH 7, o corante não foi adsorvido no catalisador. A cinética de adsorção foi simulada utilizando o modelo de difusão no filme e nos poros, considerando-se partículas de geometria esférica. Os parâmetros ajustados resultaram em um número de Biot elevado (160), indicando que a cinética de adsorção é controlada pela transferência de massa interna e a difusão do corante dentro das partículas é muito lenta. Sob iluminação, observou-se que a velocidade inicial da reação é cerca de 5 vezes menor do que a velocidade de adsorção, indicando que nas condições experimentais, a velocidade da reação é controlada pela cinética intrínseca. A velocidade de descolorização foi descrita segundo um modelo de pseudo-primeira ordem, com uma constante de velocidade igual a $3,71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A toxicidade do efluente à saída do reator foi avaliada utilizando-se o microcrustáceo *Artemia salina*. Observou-se que não existe correlação entre a conversão obtida durante a reação e a toxicidade devido a formação de intermediários. A toxicidade do efluente tratado não aumentou após os tratamentos.

Agradecimentos: CNPq/CTHIDRO; Degussa

POA – 05
OXIDAÇÃO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CURTIMENTO ATRAVÉS DOS
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Tirzhá L P Dantas (PG), Humberto J José (PQ), Regina F P M Moreira (PQ)
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade
Federal de Santa Catarina, Campus Universitário- Trindade- 88040-970
Florianópolis- SC- Brasil.
regina@enq.ufsc.br

A indústria de couros gera grande quantidade de efluentes líquidos (30-35 L/kg de peles processadas), que são caracterizados pela baixa biodegradabilidade e pela presença de vários compostos inorgânicos como cromo e sulfetos. Tem sido freqüentemente demonstrado que um único processo de tratamento não é suficiente para se alcançar o nível de depuração exigido pela legislação ambiental. Os processos Fenton e foto-Fenton têm se mostrado alternativas atraentes no tratamento de efluentes, especialmente aplicado àqueles contendo compostos recalcitrantes. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para tratar efluentes da indústria de couros, investigando a diminuição da DQO, da concentração de nitrogênio amoniacal e da toxicidade. Todos os experimentos, mesmo aqueles realizados sob irradiação solar, foram conduzidos num reator descontínuo termostatzado de 1L de capacidade, utilizando diferentes razões mássicas Fe^{2+}/H_2O_2 , na faixa de 0,03 a 0,70. Testes prévios mostraram que o efluente não é decomposto somente pela adição de peróxido de hidrogênio ou de íons ferroso. Os resultados mostraram que a cinética de degradação através da reação Fenton e da reação foto-Fenton pode ser dividida em duas etapas: um processo rápido inicial, onde ocorre cerca de 70% de diminuição da DQO, seguida de um processo lento, que acontece em até 4 horas de reação até atingir-se cerca de 95% de diminuição da DQO. Os resultados obtidos após 2 horas de reação e diferentes razões mássicas Fe^{2+}/H_2O_2 mostraram que à medida que a razão diminui, a eficiência do processo Fenton e foto-Fenton aumenta de 65 a 90%, devido ao aumento da concentração de radicais hidroxil ($\bullet OH$). Não foi observada nenhuma diferença apreciável na diminuição da quantidade de nitrogênio amoniacal para os dois processos, tanto antes como depois da coagulação; sendo a remoção de amônia atribuída à reação de oxidação dos compostos nitrogenados, formando N_2 e íons nitrato. Os resultados da toxicidade utilizando o microcrustáceo *Artemia salina*, mostraram que à medida que os compostos presentes no efluente são degradados, a toxicidade diminui, e somente para altas dosagens de peróxido de hidrogênio foi observado aumento da toxicidade.

CHEMICAL OXIDATION OF TANNERY WASTEWATER APPLYING OZONE

S G Schrank^{1,2} (PG), H J José² (PQ), R F P M Moreira² (PQ), H Fr Schröder¹(PQ)

¹Institut fuer Siedlungswasserwirtschaft, Aachen University, Templergraben 55, D-52056 Aachen/Germany

²Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, Campus Universitário, Trindade, 88040-970 Florianópolis-SC-Brazil
E-mail: regina@enq.ufsc.br

Ozone (O₃) is an unstable and highly reactive gas which has to be produced at the point of use. Its reactivity enables O₃ to convert many chemical compounds, and its application in wastewater treatment may improve biological treatability. It can react with substances along two different pathways, namely direct molecular or indirect radical, chain-type reactions. The ozonation reaction pathway depends heavily on the characteristics of the wastewater to be treated (i.e. pH, concentration of initiators, promoters, and scavengers in the reacting medium). In the present work, we have studied the oxidation of organic compounds present in tannery wastewater at different pHs applying O₃. The untreated and treated wastewater samples were characterized by summation parameters TOC, BOD₅ and COD. The ability of O₃ to react with and to destroy specific compounds present in the samples was determined and followed up by substance-specific techniques, i.e., gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) and liquid chromatography – mass spectrometry (LC-MS). The toxicity of untreated and treated tannery wastewaters for water biocoenosis present in receiving waters was evaluated using *Daphnia Magna* bioassay testing. All ozonation experiments were performed in a reactor with a capacity of 2000 mL. The reaction medium was mixed by stirring while O₃ was fed at a rate of 2.6 g O₃/h into the reactor through a porous plate gas sparger located at the bottom.

The highest TOC removal of 43% was observed at pH 7 after 2 hours' reaction time, if both O₃ reaction pathways - direct and indirect - occurred. The greatest removal of compounds measured by COD, however, was observed at pH 11 (70%), while a COD removal of 49% and 28% was determined by adjusting to pH 7 or pH 3, respectively. The same behavior was observed with BOD₅ removal, which had the best result at pH 11. The concentrations of sulphate (SO₄²⁻) and chloride (Cl⁻) were not changed under these reaction conditions. However, an increase of nitrate (NO₃⁻) concentration was observed coupled to a decrease of ammonia concentration in parallel, as also reported in the literature for ozonation of ammonia. The kinetics of oxidation proved that it was possible to reach 85% COD removal and 67% TOC removal in 4 hours. In parallel, no compounds were detected in extracts submitted to GC-MS analysis after an O₃ treatment of 2 hours. LC-MS analysis performed with untreated wastewater extracts confirmed the presence of polar nonylphenoethoxylates (NPEO) and polyethylene glycols (PEG), whereas the application of O₃ led to their partial elimination within a reaction time of 2 hours. The application of *Daphnia Magna* bioassay proved that the toxicity of O₃-treated wastewater was lowered.

Acknowledgements: CNPq; DAAD; Leather Project (IEL/FIESC/CNPq).

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EM UM EFLUENTE INDUSTRIAL

Fábio dos Santos Fonseca¹ (IC), Dinamar Carneiro da Silva¹ (IC), Jacques Antonio de Miranda¹ (PQ), Antônio Eduardo da Hora Machado¹ (PQ), Lamark de Oliveira² (TC), Christian Sattler² (PQ), Reinaldo Ruggiero¹ (PQ)

¹Universidade Federal de Uberlândia, UFU - Instituto de Química/LFQL – Caixa Postal 593; 38400-089 Uberlândia, Minas Gerais (reinaldo@ufu.br)

² Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt e.V / Köln, Germany

O desenvolvimento e aplicação de processos de controle ambiental têm crescido em virtude de uma maior conscientização da população, decorrente principalmente do crescente número de escândalos ambientais veiculados pela imprensa, envolvendo tanto o setor produtivo como algumas administrações públicas. Isso tem induzido uma resposta dos setores formadores de opinião, tornando irreconhecível o engajamento do meio produtivo na solução dos problemas resultantes. Recentes iniciativas governamentais tem sido feitas no sentido de reverter essa tendência, estimulando a pesquisa aplicada em diversos campos das ciências ambientais. O uso de fotocatalisadores semicondutores, como o TiO_2 , em aplicações ambientais tem se mostrado uma alternativa bastante interessante, principalmente quando há a possibilidade de emprego da radiação solar como coadjuvante nos processos de despoluição, o que ajuda a reduzir enormemente os custos desses processos em virtude da redução da demanda de energia. O dióxido de titânio apresenta várias vantagens na oxidação de compostos orgânicos, e redução de inorgânicos em meio aquoso, considerando-se o seu baixo custo, baixo impacto ambiental, e eficiência em processos fotocatalíticos. No presente trabalho, estudamos a degradação de um componente (o micélio) do efluente de produção de ácido cítrico cedido pela empresa Cargill Agrícola S. A. de Uberlândia-MG, o qual foi fotolisado em sistema fluxo, empregando um reator fotoquímico construído em vidro borossilicato. Como fonte de radiação, empregou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (HPL-N), de 400 W. A irradiância média incidente sobre o meio reacional foi igual a 1100 W/m^2 . No meio reacional, o fotocatalisador (TiO_2 anatase 99%) foi adicionado de modo a formar uma suspensão aquosa com o efluente. Alíquotas do fotolisado foram periodicamente retiradas do meio reacional, e a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi empregada como parâmetro para avaliar o andamento do processo de degradação da matéria orgânica presente no efluente. De modo a se estabelecer as melhores condições para o processo, foram empregados métodos quimiométricos (Planejamento Fatorial e Análise de Superfície de Resposta). As seguintes variáveis foram estudadas: temperatura, pH, concentração do catalisador, concentração do efluente, tempo de degradação, etc. As melhores condições encontradas para a degradação da matéria orgânica presente no efluente estudado são, para um volume de efluente igual a 4,0 L, com DQO inicial igual a 2250 mg/L: Temperatura, 30°C, Concentração do Efluente, 10 g/dm⁻³, pH inicial no meio reacional, igual a 5, tempo de reação, 60 minutos, e concentração de catalisador igual a 50 mg/L. A redução atingida na DQO foi de 97%. Deve-se ressaltar que boa parte da matéria orgânica presente no efluente estudado encontra-se em suspensão.

Agradecimentos: FAPEMIG CEX2526/97-006/2001 e 085/02, CNPq, CAPES e BMB+F, CARGILL AGRÍCOLA S/A.

TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR PROCESSO FOTO-FENTON

Danilo Rodrigues de Souza (PG)¹, Thiago Padovani Xavier (IC)¹, Renato Ferreira de Freitas (IC)¹, Edward Thomas Fleury Mendonça Duarte (IC)¹, Jacques Antonio de Miranda (PQ)¹, Reinaldo Ruggiero (PQ)¹, Lamark de Oliveira (TC)², Antonio Eduardo da Hora Machado (PQ)^{1*}, Christian Sattler (PQ)²

¹Universidade Federal de Uberlândia - Instituto de Química

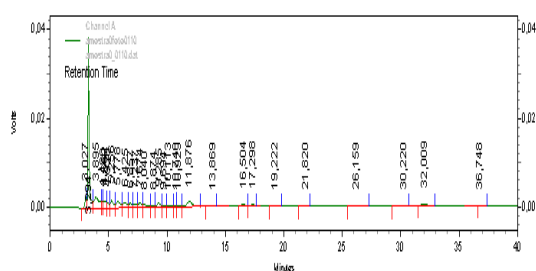
Caixa Postal 593 – CEP 38400-089 Uberlândia – MG; *aeduardo@ufu.br

² Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt e.V / Köln, Germany

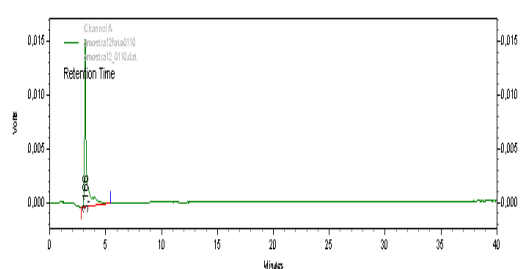
No presente trabalho são apresentadas as melhores condições para a degradação da matéria orgânica presente no efluente de uma indústria de aglomerados de madeira (SATIPEL S.A.), empregando reações de Fenton (térmica acoplada com fotoquímica). Os experimentos foram feitos em laboratório (fonte de radiação: lâmpada de mercúrio de alta pressão, de 400 W) e ao ar livre, empregando um protótipo de reator CPC (compound parabolic collector) e radiação solar. Como catalisador, empregou-se FeSO_4 . Os parâmetros ajustados foram: pH, temperatura, concentração de FeSO_4 , e concentração de H_2O_2 . Testes utilizando cromatografia de líquido (HPLC) foram feitos no sentido de visualizar a degradação dos componentes principais.

As melhores condições de degradação foram obtidas a $\text{pH} < 3$. Por opção, escolheu-se o $\text{pH} 3$ para o ajuste dos outros parâmetros. Nos estudos sobre o efeito da temperatura, observou-se que a degradação não é significativamente melhorada pelo aumento da temperatura no meio reacional. Estimou-se uma energia de ativação aparente relativamente baixa para a reação, igual a $20,8 + 7,6 \text{ kJmol}^{-1}$. Considerando-se as condições encontradas ao se usar reatores CPC, optou-se por efetuar as reações a 318 K. A concentração de FeSO_4 , visando o emprego da menor quantidade possível do catalisador, foi fixada em 10 mgL^{-1} , enquanto que o volume de peróxido de hidrogênio (30% v/v) foi 6 mL^{-1} , após ensaios visando otimizar esses parâmetros.

As medidas feitas por HPLC indicam que no decorrer da degradação houve um significativo decréscimo dos principais picos presentes,



Amostra sem fotolisar



Amostras fotolisada por 180 minutos

Com base nos parâmetros supra-citados, é possível chegar-se a uma eficiência de degradação em torno de 90% após 3 horas de reação na degradação e efluente com DQO inicial entre 2000 e 4000 ppm, empregando um reator CPC.

Agradecimentos; CNPq, CAPES, FAPEMIG, UFU, BMB+F, SATIPEL.

POA – 09
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO FOTO-FENTON PARA REMEDIAÇÃO
DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTAMINADOS COM SILICONES**

Antonio Carlos S. C. Teixeira (PQ)¹, Roberto Guardani (PQ)¹, Cláudio A. O. Nascimento (PQ)¹

(1) Laboratório de Simulação e Controle de Processos - Departamento de Engenharia Química - Escola Politécnica - USP/SP
acscteix@usp.br; guardani@usp.br; oller@usp.br

O tratamento biológico de efluentes contendo silicones não é eficiente devido ao encapsulamento e inativação de microrganismos. Neste trabalho, apresentam-se as atividades do Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, voltadas ao desenvolvimento de processo oxidativo avançado (POA), baseado na reação foto-Fenton, para remediação de efluentes industriais (DQO \approx 600 mg/L e DBO₅ \approx 20 mg/L) contendo um amino-silicone de uso comum no tratamento de fibras têxteis. No processo foto-Fenton, a combinação de Fe(II), H₂O₂ e luz UV-visível gera radicais hidroxila, poderosos oxidantes em meio aquoso. Diversos estudos têm sido realizados no LSCP, utilizando emulsões aquosas de amino-silicone: degradação Fenton em reator batelada; degradação foto-Fenton em reator tubular irradiado por lâmpada de vapor de mercúrio; degradação foto-Fenton em reator tubular solar com concentradores parabólicos. Avaliam-se os efeitos da concentração inicial de silicone, da temperatura e das concentrações de Fe(II) e H₂O₂. Nos experimentos solares, avaliam-se os efeitos das radiações difusa e direta, sob diferentes condições atmosféricas. A degradação é quantificada em termos da remoção de DQO ao longo do tratamento. Determinam-se ainda os espectros de absorção e as concentrações de Fe e Si da fase aquosa. Os campos de radiação são caracterizados por radiometria e actinometria de ferrioxalato.

Para emulsões de DQO elevada (80000 mg/L) ocorre coagulação e separação de uma fase orgânica insolúvel durante a degradação foto-Fenton, com redução rápida da DQO (até ~1000 mg/L). Para emulsões diluídas (DQO<1000 mg/L), e dependendo das concentrações de Fe(II) e H₂O₂, ocorre nucleação de partículas sólidas contendo Fe e Si. No processo são gerados compostos solúveis biodegradáveis ou fases não solúveis facilmente separadas por operações unitárias simples. O processo foto-Fenton permite obter, a 30°C, redução de DQO similar à obtida a temperaturas maiores em sistemas não irradiados. A redução da DQO também é mais rápida quando [Fe(II)] e [H₂O₂] são aumentadas. Observa-se, contudo, interação significativa entre essas variáveis sob irradiação UV-visível, artificial ou natural. No caso de reatores solares, a razão entre as intensidades das radiações difusa e direta é importante. Para razões inferiores a 0,3 o processo foto-Fenton solar resulta em taxas de redução de DQO similares às obtidas sob irradiação artificial. O fato da radiação solar ser uma variável não controlada tem motivado a utilização de modelos empíricos, baseados em redes neurais, em estudos de aumento de escala, projeto e otimização de reatores.

Até o momento, o desenvolvimento do processo resultou numa patente (PI 0204628/8), com apoio da FAPESP, e em quatro trabalhos científicos submetidos para publicação nos periódicos Industrial and Engineering Chemistry Research e Chemical Engineering and Processing.

POA – 10
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO
FOTOQUÍMICA DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO UTILIZANDO REDES NEURAIAS
ARTIFICIAIS

Jeanne A. Giroto (PG), Roberto Guardani (PQ),
Cláudio A. Oller do Nascimento (PQ)
Escola Politécnica – USP/SP
jegi@lscp.pqi.ep.usp.br; guardani@usp.br; oller@usp.br

O processo de desengomagem é responsável por até 70% da DQO associada aos efluentes das indústrias têxteis. Dentre as gomas utilizadas, o álcool polivinílico é uma das mais resistentes ao tratamento biológico convencional, pois apresenta elevada DQO, 1700 mgO₂/g, e só é biodegradável se os microrganismos forem pré-adaptados. Neste trabalho são apresentados resultados de experimentos de degradação fotoquímica do PVA por processo foto-Fenton, variando-se os níveis de Fe(II) e H₂O₂ no sistema. A taxa de degradação foi medida por análises de carbono orgânico total (TOC) e espectrofotometria, para soluções com concentrações do polímero simulando efluentes de processos industriais de desengomagem. Os resultados mostraram a viabilidade do processo para degradação do PVA, pois, para as concentrações estudadas (90, 450, 900 e 1500 ppmC) houve queda de aproximadamente 90% no TOC em relação a esses valores.

A partir dos resultados obtidos, efetuou-se um estudo visando estimar as condições mais adequadas de processo para maximizar a taxa de degradação. Devido à complexidade do sistema de reações envolvidas no processo e aos fenômenos de separação de fases e formação de macromoléculas, optou-se pela utilização de um modelo matemático empírico, baseado em redes neurais artificiais. Tal escolha foi motivada pela experiência do grupo na aplicação de redes neurais em sistemas com características similares. O modelo baseia-se nas seguintes variáveis de entrada: concentrações iniciais de PVA, Fe(II), H₂O₂ e tempo de operação. A variável de saída é a concentração de TOC. As simulações mostraram que o modelo descreve satisfatoriamente o processo de degradação do PVA, podendo ser utilizado para previsão do comportamento do processo no intervalo das variáveis estudadas.

Assim, pode-se utilizar tal recurso de modelagem matemática no projeto de processos de degradação fotoquímica em maior escala, possibilitando estudos de viabilidade.

POA – 11
INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS NA DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA
DE GOMAS À BASE DE POLIACRILATOS

Rosiane S. Oliveira*, Márcia M. L. Duarte, Osvaldo C. Filho, Roberto Guardani,
Jeanne Aparecida Giroto
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Departamento de Engenharia Química
Av. Senador Salgado Filho 3000 - Campus Universitário
CEP 59.072-970 - Natal/RN – Brasil
E-mail*: rosiane@eq.ufrn.br

Atualmente passamos por um período de transformações em nossa sociedade no que diz respeito ao tratamento das questões relacionadas ao ambiente que nos cerca. O setor industrial também está se conscientizando com relação a este aspecto, sobretudo quanto à questão de sobrevivência no mercado, que está cada vez mais competitivo e exigente. Uma pesquisa em Hong Kong, em 1996, mostrou que as indústrias têxteis contribuíram para uma grande quantidade na coloração e na Demanda Química de Oxigênio (DQO) total em seus efluentes de tinturaria e de desengomagem. No Brasil, as águas utilizadas na desengomagem, contendo as gomas, enzimas e todos os produtos químicos são lançadas na estação de tratamento de efluentes (ETE), para tratamento baseado em métodos bioquímicos. Dessa forma, surge a necessidade de investimento e pesquisa em novas tecnologias para o tratamento deste tipo de efluente. Pelo menos como pré-tratamento, antes do bioquímico, como o uso de fotoquímica

O objetivo deste trabalho foi estudar os parâmetros que influenciam a degradação da goma sintética, à base de poliacrilatos (PAC), presentes nos efluentes de desengomagem da indústria têxtil, através do processo fotoquímico usando luz ultravioleta e peróxido de hidrogênio. Para tanto, foram realizados experimentos em um reator fotoquímico de lâmpada, em escala de bancada. Goma sintética a base de poliacrilatos, fornecida pela empresa Cognis Brasil/SA, foi utilizada na preparação das soluções aquosas, com concentração semelhante à encontrada nos efluentes das indústrias têxteis. Os ensaios foram realizados variando-se as concentrações de PAC na faixa de 500 – 1500 mgC/L, as concentrações de H₂O₂ foram analisadas na faixa de 88 – 440 mM e variou-se a temperatura do sistema no intervalo de 45 – 55°C. Para se determinar o grau de degradação dos poluentes. As amostras retiradas foram analisadas através do equipamento de Carbono Orgânico Total (TOC). Finalmente aplicou-se um planejamento experimental de acordo com os intervalos de valores dos parâmetros estudados.

Os estudos realizados levaram a concluir que o processo UV/H₂O₂ mostrou-se satisfatório neste tratamento. O equipamento utilizado apresentou fácil manuseio e controle. Obteve-se a degradação superior a 90% para o pré-tratamento deste efluente para as condições analisadas, indicando assim sua viabilidade técnica. Ensaio preliminares com um reator solar, especialmente projetado com tubos de quartzo, que permite a passagem da luz ultravioleta, serão apresentados com vistas à aplicação neste processo.

POA – 12

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM HIDROCARBONETOS DERIVADOS DO PETRÓLEO

José Ermírio F. de Moraes (PG)¹, Douglas N. Silva (PG)¹, Sara Amélia O. Galvão (PG)², Osvaldo Chiavone-Filho (PQ)² e Cláudio A. O. do Nascimento (PQ)¹

(1) Departamento de Engenharia Química da USP

jefm@lscp.pqi.ep.usp.br

(2) Departamento de Engenharia Química da UFRN

osvaldo@eq.ufrn.br

Com o rápido desenvolvimento tecnológico do motor a combustão e a crescente popularização dos veículos automotores, os derivados do petróleo se tornaram os combustíveis mais indispensáveis para a sociedade contemporânea. Com isto tem aumentado consideravelmente a demanda de postos de serviços de distribuição de combustíveis.

A ocorrência de vazamentos nos tanques de armazenamento, devido a fraturas provocadas por corrosão, é freqüente. Apesar de a legislação ambiental em relação ao funcionamento destes estabelecimentos estar bastante rigorosa, exigindo tanques múltiplos e sensores de vazamento, por exemplo, cerca de 29.000 postos em todo o país não atendem estas exigências.

Atualmente, o tratamento usual das águas subterrâneas contaminadas com resíduos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento, consiste no bombeamento de parte da água subterrânea até a superfície e conseqüente tratamento via filtração em carvão ativado ou por adsorção. Este método apenas remove o poluente da fase aquosa, porém, este continua existindo, causando um problema de disposição.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a aplicação do sistema foto-Fenton, que consiste em um processo de oxidação avançada (POA) no tratamento de efluentes aquosos contaminados com hidrocarbonetos derivados do petróleo, em especial, aqueles presentes nos postos de abastecimento de combustíveis, tais como: óleo diesel e gasolina. Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico anular com capacidade de 1 litro, acoplado a um tanque de mistura encamisado, perfazendo uma capacidade total de 3 litros. Foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, como fonte de radiação UV.

O processo-foto-Fenton se mostrou bastante eficiente no tratamento destes sistemas, obtendo-se mineralizações superiores a 90%, e uma total conversão dos compostos orgânicos para CO₂ e H₂O. Estes resultados motivam o projeto de uma estação piloto para o tratamento “in situ” das águas subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos provenientes de postos de distribuição de combustíveis.

POA – 13
FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS VIA PROCESSO
FOTO-FENTON

Amilcar M. Junior (PG)¹, Frank H. Quina (PQ)¹, José E. F. Moraes (PG)²,
Douglas N. Silva (PG)², Cláudio A. O. Nascimento (PQ)², Roberto Guardani
(PQ)²

(1) Instituto de Química – USP
amj@lscp.pqi.ep.usp.br

(2) Laboratório de Simulação e Controle de Processos – Departamento de
Engenharia Química – Escola Politécnica – USP

Os processos oxidativos avançados (POA) apresentam a capacidade de promover o tratamento de efluentes aquosos, contendo substâncias orgânicas altamente tóxicas. Este fato se constitui em uma grande vantagem, quando comparado aos processos biológicos tradicionais. Um dos problemas que inibe a aplicação do processo foto-Fenton, em escala industrial, reside no seu custo, principalmente referente ao peróxido de hidrogênio e ao gasto energético com lâmpadas UV. Deste fato surge a viabilização do processo foto-Fenton como uma etapa de pré-tratamento, promovendo a necessária redução da toxicidade do meio até níveis toleráveis pelos microorganismos. Durante o processo de fotodegradação pelo sistema foto-Fenton que normalmente tende a conduzir à substâncias menos tóxicas, entretanto, a formação de intermediários mais tóxicos pode ocorrer. Desta forma, busca-se condições que levem a uma degradação mais eficiente e rápida, através do estudo químico e físico-químico do processo. O presente trabalho tem como objetivo acompanhar as reações químicas que ocorrem na degradação destas substâncias tóxicas projetando as melhores condições para se realizar a descontaminação de resíduos ou rejeitos industriais contendo estes compostos. Para tanto, foram realizados ensaios experimentais da degradação de um efluente modelo, consistindo em uma solução aquosa de fenol, com concentrações de 100 até 1000ppmC. Para o qual foi utilizado um reator fotoquímico de geometria anular com capacidade de 1L acoplado a um tanque de mistura com capacidade de 3L. O processo foi monitorado através da retirada de amostras ao longo de cada experimento, sendo analisadas quanto ao teor de carbono orgânico total (TOC), a demanda química de oxigênio (DQO), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e ao espectro de absorção no UV/visível. Resultados preliminares de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de massas (LC-MS), estão sendo obtidos. De um modo geral, a fotodegradação do fenol via processo foto-Fenton apresentou altas taxas iniciais de degradação, o que não ocorreu no final do tempo de reação, provavelmente pela maior resistência a degradação dos produtos finais de decomposição formados.

POA – 14
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS FOTOQUÍMICOS PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Isabela B. S. Will (PG)¹, José E. F. de Moraes (PG)², Douglas N. Silva (PG)³
Roberto Guardani (PQ)⁴, Cláudio A. O. Nascimento(PQ)⁵

Departamento de Engenharia Química

Escola Politécnica – USP/SP

(1)will@lscp.pqi.ep.usp.br; (2)jefm@lscp.pqi.ep.usp.br; (3)doug@lscp.pqi.ep.usp.br
(4)guardani@usp.br; (5)oller@usp.br

Os Processos de Oxidação Avançados têm sido de grande interesse na degradação de efluentes industriais contendo compostos não biodegradáveis. Estes processos são caracterizados pelo uso dos radicais hidroxila (OH^{*}), que são espécies altamente reativas, capazes de oxidar a maioria dos compostos orgânicos.

Neste trabalho, são apresentados estudos de processos fotoquímicos, particularmente o processo foto-Fenton, aplicados em diferentes tipos de efluentes tais como: soluções aquosas de fenol e de gasolina, utilizando a luz solar como fonte de fótons. Foram realizados experimentos, em escala piloto, em duas diferentes configurações de reatores solares: a) reator não concentrador do tipo filme descendente e b) reator concentrador do tipo parabólico, consistindo em uma série de coletores parabólicos de alumínio com tubos de vidros em seus eixos focais. Amostras foram coletadas em diferentes tempos de reação e analisadas segundo o teor de carbono orgânico total (TOC) e espectro de absorção na região UV/visível.

Para a degradação de solução aquosa de fenol, experimentos em escala de laboratório utilizando fonte de luz artificial também foram realizados. Com os dados obtidos em escala de laboratório e em escala piloto foi desenvolvido um “soft sensor” , que consiste em modelo empírico, via redes neurais artificiais (RNA), objetivando o monitoramento do processo de fotodegradação, a partir de medidas on-line do espectro de absorção na região UV/visível.

Os resultados experimentais demonstraram que a oxidação pelo processo foto-Fenton, utilizando a radiação solar, foi eficiente para o tratamento de efluentes contendo fenol e gasolina, apresentando percentuais de degradação satisfatórios, utilizando diferentes projetos de reatores fotoquímicos. A aplicação de “soft sensors” para a estimativa do TOC, mostrou-se eficiente como via de monitoramento do processo de fotodegradação, diminuindo o tempo da determinação do teor de carbono orgânico total, além de acarretar um menor custo operacional.

POA – 15
DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO (AZUL QR-19) POR PROCESSO
FOTO-FENTON UTILIZANDO FERRO IMOBILIZADO

Kely Viviane de Souza (PG), Patricio Peralta Zamora (PQ), Ângelo R. Oliveira(PQ)
, Maria Aparecida C. Oliveira (PQ), Elaine Lopes Tiburtius (PG)

Departamento de Química-UFPR

kelyvs@quimica.ufpr.br; zamora@quimica.ufpr.br; angelo@lactec.org.br;
mafco@quimica.ufpr.br; elainerltiburtius@hotmail.com;

A presença de corantes reativos nos resíduos da indústria têxtil tem sido tratada com bastante preocupação, uma vez que corantes do tipo azo, um dos mais utilizados no tingimento de fibras, podem levar a geração de espécies carcinogênicas e mutagênicas. A cor, por outro lado, além de contribuir com a poluição estética, pode causar sérias modificações na atividade fotossintética dos corpos de águas. Diante desta problemática, o desenvolvimento de uma eficiente alternativa de tratamento torna-se necessário. Estudos relatam que o sistema Fenton representa uma alternativa simples e eficiente para a degradação de corantes reativos. Em geral, a eficiência do sistema pode ser significativamente melhorada pela associação com radiação (UV ou VIS), o que faz com que o sistema apresente um excelente potencial para remediação de resíduos oriundos do beneficiamento têxtil.

O objetivo deste trabalho consiste em estudar a potencialidade de sistemas Fenton operados com formas imobilizadas de Ferro (III), de maneira a superar as limitações de pH impostas pela precipitação de óxido férrico hidratado, talvez uma das poucas desvantagens do sistema em estudo.

Como suporte utilizou-se uma resina de poliestireno sulfonado linear, a qual foi deixada em contato durante 1 hora sob agitação, com uma solução 10 gL^{-1} de Fe III. Depois de filtrada, a resina foi abundantemente lavada e seca.

Estudos preliminares de otimização foram realizados por um sistema de planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se solução aquosa do corante em concentração de 100 mgL^{-1} . As condições experimentais que permitiram uma capacidade máxima de degradação foram: pH 4, massa de resina modificada: 0,1g, concentração de H_2O_2 : 200 mgL^{-1} , radiação: visível. Nestas condições, a cor é completamente eliminada e a DQO é reduzida em aproximadamente 90%, em tempos de reação de 60 min. Após este tempo de reação a concentração de peróxido de hidrogênio residual é desprezível, enquanto que a concentração de ferro em solução se mantém inferior a 2 mgL^{-1} . Adicionalmente, a remoção de cor pelos processos de adsorção no suporte e fotólise na presença de H_2O_2 , são também pouco expressivos. Cabe salientar, finalmente, que o sistema de batelada permitiu a reutilização da forma imobilizada de ferro por 8 vezes, sem perda de eficiência na remoção dos parâmetros monitorados.

POA – 16
REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR BTX
UTILIZANDO O PROCESSO UV-H₂O₂

Elaine R. Lopes Tiburtius (PG)¹, Patricio Peralta Zamora (PQ)¹,
Elenise Sauer Leal (PG)² e Kely Viviane de Souza (PG)¹

(1) Universidade Federal do Paraná

elainerltiburtius@hotmail.com, zamora@quimica.ufpr.com.br,
kelyvs@quimica.ufpr.br

(2) Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná
esauerl@ig.com.br

Vazamentos em postos de combustíveis provocam graves problemas no meio ambiente, principalmente por contaminação de águas subterrâneas. Normalmente, o maior problema ambiental está relacionado com a contaminação por hidrocarbonetos aromáticos, dentre os que destacam benzeno, tolueno e xilenos (BTXs). Estes contaminantes são altamente tóxicos e exibem grande solubilidade em água. No Brasil, não existem estatísticas sobre o problema, mas acredita-se que pelo tempo de uso dos tanques de estocagem a possibilidade de contaminação é grande. Dentre os tratamentos convencionais propostos para a remediação de águas subterrâneas contaminadas, destaque deve ser dado aos processos genericamente chamados “pump-and-treat”. Trata-se de processos que integram a separação de espécies voláteis por “air stripping” com sistemas de adsorção em carvão ativado ou, menos freqüentemente, com processos biológicos tradicionais. Infelizmente, estes processos são demorados e dispendiosos, principalmente em função da complexidade das instalações.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a potencialidade do sistema UV/H₂O₂, em relação à degradação de soluções aquosas contendo BTXs (30 mgL⁻¹). Os experimentos foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de 300mL de capacidade, equipado com refrigeração a água, agitação magnética e sistema de oxigenação (vazão de ≈ 45mLmin⁻¹). A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125W, Philips), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. Posteriormente, estudos envolvendo volumes maiores e sistemas de recirculação foram realizados, utilizando-se um reator UMEX ativado por microondas. As determinações de benzeno, tolueno e xilenos foram realizadas por cromatografia gasosa (sistema headspace).

Utilizando-se o reator convencional de bancada, a completa degradação das espécies em estudo foi observada em tempos de reação de 30 minutos. Nos primeiros instantes do tratamento observa-se o surgimento de espécies fenólicas, mesmas que são completamente removidas em tempos da ordem de 30 min. Utilizando-se reatores fotoquímicos de maior eficiência, a degradação completa foi observada em tempos ainda menores (tipicamente 15 min). A utilização do reator ativado por microondas permitiu o tratamento de 2 L de solução, no modo recirculação. Neste caso a completa degradação de BTXs foi conseguida em tempos inferiores a 30 min.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a grande potencialidade do processo, principalmente levando-se em conta a existência de reatores fotoquímicos que permitem o tratamento de elevados volumes de solução, com a mesma eficiência aqui observada.

POA – 17
REMEDIAÇÃO DE PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO POR INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E OXIDATIVOS AVANÇADOS.

Jailson Rodrigo Pacheco (PG)^{1*}, Cláudio Roberto L. de Souza (IC)¹, Patricio Peralta-Zamora (PQ)¹

(1) Departamento de Química – UFPR, Caixa Postal: 19081 CEP 81531-990.
Curitiba – PR

*jailson@quimica.ufpr.br

Os problemas de disposição final do lixo estão associados principalmente ao potencial poluente do líquido que percola de seu interior, também popularmente chamado de chorume. Este percolado é formado por poluentes que surgem da decomposição física, química e microbiológica do lixo, os quais são carregados pela água da chuva que percola através da coluna de resíduos. O percolado possui uma ampla variedade composicional, a qual depende de fatores como pluviosidade, temperatura, composição dos resíduos e idade do aterro. Entretanto, existe uma característica invariável, representada pela presença de inúmeras espécies tóxicas e recalcitrantes, as quais, quando não adequadamente tratadas, acabam por contaminar o entorno.

O principal objetivo deste trabalho consiste em estudar a potencialidade de alguns processos integrados, tipicamente físico-químicos seguidos de oxidativos avançados, em relação à remediação de percolados que já receberam um tratamento biológico convencional (lagoa anaeróbia seguida de facultativa). As amostras, gentilmente proporcionadas por um aterro sanitário da cidade de Curitiba, apresentam as seguintes características médias: DQO: 4000 mg de O₂.L⁻¹; pH: 8,6; fração precipitada ácida: 3000 mg.L⁻¹; idade do aterro: 12 anos.

Estudos preliminares demonstraram que a aplicação isolada do POA proposto (UV-H₂O₂) não leva a uma significativa remediação dos parâmetros monitorados, principalmente em função da elevada carga orgânica e forte coloração. Esta última característica é bastante limitante, uma vez que dificultava a penetração da luz e diminui o rendimento fotônico do sistema.

Para maximizar a eficiência do processo fotoquímico, realizou-se uma etapa preliminar de precipitação em pH 1, operação que permite a eliminação de substâncias húmicas, carboidratos, aminoácidos e compostos policíclicos aromáticos. Esta etapa preliminar permitiu a redução de 14% da DQO e 70% da área do espectro na região UV-Visível (de 200 a 750 nm).

O tratamento fotoquímico foi posteriormente ensaiado em um reator de bancada (100 mL), otimizando-se a concentração e o modo de adição de H₂O₂ (única e contínua), de maneira univariada. Nas melhores condições, representadas por uma carga inicial de H₂O₂ equivalente a 1000 mgL⁻¹ seguida de adições sucessivas (equivalentes a 200 mgL⁻¹) nos tempos 30, 60 e 90 min, observou-se completa descoloração das amostras e reduções da área espectral, da DQO e do teor de fenóis totais da ordem de 70, 95 e 80%, respectivamente, para tempos de reação de 120 min.

Finalmente, é importante salientar que a baixa DBO deste tipo de resíduos impede uma eficiência mais expressiva dos processos biológicos tradicionais. Desta forma, um polimento final torna-se essencial.

POA – 18
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO PROCESSO
FOTOCATALÍTICO UV/TiO₂

Patrícia Sottoriva (PG)¹; Marcio Barreto Rodrigues (PG)¹; Claudinei F. Melo (IC)¹
Patricio Peralta-Zamora (PQ)²; Flávio T. da Silva (PQ)¹ e Teresa C. B. Paiva (PQ)¹
(1) Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Departamento de Biotecnologia
patricia@debiq.fauenquil.br; teresa@debiq.fauenquil.br
(2) Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química
zamora@quimica.ufpr.br

A indústria têxtil desempenha papel importantíssimo no aspecto sócio-econômico de um país, podendo ser considerada um dos setores mais importantes da economia brasileira. No entanto, é de conhecimento geral que as atividades industriais vem ocasionando impactos de altíssima gravidade no meio ambiente. Dentro deste contexto, a indústria têxtil apresenta-se como agente poluidor em potencial, por gerar grande volume de efluentes com elevada carga orgânica e altamente colorido. Os processos oxidativos avançados, em especial o processo UV/TiO₂, caracterizam-se por degradar matéria orgânica levando-a até CO₂ e H₂O, promovendo desta forma remoção total da coloração e diminuição de alguns parâmetros críticos como DBO, DQO e toxicidade.

Este trabalho destina-se ao estudo da degradação fotocatalítica de um efluente oriundo da indústria têxtil (DQO 2500 mgO₂.L⁻¹; pH 12; DBO 879 mgO₂.L⁻¹; Cl⁻ 887,5 mg.L⁻¹), utilizando-se sistema UV/TiO₂. Estudos preliminares de otimização foram realizados em um reator convencional (100 mL) assitido por irradiação externa, enquanto que estudos cinéticos posteriores foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional (300 mL), equipado com refrigeração a água, agitação magnética e sistema de oxigenação (80 mL.min⁻¹). A radiação UV foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (Philips), sem o bulbo protetor, inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. A eficiência do processo foi monitorada por espectroscopia UV-VIS, utilizando-se um espectrofotômetro U-2000 Hitachi, determinação da demanda química de oxigênio (DQO), análises cromatográficas utilizando coluna RP-18 em cromatógrafo Shimadzu LC-10AD e determinação de toxicidade aguda por ensaio respirométrico, utilizando-se E. Coli.

A descoloração do efluente foi de aproximadamente 75% nos primeiros 45 min de reação. Nos tempos que sugeriram o término da reação (180 min), a descoloração foi de aproximadamente 90%, com redução de 15% da DQO. As análises cromatográficas indicaram picos característicos dos compostos de tingimento e agentes auxiliares, ocorrendo modificações significativas destes durante o tratamento. A toxicidade aguda inicial do efluente, expressa em termos de inibição do processo respiratório da cultura de bactérias, foi superior a 65% com concentração de 6% v/v. No decorrer do tratamento a toxicidade foi sistematicamente reduzida, não apresentando inibição do processo respiratório após 180 min.

POA – 19
INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS EMERGENTES NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE NITROCELULOSE - TRATAMENTO COM
FUNGOS ASPERGILLUS 2BNL1 E BIOPOLÍMEROS DE ALGINATO
DOPADOS COM TiO₂

Marcio Barreto Rodrigues (PG)¹; João V. B. Souza (PG)¹; Erica S. Da Silva (PG)¹;
Mariele Oliveira (IC)¹; Patricia Sottoriva (PG)¹; Flávio T. da Silva (PQ)¹ e Teresa C.
B. Paiva (PQ)¹

(1) Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Departamento de
Biotecnologia.

barreto@debiq.fauenquil.br

Em função da complexidade dos resíduos de origem industrial, como o caso dos efluentes da indústria de Nitrocelulose, a utilização de apenas um processo de tratamento isolado é incapaz de remediar, com eficiência, todos os parâmetros físico-químicos e bio-toxicológicos relevantes. Por outro lado, a combinação de processos biológicos e processos oxidativos avançados possuem potencial tanto para eliminar compostos orgânicos tóxicos, e, conseqüentemente, favorecer aumentos significativos de biodegradabilidade, como para remediar parâmetros físico-químicos remanescentes. O presente trabalho, avalia as contribuições da integração de um processo biológico fundamentado na ação de um fungo denominado *Aspergillus 2BNL1*, com um processo oxidativo avançado que utiliza biopolímeros de alginato dopados com TiO₂. O microorganismo *Aspergillus 2BNL1* foi selecionado e isolado do lodo ativado de efluente de delignificação de celulose, enquanto que os biopolímeros foram obtidos a partir de uma suspensão mista de TiO₂ (Degussa P25) e alginato de sódio (Synth). Os tratamentos com fungo foram conduzidos utilizando 250 mL de efluente de delignificação 10% e 25 g de biomassa fúngica pré-inoculada. Os tratamentos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se 20 g de biopolímeros dopados e 200 mL do mesmo efluente. Os tratamentos fotocatalíticos foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional, dotado de agitação magnética, refrigeração e irradiado com um lâmpada de vapor de mercúrio de 125 Watts. Algumas avaliações preliminares indicaram que a melhor combinação para redução de DQO (48%), Fenóis totais (61%) e Cor (100%) é aquela representada pela seqüência Fungo/Fotocatálise. Neste contexto, os processos isolados e a combinação Fotocatálise/Fungo apresentaram eficiências de degradação inferiores. Análises espectrofotométricas realizadas nas regiões visível e ultravioleta também sugeriram que a combinação Fungo/Fotocatálise seria a mais eficiente na redução de cor e de compostos de natureza aromática. Para esta combinação, testes de inibição respirométrica realizados com a bactéria *Escherichia Coli* indicaram uma redução total de toxicidade relativa após tratamento.

POA – 20
**REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO DE UMA INDÚSTRIA
DE NITROCELULOSE UTILIZANDO PROCESSO UV/ZnO E UV/TiO₂**

João P.A. Silva (IC); Flávio T. da Silva (PQ) e Teresa C. B. Paiva (PQ)
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Departamento de Biotecnologia.
teresa@debiq.fauenquil.br

Os vários processos industriais acarretam na formação de subprodutos não intencionais, os quais muitas vezes tem como destino o meio ambiente. Apesar da grande preocupação dos dias atuais em evitar episódios de contaminação ambiental, estes continuam ocorrendo, principalmente por que grande parte dos processos industriais são intrinsecamente poluentes. Uma importante parcela da contaminação ambiental pode ser atribuída às atividades das indústrias papeleras, devido aos resíduos gerados nos processos de polpação e branqueamento de materiais lignocelulósicos. Tais resíduos caracterizam-se por sua alta taxa de compostos tóxicos dissolvidos, e que quando lançados ao meio ambiente de maneira incorreta podem causar sérios danos. O estudo de novas alternativas para tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica. Com esse objetivo foi desenvolvido nesse trabalho o estudo da degradação fotocatalítica de um efluente oriundo de uma indústria de nitrocelulose, gerados a partir dos estágios de branqueamento da polpa de algodão, utilizando-se hipoclorito de sódio. O tratamento foi realizado adicionando-se 6,4 mg do catalisador ZnO ou TiO₂, a 80 mL do efluente, e irradiando o meio reacional com uma lâmpada UV de 250 W, por um período de 120 min, com agitação magnética e sob borbulhamento constante de oxigênio, a uma vazão de 40 mL/min. Na caracterização foram determinados a massa de sólidos totais do efluente, o teor de cinzas da massa de sólidos, a cor, o teor de fenóis totais, as concentrações de cloro, o pH, o teor de compostos solúveis e insolúveis em meio ácido e a distribuição de massa molar. Em ambos os tratamentos, não foi observado nenhuma variação significativa tanto na massa de sólidos totais quanto no teor de cinzas desta massa. Foi observada uma considerável redução no teor de COT (76% e 11% para ZnO e TiO₂, respectivamente), compostos orgânicos insolúveis em meio ácido (44% e 28% para ZnO e TiO₂, respectivamente) e no teor de cloro (88,4% e 87,2% para ZnO e TiO₂, respectivamente). Um aumento na cor, no teor de fenóis reativos ao RF e no teor de compostos orgânicos solúveis em meio ácido, foi observado para ambos os tratamentos. A distribuição de massa molar dos compostos do efluente mostrou duas frações principais, uma de massa molar mais alta, representando cerca de 8,5% da área total do cromatograma e tendo massa molar média acima da massa estimada em 10 Kg/mol. A fração de menor massa molar, correspondendo a cerca de 91,3% da área total, apresentou massa molar média estimada em 252 g/mol. A distribuição de massa molar dos compostos dos efluentes tratados com ZnO e TiO₂ foram semelhantes, onde foi possível observar que a fração de maior massa molar mostrou-se recalcitrante ao tratamento, e que a fração de menor massa molar sofreu uma despolimerização parcial, ocorrendo assim um pequeno deslocamento na base do pico.

POA – 21
ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
NO AUMENTO DA BIODEGRADABILIDADE DE CHORUME DE ATERRO
SANITÁRIO

Josmaria Lopes de Moraes¹, Carla Sirtori¹, Patricio Peralta Zamora¹, Airton Kunz²
¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná CP19081, 81531-990
Curitiba-PR. josmaria@cefetpr.br

² Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Concórdia-SC.

O percolato de aterro sanitário (chorume), produto da degradação química e microbiológica do lixo, é um líquido escuro, de odor desagradável, contendo alta carga orgânica e grande número de poluentes. Nos aterros sanitários em funcionamento no Brasil, o sistema de tratamento mais comum, quando existente, costuma ser fundamentado em processos biológicos. No entanto, devido à composição complexa e significativamente variável do chorume, sua reduzida biodegradabilidade e presença de compostos orgânicos recalcitrantes, a eficiência desse tipo de tratamento é reduzida.

Em função desta complexidade, uma nova estratégia está sendo estudada para o tratamento desta matriz. A metodologia empregada consiste em submeter a matriz a um processo oxidativo avançado, com o objetivo de aumentar sua biodegradabilidade. O chorume previamente tratado é, então, submetido a um sistema de lodo ativado em batelada.

A otimização foi realizada via planejamento fatorial para os processos UV-H₂O₂, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea (TiO₂). Os processos foram aplicados sobre amostras de chorume coletado em celas da parte mais antiga do aterro sanitário da Cachimba (Curitiba-PR). O chorume apresentava características de fase metanogênica: pH básico, altas concentrações de amônia e alcalinidade. Os valores de DQO variaram de 4800 a 8600 mg O₂/L, a biodegradabilidade determinada pela razão DBO₅/DQO foi de zero a 0,21.

Foram realizadas cinéticas de até 60 min, em reator de bancada, sendo observadas reduções de DQO entre 17 a 29% e aumento da biodegradabilidade para valores entre 0,30 e 0,44, para todos os processos oxidativos empregados. Após 72 horas de tratamento em sistema de lodo ativado, reduções de DQO da ordem de 25 a 30% foram observadas para os efluentes brutos, enquanto que para resíduos pré-tratados a redução alcançou valores próximos a 60%. Dentre os processos oxidativos avançados estudados o sistema UV-H₂O₂ apresentou os melhores resultados, correspondendo a uma remoção de DQO da ordem de 90%, quando na forma integrada.

Os sistemas estudados UV-H₂O₂ e foto-Fenton e fotocatalise heterogênea, induzem importantes modificações no chorume, fato que se traduziu em aumento da biodegradabilidade traduzido pela relação DBO₅/DQO, e que foi confirmado pelos melhores resultados de redução de DQO para o chorume previamente tratado por Processos Oxidativos Avançados.

POA – 22
REMEDIAÇÃO DE RESÍDUOS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL POR
PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS

Elias Tauchert (IC), Silvana Schneider(IC), Lídia Lima (PG), Patricio Peralta-Zamora (PQ)
Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química.
zamora@quimica.ufpr.br

Em função de toda a problemática que surge do caráter poluidor dos processos industriais, e ante as dificuldades encontradas na modificação de processos e substituição de insumos, o desenvolvimento de processos orientados à remediação de resíduos industriais continua sendo uma das principais armas de combate contra este tipo de impacto. Esta constatação tem servido de incentivo para o desenvolvimento de novas alternativas de tratamento, dentre as que destaca a fotocatalise heterogênea. Inúmeros estudos demonstram a elevada capacidade degradativa destes sistemas, operando em condições experimentais bastante simples. Infelizmente, o desenvolvimento de sistemas para o tratamento em grande escala tem sido bastante dificultado, principalmente em função das inconveniências que derivam do seu caráter heterogêneo. Para contornar este problema, principalmente no que diz respeito à separação do semicondutor no final do processo, muitos sistemas que operam com fotocatalisadores suportados tem sido propostos. Dentro deste contexto, grande destaque pode ser dado aos sistemas fotoeletroquímicos, os quais, além de operar com uma forma imobilizada de fotocatalisador, podem permitir importantes melhoras na eficiência do processo de separação de cargas.

Neste trabalho, a eficiência de um sistema fotoeletroquímico foi avaliada em relação à remediação de duas matrizes de grande relevância ambiental (efluente têxtil e percolado de aterro sanitário). Com este objetivo, um reator fotoeletroquímico de bancada foi construído, utilizando-se um anodo circular de titânio revestido por um filme fino de óxidos de titânio e rutênio (70%/30%, respectivamente). Como catodo, foi utilizada uma rede de titânio metálico. A fase interna do anodo foi exposta a radiação ultravioleta, proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio 125 W, inserida na solução com ajuda de um bulbo de quartzo. O sistema foi alimentado por uma fonte externa, mantendo-se uma densidade de corrente de aproximadamente 10 mAcm^{-2} .

Preliminarmente, estudos de otimização foram realizados, utilizando-se substratos padrão representativos dos resíduos em questão. Isto é: corantes reativos, para efluente têxtil, e ácidos húmicos, para percolado de aterro sanitário.

Nos estudos envolvendo efluente têxtil, descolorações completas e remoções de DQO da ordem de 80% foram observadas em tempos de reação de 30 e 120 min, respectivamente.

Para o percolado de aterro sanitário, descolorações de aproximadamente 50% e reduções de DQO inferiores a 20% foram observadas, ao final de 5 horas de tratamento. Sensíveis melhoras foram observadas quando um procedimento prévio de precipitação de ácidos húmicos foi aplicado.

Todos os ensaios permitiram verificar um significativo efeito sinérgico entre os processos foto e eletroquímico.

POA – 23
REMEDIÇÃO DE EFLUENTES PAPELEIROS UTILIZANDO-SE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS

Patricio Peralta-Zamora (PQ), Sérgio Renato Vaz (PG),
Livia Melo Carneiro(IC)
Departamento de Química – UFPR
zamora@quimica.ufpr.br; srvaz@quimica.ufpr.br; livia@quimica.ufpr.br

Com a atual conscientização da necessidade de proteção do meio ambiente e com o surgimento de leis de proteção mais severas, tem-se aumentado a preocupação em controlar os efeitos dos poluentes e o interesse pelo desenvolvimento de tecnologias modernas para tratamento de águas e efluentes industriais. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade dos processos oxidativos avançados (sistema UV/H₂O₂) em relação à remediação de efluentes da indústria papelreira.

O tratamento realizou-se em reator fotoquímico de 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação (45 mL.min⁻¹). A radiação Ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125W, isenta do bulbo original de vidro, inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo.

Estudos preliminares de otimização envolveram soluções aquosas de fenol, espécie química bastante representativa daquelas que caracterizam os efluentes de polpação de madeira e branqueamento de polpas de celulose. Posteriormente, estudos de degradação de lignina e efluentes papelreiros (de polpação e branqueamento) foram realizados, utilizando-se as condições experimentais previamente otimizadas.

Resultados bastante favoráveis foram verificados, em cinéticas realizadas em escala de bancada. No caso de fenol, reduções de DQO e fenóis totais superiores a 95% foram observadas, em tempos de reação de 60 minutos. Para lignina, a redução destes parâmetros atingiu valores superiores a 80%, em tempos de reação de 90 min. Em uma segunda etapa, efluentes de polpação e branqueamento foram submetidos a tratamento, utilizando-se um sistema de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio. Trabalhando-se com um sistema de três adições sucessivas grande parte dos parâmetros monitorados foram remediados, em tempos de 150 min. Estudos de degradação com sistemas contínuos estão sendo realizados no momento, com resultados bastante promissores.

POA – 24
AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE ATUAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS
NA FOTOCATÁLISE DE PESTICIDAS

José R. Garbin (PG)^{1,2}, Marcelo L. Simões (PG)^{1,2}, Wilson T. L. da Silva (PQ)¹,
Débora M. B. P. Milori (PQ)¹, Ladislau Martin-Neto (PQ)¹

(1) Embrapa Instrumentação Agropecuária.

(2) USP-Interunidades (EESC/IFSC/IQSC)

garbin@cnpdia.embrapa.br

A fotocatalise tem se mostrado uma das técnicas mais promissoras para o tratamento de água contaminada com resíduos de pesticidas, permitindo que se atinja a mineralização destes resíduos. O mecanismo de atuação dos fotocatalisadores, como o dióxido de titânio (TiO₂) baseia-se na produção de radicais hidroxil (•OH), que seriam os principais responsáveis pelo ataque às moléculas de pesticidas, iniciando e/ou acelerando sua degradação. As chamadas Substâncias Húmicas (SH) são moléculas naturalmente presentes em solos e águas e que também possuem a capacidade de fotogerar radicais •OH podendo, assim, exercer influência sobre a fotólise dos resíduos. Neste trabalho, buscou-se um melhor entendimento a respeito da forma de atuação das SH quando adicionadas à solução a ser tratada, acompanhando suas influências sobre o processo de fotólise e suas capacidades de atuarem como fotocatalisadores. Foi promovida a fotólise de resíduos dos pesticidas Atrazina, Imazaquin e Iprodione, diluídos em água, na presença de TiO₂ comercial e Ácidos Húmicos (AH) padrões adquiridos da International Humic Substances Society (IHSS). Através de medidas de espectroscopia de absorção UV-visível, emissão de fluorescência e voltametria, observou-se que o TiO₂ gera uma melhora na eficiência da fotólise (em relação à fotólise direta) que aumenta com sua concentração na solução até atingir um patamar estacionário, representando sua eficiência quântica. Os AH, embora também produzam radicais •OH, só mostraram-se eficientes como fotocatalisadores dentro de uma estreita faixa de concentrações, que foi diferente para cada um dos pesticidas utilizados. Já a presença de AH em conjunto com o TiO₂ mostrou-se sempre prejudicial à fotólise, gerando uma diminuição na eficiência do processo proporcional à concentração de AH utilizada. Com a técnica de spin-trapping por Ressonância Paramagnética Eletrônica, pôde-se acompanhar a fotogeração de radicais •OH por TiO₂ e AH, comparando suas capacidades fotocatalíticas. Utilizou-se nestas medidas o spin-trap DMPO (5,5-dimetilpirrolina-N-óxido), adquirido da Aldrich. Os resultados indicam que os AH apresentam, simultaneamente, fotogeração e supressão de radicais •OH, sendo a combinação destes efeitos responsável pela faixa de concentração em que estes compostos poderiam atuar como fotocatalisadores. As diferenças na capacidade de fotogerar radicais •OH entre os AH estudados são o ponto de partida em nosso trabalho para entender os mecanismos envolvidos no processo, e continuam em estudo. O efeito supressivo, por sua vez, correlacionou-se com as diferentes composições químicas dos AH utilizados, refletindo a preferência dos radicais •OH em atacar grupos aromáticos e ligações insaturadas de carbono em moléculas orgânicas.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE TiO₂ E TiO₂ DOPADO COM BAIXOS TEORES DE Ce E Nb OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DESTRUIÇÃO DO CORANTE RODAMINA 6GValdemir Velani (PG)¹, Luis Otavio de Sousa Bulhões (PQ)¹

(1) Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - UFSCar

velani@dq.ufscar.br; dlob@power.ufscar.br

A utilização de TiO₂ como fotocatalisador está limitada por fatores como, alta energia para a geração do par e⁻/h⁺ (E_g = 3,2eV = 388 nm), elevadas constantes de recombinação desses portadores de carga e baixa velocidade de transferência do elétron ao oxigênio. Entre as fases cristalinas do TiO₂ a que apresenta maior atividade fotocatalítica é a anatase porque apresenta uma maior densidade de grupos OH⁻ em relação à fase rutilo e menor velocidade de recombinação do par e⁻/h⁺, implicando em uma maior concentração de radicais OH[•]. Neste trabalho são relatados os resultados da síntese, onde foi feito um planejamento para se obter pós de TiO₂ preferencialmente em fase anatase e com elevada área superficial. O método dos precursores poliméricos (Pechini) revelou-se bastante adequado, uma vez que a fração de fase anatase (X_A) mostrou-se dependente da relação Ti:AC:EG (AC = ácido cítrico e EG = etilenoglicol). Após a otimização da síntese (X_A ≈ 1) foram realizadas as dopagens com teores de Ce e Nb entre 2,5-10 mmol/mol de titânio. Em seguida estes óxidos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia Raman para identificação das fases e por reflectância difusa UV-VIS para a obtenção dos espectros de absorção e determinação da energia de gap (E_g). As áreas específicas foram determinadas por isotermas de BET. A avaliação do processo de recombinação do par e⁻/h⁺ foi realizada por fotoluminescência. Foram também realizadas voltametrias de varredura linear com a finalidade de se determinar os valores de fotocorrente. Esta última medida foi realizada em filmes de TiO₂ depositados por dip coating em ITO.

Com relação à fotodegradação do corante Rodamina 6G foi verificado que a cinética é de pseudo-primeira ordem. Sendo que os pós de TiO₂ dopados com Ce e Nb são mais eficientes na fotodegradação do corante do que o TiO₂ puro. No caso do Nb a atividade fotocatalítica é máxima na presença de 2,5 mmol desse dopante (aumento de 3,5 vezes) e depois decresce com teores maiores desse dopante. Com relação ao Ce, o aumento é cerca de 2 vezes nos diferentes teores de Ce adicionados ao TiO₂. Estes aumentos na atividade fotocatalítica do TiO₂ podem ser explicados mediante os efeitos provocados pela incorporação desses dopantes. Entre estes efeitos os mais relevantes são: aumento da área específica, maior capacidade de absorção de luz visível, diminuição do processo de recombinação do par e⁻/h⁺ e variações nos valores de fotocorrente. Por exemplo, a presença de 5 mmol de Nb provoca um aumento de 1,5 vezes na fotocorrente do TiO₂.

Agradecimentos: CNPq, FAPESP

POA – 26
REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON PARA A OXIDAÇÃO DO PIGMENTO
“PERMANENTE LACA VERMELHO LC-BR”

Clóvis Eduardo Godoy Ilha (PG), Susan F. Shintaku (PG), Antônio J. Moraes
Guarità-Santos (PQ), Denise Imbroisi (PQ), Jurandir Rodrigues de Souza (PQ)

(1) Instituto de Química - UnB

ilha@unb.br

Este trabalho apresenta o resultado do estudo das reações de Fenton e Foto-Fenton para a oxidação do pigmento “Permanente Laca Vermelho LC-BR (Pigment Red 53:1”, produzido pela CLARIANT S/A). Empregou-se soluções aquosas com concentrações baixas de pigmento (entre 5 a 10 ppm), e a reação ocorreu com diferentes concentrações peróxido de hidrogênio (de 5 a 300 ppm) e com a adição alternada de cloreto férrico (de 1,65 a 5 ppm de Fe^{+3}); e de sulfato ferroso (de 0,5 a 11 ppm de Fe^{+2}). Também foi experimentada a adição de 3 ppm de sulfato de cobre. Os experimentos ocorreram no escuro e em presença de: luz artificial comum, luz solar luz artificial UV. As reações foram realizadas em bancada, ao ar livre e empregando um reator fotoquímico. Foram estudadas as condições operacionais mais adequadas para esse reator fotoquímico, de modo a fornecer dados para um projeto piloto de estação de descontaminação de efluentes carregados em corantes e pigmentos. O emprego de Cu^{2+} , embora promova a degradação do pigmento, apresentou resultados inferiores aos obtidos com Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Nas reações em ambiente sem luz UV, a degradação só foi significativa com o uso de sulfato ferroso. Já na presença de ultra-violeta, a reação de foto-Fenton apresentou rendimentos semelhantes para Fe^{+2} e Fe^{+3} , com uma oxidação muito acelerada nos primeiros vinte minutos. Em 40 minutos de reação, foi observada uma diminuição de mais de 90% da absortividade em 490 nm, verificada no pigmento.

POA – 27
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: APLICAÇÃO AO TRATAMENTO DE
EFLUENTES SINTÉTICOS COM ALTOS TEORES DE CORANTES
ORGÂNICOS

Susan da F. Shintaku (PG)¹, Clovis E.G. Ilha (PG)¹, Denise Imbroisi (PQ)¹, Antônio J.M. Guaritá dos Santos (PQ)¹, Patrícia F.L. Machado (PQ)¹

¹Universidade de Brasília – UnB

A grande diversidade de poluentes de diferentes composições químicas exclui a possibilidade de emprego de um método de tratamento universal e abre um leque para o desenvolvimento de métodos de tratamento especiais para a descontaminação de efluente. Este trabalho investiga a degradação de efluentes sintéticos contendo corantes orgânicos, através da utilização de processos oxidativos avançados com o emprego do catalisador heterogêneo, ZnO, e o efeito da concentração dos mesmos e a intensidade da luz incidente.

Os corantes orgânicos utilizados para simular um efluente foram o Índigo Carmim, Negro de Eriocromo T e Rodamina B. O procedimento experimental baseou-se na degradação dos respectivos corantes com o óxido de zinco, um catalisador de custo relativamente baixo. Nesta etapa do trabalho avaliou-se a degradação dos corantes por espectroscopia de absorção molecular na região do visível. Os parâmetros considerados foram razão corante/catalisador na presença e na ausência de luz. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos e o tempo necessário para se atingir a máxima degradação para aquela condição.

Tabela 1: Degradação dos efluentes sintéticos

Corante	Luz	Degradação Observada (%)				Tempo (dias)
		Corante:ZnO 1:200	Corante:ZnO 1:400	Corante:ZnO 1:600	Corante:ZnO 1:000	
Rodamina B	presença	85,7%	95,2%	95,9%	93,9%	11
	ausência	4,2%	2,8%	4,2%	1,4%	4
Índigo Carmim	presença	90,0%	77,5%	67,7%	100%	12
	ausência	19,2%	27,5%	37,5%	40,0%	4
Negro de Eriocromo T	presença	70,6%	85,9%	92,9%	95,3%	8
	ausência	1,2%	35,3%	53,0%	76,5%	4

Observou-se que a quantidade de catalisador no sistema é diretamente proporcional ao decaimento da concentração do corante na solução, tendo a luz um papel fundamental, uma vez que, sem ela a degradação atinge um máximo por volta de 4 dias de contato.

O processo fotocatalítico utilizando o ZnO como catalisador apresenta-se como um método viável para degradação de efluentes contendo Índigo Carmim, Rodamina B e Negro de Eriocromo T, sendo observada a razão corante/catalisador e a intensidade da luz incidente. Estudos estão em andamento em nosso laboratório para viabilizar a utilização do método em escala piloto.

POA – 28
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM PETRÓLEO USANDO
DIÓXIDO DE TITÂNIO

Jayne V.B. Melo (PG)¹, Roberta L. Ziolli (PQ)²

(1) Departamento de Química – PUC-Rio
jaynemelo@yahoo.com.br

(2) Departamento de Química – PUC-Rio
rziolli@rdc.puc-rio.br

Este trabalho visou a possibilidade da aplicação da fotocatalise heterogênea (da classe dos Processos Oxidativos Avançados) utilizando o dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador como uma alternativa para remediação de solos contaminados com petróleo. Para avaliar o desempenho do processo foi desenvolvido um reator de bancada de modo a permitir a irradiação UV (artificial - lâmpada a vapor de mercúrio) das amostras a serem fotocatalisadas. Para a execução dos experimentos optou-se por trabalhar com dois tipos de solos distintos e representativos do estado do Rio de Janeiro que estariam sujeitos à contaminação por petróleo (com maior probabilidade de ocorrência). Foram coletadas amostras de: i) um solo transportado (proveniente da praia de Camboinhas, Niterói/RJ) e ii) um solo residual proveniente do talude situado em Duque de Caxias, RJ. Posteriormente às etapas de classificação deduzimos ser a amostra de solo transportado uma areia grossa e a amostra de solo residual um silte. Na primeira etapa para avaliar a taxa de degradação alcançada no processo de remediação procedemos à contaminação da amostra de areia grossa com petróleo grau API 22,3 em concentrações de 5.000 mg kg⁻¹ e expusemos o conjunto à irradiação artificial UV por um período de 60 horas. Na segunda etapa dos experimentos procedemos à contaminação da amostra de silte com petróleo grau API 22,3 em concentrações de 50.000 mg kg⁻¹ e expusemos o conjunto à irradiação artificial UV por um período de 120 horas. O acompanhamento dos experimentos foi feito através da determinação de hidrocarbonetos de petróleo totais por infravermelho (TPH/IR, do inglês) e de carbono orgânico total (COT). Durante os experimentos também foram monitoradas a temperatura e a intensidade de radiação a qual as amostras foram expostas. Os resultados obtidos nos experimentos de remediação da areia grossa (solo transportado) com 120 horas de exposição UV alcançaram patamares de taxa de degradação da ordem de 21 %. Os resultados obtidos nos experimentos de remediação do silte (solo residual) com 120 horas de exposição UV alcançaram patamares de 23% de taxa de degradação. Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram claramente que a presença do dióxido de titânio acelera a degradação do petróleo na camada superficial do solo. Um fator de grande relevância para o processo é que as características físico-químicas do TiO₂ permitem sua utilização “in situ”, ou seja a incorporação ao solo a ser remediado é obtido através de operações de fácil execução. Outro fator relevante é que o TiO₂ permite a utilização da energia solar como fonte de radiação UV (que no caso do Brasil é um fator bastante relevante devido ao clima tropical). Durante o processo observou-se que a umidade, a variação de intensidade luminosa, bem como os tipos de solos e contaminantes são fatores que influem diretamente na eficácia da remediação e, portanto merecem ser melhor estudados.

POA – 29
**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS POR OXIDAÇÃO
COM H₂O₂ FOTOATIVADO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Fabiana V. da Fonseca (PG)¹, Lidia Yokoyama (PQ)¹, Luiz Alberto César Teixeira
(PG)² Tatiana Pery Batista (IC)³

(1) Escola de Química - UFRJ
fabianavf@ig.com.br , lidia@eq.ufrj.br

(2) DCMM – PUC-Rio

(3) Instituto de Química – UFRJ

A indústria têxtil utiliza em suas operações, grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos, o que resulta na geração de efluentes com elevado potencial poluidor. Os corantes reativos por apresentarem elevada solubilidade em água são facilmente arrastados nos efluentes, causando uma poluição visual facilmente perceptível.

Durante a etapa de coloração da atividade têxtil, são adicionados aos banhos de corantes reativos quantidades significativas de uréia e NaCl, que agem aumentando a solubilidade e a fixação do corante na fibra, respectivamente. Estes aditivos permitem uma melhor qualidade ao produto final, porém, também são arrastados nos efluentes juntamente com os corantes.

O objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de corantes reativos em efluentes têxteis por oxidação H₂O₂/UV e, verificar a influência de algumas variáveis (pH, conc. de H₂O₂, conc. de uréia e conc. de NaCl) no processo de descoloração. Para tal, foi realizado um planejamento fatorial estatístico com 4 variáveis e dois níveis (2⁴), tendo como variável de resposta a porcentagem de corante removida na solução.

Os ensaios foram conduzidos em batelada, utilizando uma solução sintética do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN 150, e os demais componentes adicionados de acordo com o planejamento fatorial. A radiação UV foi feita usando três lâmpadas de 30cm, cada uma com potência nominal de 15W. A remoção da cor foi acompanhada pela leitura das absorbâncias à 516nm, ao final de 1 hora. Os resultados do planejamento fatorial estatístico foram analisados através do software Statística 5.0.

O sistema H₂O₂/UV utilizado no presente trabalho mostrou-se efetivo para remoção de cor em corantes reativos, obtendo-se até 99% de remoção em condições específicas. O planejamento fatorial indicou que o pH não tem influência no processo de descoloração, porém sua interação com outras variáveis apresenta um efeito positivo, melhorando a % removida de corante na solução. A variável mais significativa foi a concentração de H₂O₂, que age aumentando a remoção de cor em aproximadamente 50%, a medida que passa de seu nível inferior de 5mM para o superior de 20mM. A variável NaCl apresentou um efeito negativo significativo nos experimentos no nível superior de 3,5 g/L , desfavorecendo o processo de descoloração de corantes reativos por oxidação H₂O₂/UV.

Agradecimentos: CNPq

POA – 30
UTILIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA REMOÇÃO DE COR DE
EFLUENTE DE INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

Lídia Yokoyama(PQ)¹, Luiz Alberto Teixeira(PQ)², Isabella B. Scorzelli(PQ)³
Escola de Química – UFRJ
lidia@eq.ufrj.br

(2) Depto. Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio
teixeira@dcmu.puc-rio.br

(3) Depto. Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio
isabella@scorzelli.com.br

A presença de cor em um efluente industrial, como de indústrias alimentícias e farmacêuticas, em alguns casos não causa danos à saúde, nem ao ecossistema, mas o impacto ambiental é visual e negativo. A legislação ambiental, nestes casos representada pela Resolução Conama 20/86 diz no art. 23 – “os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento nos termos desta resolução”, isto é, se um corpo receptor é classificado como Classe 2 deverá possuir nível de cor do corpo d’água até 75 mg Pt/l. A não conformidade deste item pode levar a infrações pelo órgão ambiental e constantes ações e reclamações por parte da comunidade local denegrindo a imagem institucional da empresa. A remoção de cor de efluentes farmacêuticos por tratamentos convencionais pode não ser efetivo. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção de cor do efluente de uma indústria farmacêutica através da aplicação direta e pelo processo Fenton. As amostras testadas foram recolhidas após o tratamento biológico. O efluente neste ponto apresenta-se azul celeste. Ensaios de tratabilidade foram realizados em escala de bancada. Os seguintes parâmetros foram estudados: concentração de FeSO_4 e de H_2O_2 (relação estequiométrica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 1:5 e 1:20). A cor foi determinada pelo método espectrofotométrico usando aparelho da HACH. Verificou-se que não houve variação da cor quando se utilizou o processo de aplicação direta de H_2O_2 . No entanto, a remoção de cor ocorreu quando foi utilizado o processo Fenton em ambas as relações estequiométricas. Na análise preliminar visual, os efluentes tratados tornaram-se incolor. Através do método espectrofotométrico, os seguintes resultados foram obtidos: amostra original 155 mg/L PtCo, amostra tratada A (1:5) 41 mg/L PtCo e amostra tratada B (1:20) 57 mg/L PtCo. Estes resultados demonstram que o tratamento com Fenton enquadra o efluente no nível de cor exigido pela lei. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que, do ponto de vista operacional e econômico, o processo Fenton é viável para a remoção de cor deste efluente farmacêutico. A maior desvantagem deste processo está na geração de lodo contendo ferro, possivelmente um resíduo classificado como Classe I ou II – perigoso ou não inerte. O descarte ou aproveitamento deste resíduo deve ser analisado criteriosamente, de forma a obter resultados conclusivos quanto ao destino e custos da geração destes.

POA – 31
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SURFACTANTES PRESENTES EN
DETERGENTES COMERCIALES: COMPARACIÓN DEL COSTO ENERGÉTICO
DE TRATAMIENTO ENTRE DOS TIPOS DE REACTOR CON TiO₂
INMOVILIZADO

C. Lizama(PG)^a, C. Bravo(PG)^b, C. Caneo(FM)^c, M. Ollino(PQ)^{c*}

^a Laboratorio de Recursos Renovables, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Facultad de Ciencias, Universidad Católica de la Santísima Concepción,
Concepción, Chile

^c Departamento de Química, Universidad Técnica Federico Santa María,
Valparaíso, Chile

Mario.Ollino@qui.utfsm.cl

La eficiencia de dos diferentes reactores de flujo continuo que utilizan TiO₂ inmovilizado se evaluó en la degradación fotocatalítica de dos surfactantes de gran uso industrial, lauril sulfato de sodio (LSS) y dodecil benceno sulfonato de sodio (DBSS). Un fotorreactor consistió en un serpentín de vidrio Pyrex, con un volumen interno de aproximadamente 110 [mL], recubierto interiormente por una delgada capa de dióxido de titanio. Por el interior del serpentín se ubicó un tubo fluorescente de rango UV (luz negra). El otro fotorreactor fue del tipo columna rellena, construido con dos tubos concéntricos de vidrio dispuestos en torno a un tubo fluorescente con $\lambda = 360$ [nm]. El volumen disponible para la solución residente en el reactor, previamente relleno con anillos Raschig de vidrio Pyrex recubiertos por dióxido de titanio era de 700 [mL]. En ambos tipos de reactor, se mantuvo una permanente recirculación de la solución tratada mediante una bomba peristáltica. Para cada caso se determinó la influencia de los parámetros pH, flujo de aire, caudal de solución tratada, y número de unidades de tratamiento.

Para propósitos de comparación se determinó el costo energético de tratamiento para cada tipo de fotorreactor como la cifra de mérito EE/O, demostrándose que el dióxido de titanio soportado sobre anillos Raschig es más eficiente que el sistema de serpentín internamente recubierto con TiO₂. Sin embargo, este efecto depende en gran medida de la identidad del surfactante. Una vez establecidas las mejores condiciones para eliminar los surfactantes estudiados, estas fueron empleadas para tratar soluciones de dos detergentes comerciales alcanzándose un 80% de remoción en 60 [min] de irradiación.

POA – 32
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS FENÓLICOS
PRESENTES EN EFLUENTES INDUSTRIALES: COMPARACIÓN DEL COSTO
ENERGÉTICO DE TRATAMIENTO A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA

C. Lizama(PG)^a, M. Atenas(IC)^b, P. Serrano(IC)^b, C. Caneo(FM)^b, M. Ollino(PQ)^{b*}

^a Laboratorio de Recursos Renovables, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Departamento de Química, Universidad Técnica Federico Santa María,
Valparaíso, Chile

Mario.Ollino@qui.utfsm.cl

Se estudió el efecto de la longitud de onda de irradiación en la fotodegradación de los compuestos fenol y 4-clorofenol. Para experimentos realizados con $\lambda_{\text{irradiación}} = 360$ [nm] y con $\lambda_{\text{irradiación}} = 254$ [nm], se determinó la influencia de los parámetros pH, concentración de peróxido de hidrógeno y formas de uso del catalizador TiO₂. Para ello se utilizó un fotorreactor cilíndrico de vidrio dispuesto en torno a la fuente de irradiación, recirculando la solución tratada mediante una bomba peristáltica.

Al usar la lámpara de menor longitud de onda los resultados obtenidos para ambos compuestos indican que la degradación es más rápida en las siguientes condiciones: a valores de pH ácidos, al agregar H₂O₂ en proporción molar 10:1, y al utilizar el TiO₂ en suspensión. Sin embargo, se apreció que el uso del catalizador inmovilizado sobre anillos Raschig promueve reacciones con velocidades comparables a las del sistema suspendido, con costos energéticos de tratamiento (EE/O) similares, y con la ventaja de evitar la etapa final de filtración y la pérdida del catalizador debido a la aglomeración del TiO₂ que imposibilita su reutilización. Los resultados obtenidos al usar la lámpara de mayor longitud de onda muestran una tendencia similar, aunque con velocidades más bajas.

La interpretación de resultados indica un efecto sinérgico entre el aceptor de electrones, y el fotocatalizador a ambas longitudes de onda.

POA – 33
**INTERMEDIARIOS DE LA OXIDACION FOTOCATALIZADA DE RB-19 Y SU
RELACION CON LA TOXICIDAD AGUDA**

César Pincheira (IC), Cristian Lizama (PG), Juanita Freer (PQ) y
Héctor D. Mansilla (PQ)
Laboratorio de Recursos Renovables, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile
hmansill@udec.cl

La degradación fotocatalizada del colorante azo, azul reactivo 19 (RB-19) se realizó en condiciones optimizadas. Desde el inicio de la irradiación con lámpara de 254 nm, se observó una rápida decoloración, tanto en presencia de TiO_2 como de ZnO . En forma paralela a la degradación del colorante se observó un aumento significativo de la toxicidad aguda (MICROTOX) con ambos catalizadores, alcanzando valores máximos después de 10 minutos de irradiación y decayendo a cero después de 50 minutos. La evolución de la toxicidad es atribuída a la formación de las sustancias intermediarias formadas durante la fotocatalisis. No se observaron en la disolución inoes de Zn o Ti después de la reacción.

La identificación de algunos intermediarios de reacción se realizó mediante cromatografía gaseosa acoplada con detector de masas. Los resultados indican la formación de sustancias de masa molecular intermedio con grupos anhídrido, ácidos carboxílicos, aminas aromáticas y fenoles. A estos últimos se les atribuye la evolución toxicidad observada.

POA – 34
FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LA REACCION DE FENTON ASISTIDA
POR CATECOL

Jaime Rodríguez (PQ), David Contreras(PG), Claudia Oviedo(PG), Kimena Rojo
(IC), Juanita Freer (PQ) and Jaime Baeza (PQ)
Laboratorio de Recursos Renovables, Universidad de Concepción, Chile
jrodrig@udec.cl

Dihidroxibencenos (DHBs) reducen Fe(III) a Fe(II) y en presencia de H₂O₂ promueven una reacción de Fenton más eficiente que una convencional (Fe(II)/H₂O₂). El sistema DHB/Fe(III)/H₂O₂ es conocido como sistema de Hamilton y es utilizado en forma natural por los hongos para degradar madera. Este sistema permite la reducción de Fe(III) en un proceso cíclico (figura 1), generándose parte del H₂O₂ requerido y produciéndose radicales OH en forma controlada, todo lo que lleva al aumento de la eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos. En este trabajo se discuten los mecanismos involucrados en este sistema y la aplicación de CATECOL/Fe(III)/H₂O₂ en la oxidación de los compuestos: alcohol veratrílico, tribromofenol y EDTA-Fe(III). Las concentraciones de catecol, Fe(III), H₂O₂ y pH, para la oxidación de los distintos sustratos, fueron optimizadas mediante análisis multivariado. En todos los casos, tanto la oxidación del sustrato como la remoción de carbono orgánico total (TOC) fueron más eficientes con el sistema de Hamilton en comparación con el sistema Fe(II)/H₂O₂ a valores de pH entre 3 y 4. Los productos de reacción fueron identificados por GC-MS.

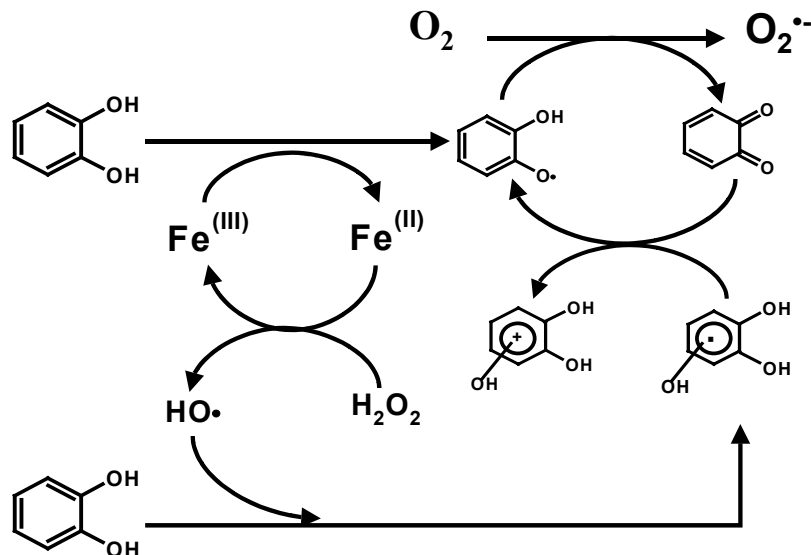


Figura 1. Amplificación de reacción de Fenton por el sistema de Hamilton

Agradecimientos: FONDECYT (grant N° 1010840) and DIUC (grant N° 201.0230.28-1-4)

POA – 35
FOTOCATALISIS HETEROGENEA DE CARBOFURAN UTILIZANDO DOS
GEOMETRIAS DE COLECCIÓN SOLAR

Diana I. Castillo (PG)¹, M. Teresa Leal (PQ)², Erick R. Bandala (PQ)³.

(1) Universidad Nacional Autónoma de México. DEPFI. Paseo Cuauhnáhuac 8532.

Jiutepec, Morelos. 62550 México.

dic_77@hotmail.com

(2) Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Paseo Cuauhnáhuac 8532.

Jiutepec, Morelos. 62550 México.

tereal@tlaloc.imta.mx

(3) Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Paseo Cuauhnáhuac 8532.

Jiutepec, Morelos. 62550 México.

ebandala@tlaloc.imta.mx

El empleo de plaguicidas en la agricultura es una práctica realizada de manera común en las últimas décadas. El carbofuran es un nematicida sistémico de amplio espectro, considerablemente usado en México en el control de varios cultivos. A pesar de su persistencia relativamente baja, el carbofuran ha sido identificado en muestras de agua y sedimento en varias zonas del país a concentraciones relativamente altas. Recientemente, la fotocatalisis empleando energía solar ha sido identificada como una tecnología efectiva, simple y económicamente competitiva para la restauración de agua contaminada con una gran variedad de compuestos químicos y microorganismos. Numerosos estudios de laboratorio y experimentos en planta piloto han sido realizados con el fin de probar la aplicabilidad de esta tecnología para la depuración de agua contaminada. Sin embargo, la realización de nuevos estudios que involucren contaminantes adicionales de interés particular es muy deseable si se quiere generar mayor conocimiento sobre el fundamento y la aplicabilidad de esta tecnología. El objetivo de este trabajo es mostrar los resultados de un estudio comparativo del empleo de dos geometrías de colección solar en la degradación de carbofuran. La fotocatalisis del contaminante modelo fue probado empleando dos diferentes geometrías de colección solar (concentrador de canal parabólico, CP y colector tubular sin concentración, CT), utilizando tres concentraciones del catalizador (0.05, 0.2 y 0.5 g/L) y tres concentraciones del modelo (10, 20 y 40 mg/L). Durante las pruebas experimentales se realizó la medición de la radiación solar incidente y el seguimiento del proceso fotocatalítico mediante espectrofotometría UV/Vis y la determinación de la demanda química oxígeno (DQO): Los resultados obtenidos sugieren diferencias significativas en la cinética del proceso relacionadas con la geometría de colección y la concentración del catalizador. Se observó que en el CP, los valores máximos de degradación fueron obtenidos para el nivel bajo de concentración de catalizador mientras que para el CT la concentración alta de catalizador promovió los valores más altos de los porcentajes de degradación. En cuanto al efecto de la concentración del plaguicida, la tendencia general es hacia una mayor reducción en la concentración de éste para concentraciones bajas.

POA – 36
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA AO TRATAMENTO DE ESGOTO
SANITÁRIO

Luiz Antonio Daniel (PQ)¹, Ivete Vasconcelos Lopes Ferreira (PG)²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos - USP

ldaniel@sc.usp.br

(2) Escola de Engenharia de São Carlos - USP

ivetelopes@uol.com.br

Este trabalho apresenta resultados da aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio imobilizado e aproveitamento da luz solar, no tratamento de esgoto sanitário. Foi avaliada a influência de parâmetros operacionais sobre a eficiência do processo na remoção de matéria orgânica e desinfecção do esgoto. Os experimentos foram realizados utilizando-se efluente de um reator anaeróbio tratando esgoto doméstico proveniente da rede coletora da cidade de São Carlos. O reator fotocatalítico consistiu, basicamente, de uma placa de vidro sobre a qual foi fixado o TiO_2 . Os ensaios foram do tipo batelada, com recirculação do esgoto durante 4 horas. O esgoto a ser submetido ao processo fotocatalítico era distribuído no topo da placa de vidro e coletado no final de sua extensão em um reservatório, de onde era bombeado e recirculado. Os resultados iniciais demonstraram a remoção de 26,6% a 73,2% de COT e de 28,1% a 54,9% de DQO. Quanto à desinfecção, os indicadores avaliados foram coliformes totais, E coli, colifagos e Clostridium perfringens, que apresentaram remoções de 94,9% a 99,996%, 90,2% a 99,999%, 72,2% a 98,2% e 33,2% a 73,0%, respectivamente. Vale ressaltar que, em se tratando de um reator aberto, sujeito à influência da radiação solar, o índice de evaporação foi bastante elevado.

POA – 37
APLICAÇÃO E INFLUÊNCIA DO DIÓXIDO DE CLORO NA DESINFECÇÃO DE
ESGOTOS DOMÉSTICOS

Jefferson Greyco Camargo (PG), Maria Eliza Nagel Hassemer (PG),
Flávio Rubens Lapolli (PQ), João P. de Sá (IC)
Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
Centro Tecnológico – Trindade
88010-970 Florianópolis, SC – Brasil.
e-mail: jeffgreyco@yahoo.com.br; frl@ens.ufsc.br

A desinfecção dos esgotos deve ser considerada quando se pretende reduzir os riscos de transmissão de doenças infecciosas. Nesse sentido, os requisitos de qualidade de uma água devem ser avaliados em função dos usos previstos para essa mesma água. O dióxido de cloro (ClO_2) possui excelentes propriedades bactericidas, virucidas, esporocidas e algicidas e, devido a isso, é usado como desinfetante de água de abastecimento, residuária doméstica e inibidor de crescimento de algas. O objetivo do trabalho foi estudar a melhor dosagem para uma boa desinfecção de efluentes domésticos (lodos ativados por aeração prolongada), avaliar a inativação dos microrganismos patogênicos e o residual de dióxido de cloro remanescente. Foram realizados ensaios para diferentes dosagens de dióxido de cloro para TDH de 30 minutos, sendo elas 4, 6 e 8 mg/L de ClO_2 . Os resultados obtidos mostraram que são necessários 4 mg/L de ClO_2 para alcançar uma eficiência de 100% na inativação de coliformes totais e fecais em 10 minutos de contato, enquanto outras doses, 6 e 8 mg/L de ClO_2 , removeram patogênicos em 5 minutos. Nos testes físico-químicos, a cor aparente médio foi reduzido de 68,7 a 42,0 uH, enquanto o pH de ambas dosagens (4, 6 e 8 mg/L de ClO_2) oscilaram entre 6,50 e 4,17. A demanda química de oxigênio média (DQO), após 30 minutos de contato, foi reduzida em 31,13% e o residual de dióxido de cloro permaneceu na faixa entre 3,36 e 0,07 mg/L de ClO_2 .

Agradecimentos: FINEP / CNPq / CASAN.

POA – 38
DESINFECÇÃO E VALORIZAÇÃO DE EFLUENTES SANITÁRIOS TRATADOS
ATRAVÉS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Edson Carlos M. de Oliveira (PG), Jefferson Greyco Camargo (PG),
Flávio Rubens Lapolli (PQ)
Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
Centro Tecnológico – Trindade
88010-970 Florianópolis, SC – Brasil.
e-mail: frl@ens.ufsc.br

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo avaliar a capacidade de desinfecção da radiação ultravioleta em efluentes domésticos tratados em diferentes sistemas. Foram realizados ensaios com amostras de efluentes tratados por lodo ativado (ETE Insular) e UASB (Morro da Caixa). Foi avaliada a remoção de coliformes totais, coliformes fecais, ovos de helmintos e cistos de protozoários. Nos ensaios realizados em batelada utilizou-se um colimador UV enquanto que nos ensaios em contínuo foi utilizado um reator UV de lâmpadas emersas. Nas amostras da ETE insular (lodo ativado) acrescentou-se efluente do tanque de aeração rico em sólidos em suspensão nas seguintes porcentagens em volume 0,5%, 1%, e 2,5%, com a finalidade de simular um efluente tratado com características físico-químicas variadas. Após a aplicação de doses UV que variaram de 10 a 100mJ/cm² observou-se que com uma dose superficial de 40 a 60 mWs/cm² a radiação ultravioleta alcançou resultados de remoção de coliformes acima de 4 unidades logarítmicas. Observou-se que a eficiência de inativação foi insignificante nos ensaios com ovos de helmintos (*Ascaris lumbricoides* e *Trichuris trichiura*) utilizando-se doses de até 100mJ/cm². Os ensaios de desinfecção realizados com amostras com cistos de protozoários (*Giardia lamblia* e *Cryptosporidium* sp) apresentaram resultados semelhantes aos encontrados na bibliografia. O efluente da Estação Insular (lodo ativado), após a desinfecção pelo UV com dose de 30mJ/cm² alcançou uma qualidade microbiológica que permitia sua utilização em irrigação irrestrita de acordo com as recomendações da OMS (Organização Mundial da Saúde).

Agradecimentos: FINEP / CAPES / CASAN.

POA – 39
DESINFECÇÃO DE EFLUENTES SANITÁRIOS POR OZÔNIO: PARÂMETROS OPERACIONAIS E AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Leandro Bassani (PG), Jefferson Greyco Camargo (PG),
Maria Eliza Nagel Hassemer (PG), Flávio Rubens Lapolli (PQ)
Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
Centro Tecnológico – Trindade
88010-970 Florianópolis, SC – Brasil.
e-mail: fri@ens.ufsc.br

A desinfecção de esgotos domésticos tratados é uma prática pouco usual no Brasil. Para atender o padrão classe 2, corpo receptor, é necessário para a maioria das ETE após o processo biológico a desinfecção do mesmo. O presente trabalho analisa a viabilidade técnica e econômica do processo de desinfecção por ozônio de efluentes domésticos tratados a partir de ensaios realizados com o efluente tratado de uma estação de lodos ativados por aeração prolongada e com o efluente de um reator UASB. Os resultados obtidos para o sistema de lodos ativados demonstram que para uma dosagem de 4,1 mg/L de O₃, em ensaios contínuos com o misturador estático, são suficientes para se obter um efluente com concentração de E. coli a uma eficiência de 3,22 log, sobrevivência de 0,06 %, no final do processo. O fator Ct, 0,309 mg.min/L, para concentração aplicada de 4,1 mg/L de O₃ resultou na eliminação total de cistos de Giardia sp e oocistos de Cryptosporidium sp, em cinco amostras testadas, considerando que estes aparecem no efluente com um a concentração máxima de 41 cistos e 13 oocistos respectivamente. A ozonização revelou-se pouco eficiente na remoção de ovos de Ascaris lumbricoides, mesmo considerando uma dosagem de 20 mg/L de O₃ aplicada em batelada. Finalmente, o estudo de caso para a ETE Insular de Florianópolis resultou em um custo de R\$ 1,40 por economia mês. Quanto a remoção de ovos de helmintos, ocorreu a remoção média de 58,77% para Ascaris lumbricoides e de 100% para Trichuris trichiura, porém, devido a realização do ensaio em batelada, estas remoção pode estar relacionada a um efeito de flotação e não pela atividade do ozônio.

Agradecimentos: FINEP / CAPES / CASAN.

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA ELIMINAÇÃO DE ORGANISMOS PRESENTES NO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

Márcia R. Assalin (PG)¹, Edna Almeida (PG)¹, Livia Cordi (IC)¹, Kelly F. Spier (IC)¹, Sandra G. Moraes (PQ)¹, Nelson Durán (PQ)^{1,2}

(1) Instituto de Química – Laboratório de Química Biológica - UNICAMP

(2) NCA – Universidade de Mogi das Cruzes

Diferentes processos oxidativos avançados (ozônio e fotocátalise heterogênea) foram utilizados para eliminar os organismos presentes no sistema de lodos ativados com o objetivo de avaliar a capacidade de desinfecção dos mesmos, possibilitando o descarte adequado do lodo. Este processo foi utilizado na remediação de efluentes da indústria papeleira e queijeira. Os ensaios foram realizados num tempo total de 30 minutos e as amostras obtidas durante o processo foram analisadas quanto à presença de protozoários e micrometazoários por microscopia óptica e formação de colônias bacterianas conforme metodologia APHA 9215 B (1992). Os resultados obtidos mostraram que a fotocátalise heterogênea apresentou maior eficiência na eliminação dos organismos presentes no lodo. Após 10 minutos de irradiação, não foram observados protozoários e micrometazoários vivos para ambos os lodos. Já na análise bacteriana não se observou crescimento de unidades formadoras de colônia. Quanto ao processo de ozonização observou-se menor eficiência na eliminação dos organismos, devido provavelmente a quantidade de sólidos presentes no lodo, o que dificulta a dispersão do gás no meio. Após 30 minutos de ozonização foi observada a presença da microbiota ativa, porém com seleção de alguns organismos.

Agradecimentos: FAPESP E CNPq pelo apoio financeiro.

POA – 41
APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA NA REMEDIAÇÃO DO
EFLUENTE PAPELEIRO KRAFT E₁

Márcia R. Assalin (PG)¹, Renato S. Freire (PQ)² Nelson Durán (PQ)^{1,3}
(1) Instituto de Química - Laboratório de Química Biológica - UNICAMP
(2) Instituto de Química - Departamento de Química Fundamental -USP
(3) NCA – Universidade de Mogi das Cruzes

Ozonização catalítica é uma tecnologia de tratamento que vêm sendo desenvolvida nos últimos anos. Neste trabalho, utilizou-se Mn⁺² como catalisador no processo de ozonização do efluente papaleiro Kraft E₁, com o objetivo de aumentar a capacidade de remoção do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), principal fator limitante de aplicação deste processo na remediação deste efluente. Além disto, parâmetros como a remoção de fenóis totais e cor também foram avaliados. À 400 mL do efluente papaleiro Kraft E₁ (pH 10) foi adicionado 1 mg L⁻¹ de MnSO₄ e submetido em seguida à ozonização (14 mg L⁻¹) durante 45 minutos. Pelos resultados obtidos foi possível observar que a presença do manganês influencia na eficiência do processo. A remoção de fenóis totais aumentou de 58 % obtida pelo processo de ozonização convencional para 61 % no caso da ozonização catalítica. Já a remoção de carbono orgânico dissolvido a eficiência aumentou de 4,6 % para 8,0 % de remoção, entretanto para a remoção de cor, não se observou diferenças significativas entre os dois processos. Assim, a presença do catalisador resulta numa influência positiva na remediação deste efluente, apesar de o grau de mineralização atingido em ambos os processos, não sejam satisfatórios. Estudos de otimização dos parâmetros experimentais, tais como, tipos e concentração do catalisador, pH, etc, estão sendo estudados.

Agradecimentos: FAPESP E CNPq pelo apoio financeiro.

POA – 42
OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA
DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E SUA APLICAÇÃO NO
ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM
PROCESSO FOTO-FENTON

Mirela Cristina de Oliveira (PG), Raquel Fernandes Pupo Nogueira (PQ)
Instituto de Química – UNESP
nogueira@iq.unesp.br

Neste trabalho foi otimizado método espectrofotométrico para a determinação de H_2O_2 baseado na formação do cátion provanádio (V) após reação com metavanadato em meio ácido, visando sua aplicação à determinação de H_2O_2 durante a fotodegradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton. Visando a obtenção do melhor sinal analítico (absorbância em 450 nm) a concentração de vanadato foi variada de 0,023 a 0,1 mol L⁻¹ e a ácido sulfúrico, de 0,36 a 0,5 mol L⁻¹. Utilizando um planejamento estatístico observou-se que melhores respostas são obtidas quando a concentração de metavanadato de amônio está entre 0,035 a 0,053 mol L⁻¹ e que a concentração de ácido sulfúrico não interfere no sinal analítico, sendo então utilizada a menor concentração testada, de 0,36 mol L⁻¹. O limite de detecção calculado foi de 79,6 μmol L⁻¹ e o desvio padrão do método é de ± 0,001. O método proposto foi comparado ao método iodométrico e mostrou ser eficiente para a determinação de H_2O_2 em amostras de fotodegradação de clorofenóis por reação foto-Fenton. Nos estudos para avaliar a melhor forma de conservação de amostras de H_2O_2 , concluiu-se as amostras com concentração entre 0 e 9 mmol L⁻¹ após a reação com metavanadato de amônio se mantêm estáveis até 180h quando mantidas sob refrigeração (4°C), podendo ser armazenadas nestas condições antes da análise. O método proposto não mostrou sofrer a interferência das seguintes espécies: cloreto (0 a 2 m mol L⁻¹), nitrato (0 a 1 m mol L⁻¹), ferro (0 a 1,2 m mol L⁻¹), ferrioxalato de potássio (FeOx) (0 a 1,2 m mol L⁻¹) e o composto modelo 2,4-diclorofenol (24DCF) (0 a 1,0 mmol L⁻¹). Após a otimização, este método foi aplicado na monitoração de H_2O_2 residual durante o processo de fotodegradação do composto 24DCF. Utilizando a análise multivariada foi possível verificar que a adição inicial de altas concentrações de H_2O_2 (acima de 16,63 mmol L⁻¹) e Fe³⁺ (acima de 1,27 mmol L⁻¹), aumentam a eficiência do processo de fotodegração e que ela também é favorecida quando 24DCF esta em concentrações abaixo de 1,38 mmolL⁻¹. Avaliando o consumo de H_2O_2 verificou-se que: 1) nos primeiros 5 minutos de fotodegradação, quanto maior a concentração do composto orgânico maior a velocidade de consumo de H_2O_2 , porém sem melhor a remoção de COT, 2) Fe³⁺ é um fator limitante no consumo de H_2O_2 e 3) que quanto mais alta a concentração inicial H_2O_2 , maior a velocidade de consumo de H_2O_2 .

POA – 43
REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM DDT E DDE UTILZANDO
REAÇÃO DE FENTON E FOTO-FENTON

Ricardo D. Villa (PG), Raquel F. Pupo Nogueira (PQ)
Instituto de Química – Araraquara – UNESP
nogueira@iq.unesp.br

Em Mato Grosso, com a proibição dos organoclorados em campanhas de saúde pública, a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) recolheu os estoques não utilizados desses biocidas e os armazenou de forma irregular num galpão sanitário em Várzea Grande-MT, contaminando fortemente o solo local. Em amostras coletadas as concentrações são superiores a 1,3 mg de DDT e 230 µg de DDE por grama de solo. Neste trabalho são apresentados dois sistemas para a degradação dos biocidas DDT e DDE no referido solo, envolvendo reações de Fenton e foto-Fenton solar. O primeiro envolveu a formação de uma lama, pela adição de 150 gramas de solo a 500 mL de solução 20 mmol.L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 2,5. A reação, que se deu sob irradiação solar, foi iniciada pela adição de 1 mL de solução 7,05 mol.L⁻¹ de H₂O₂ à lama que permaneceu sob agitação mecânica. Nas primeiras duas horas de reação houve uma degradação de 36,1% de DDT e 26,6% de DDE. Após seis horas de irradiação (dose de energia solar de 42,6 J/cm²) 54,8 % de degradação de DDT e 47,5 % de DDE, foram obtidas. O segundo sistema não foi irradiado, nem houve a formação de lama. Neste os reagentes, 500 mL de solução 20 mmol.L⁻¹ de Fe²⁺ e 500 mL de solução 1,33 mol.L⁻¹ de H₂O₂, foram adicionados sucessivamente a 2352,5 g de solo, fazendo-se uso de bomba peristáltica e um tubo injetor. Na primeira hora de reação houve uma degradação de 18,5% de DDT e 18,1% de DDE. Após sete horas de reação a degradação atingiu 30,5% e 38,0% para DDT e DDE, respectivamente, não apresentando degradação apreciável nas horas seguintes. Nas soluções que permearam o solo no sistema sem lama foram encontrados apenas traços de DDT (11,61 ng/mL) enquanto que no filtrado do experimento com lama foram encontrados traços de DDE (5,04 ng/mL) e DDT (53,3 ng/mL). De forma geral os dois sistemas mostraram eficiência considerável na degradação do DDT e DDE, e são promissores a tratamentos de solos como o do galpão da FUNASA, principalmente o sistema sem lama que é facilmente adaptável a um tratamento in situ.

POA – 44
INFLUÊNCIA DA COMPLEXAÇÃO DE Fe (III) NA FOTODEGRADAÇÃO DE
DIFERENTES CLASSES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR PROCESSO
FOTO-FENTON SOLAR

Milady R. A. da Silva (PG), Alam Gustavo Trovó (PG),
Raquel F. Pupo Nogueira (PQ)
Instituto de Química – Araraquara - UNESP
nogueira@iq.unesp.br

Neste trabalho visou-se estudar a influência de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) e ferrioxalato (FeOx) na fotodegradação de diferentes classes de compostos orgânicos em processo foto-Fenton sob irradiação solar. Os compostos-modelo estudados foram: formaldeído, 4-clorofenol, verde de malaquita e diuron. As soluções de cada composto-modelo foram expostas ao sol em reator aberto, contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou FeOx , a pH 2,5 e 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Os experimentos foram realizados pelo tempo necessário para atingir uma mesma dose de energia solar a fim de permitir a comparação dos resultados. Para a determinação da concentração dos compostos-modelo e de carbono orgânico total (COT), as alíquotas foram retiradas após receberem uma mesma dose de energia. A diferença na velocidade da degradação de 4-clorofenol (4CF) utilizando diferentes fontes de ferro é bem nítida, pois total degradação é obtida em 1,00 min de irradiação quando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizado, enquanto que com FeOx 11,36 min foram necessários. O mesmo comportamento é observado pelos resultados de COT, pois 81 % de remoção de COT foram atingidos quando o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizado, ao passo que somente 34 % foram atingidos com FeOx em 11,36 min. de irradiação. Comportamento inverso foi observado para o formaldeído, no qual FeOx resultou em maior velocidade da degradação do composto e de COT em relação à utilização de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Entretanto para o diuron e verde de malaquita, não houve uma grande diferença com relação as diferentes fontes de ferro utilizadas. Pelos resultados obtidos, nota-se que é de extrema importância a escolha da fonte de ferro para degradação dos compostos-alvo no processo foto-Fenton solar, pois diferentes classes de compostos podem depender de diferentes fontes de ferro para atingir maior eficiência de degradação. Entretanto, as duas fontes de ferro se mostraram muito eficientes na degradação dos compostos estudados, sendo que, com exceção do 4CF/ FeOx , em aproximadamente $66,9 \pm 6,13$ min todos os compostos foram mineralizados.

**FOTODEGRADAÇÃO DE 2,3-DICLORO-5,6-DICIANO BENZOQUINONA (DDQ)
E 2,3,5,6-TETRACLORO-P-BENZOQUINONA (P-CLORANIL) UTILIZANDO H₂O₂
E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Carla Regina Costa (PG)¹, Yassuko Iamamoto (PQ)¹,

Maria Lúcia A. M. Campos (PQ)¹, Raquel F. Pupo Nogueira (PQ)²

(1) Departamento de Química – FFCLRP/USP, Ribeirão Preto, 14040-901
carlareg@usp.br

(2) Instituto de Química – UNESP, Araraquara, 14800-900
nogueira@iq.unesp.br

Os reagentes 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ) e 2,3,5,6-tetracloro-p-benzoquinona (p-cloranil) são bastante utilizados em síntese orgânica, principalmente na síntese de porfirinas. Neste contexto, há necessidade de propor métodos para o tratamento dos resíduos obtidos nestas sínteses. Compostos organo-clorados também têm ampla produção industrial, o que exige métodos para tratamentos desses efluentes. Alguns ensaios empregando reator em batelada, com lâmpada de mercúrio de alta pressão como fonte de radiação, foram realizados para fotodegradar soluções contendo 100 ppm de C do composto de interesse. O pH foi ajustado no intervalo de 11 a 13, pois no caso da DDQ, o meio básico é fundamental para impedir a formação do ácido cianídrico, já que sua decomposição pode liberar cianeto em solução. No caso do p-cloranil, elevando o pH do meio, tem-se sua conversão para ácido p-cloranílico que é mais facilmente solubilizado em água. A fotodegradação de cada um dos compostos foi acompanhada por medidas de carbono orgânico total (COT) e espectrometria de absorção molecular. Devido à necessidade de manter o pH do meio básico, não foi possível testar a reação de Fenton. A adição de TiO₂ não catalisou a degradação dos compostos, provavelmente porque não foi possível agitar as amostras no sistema de irradiação em batelada. Já, na presença de H₂O₂ (de 20 a 100 mmol.L⁻¹) a fotodegradação de ambos os compostos foi bastante acelerada, sendo que acima de 60 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ não houve melhora no rendimento do processo foto-oxidativo. Após 2 h de irradiação nas condições otimizadas, a concentração de COT final da solução de DDQ chegou a menos de 1 % da inicial, comparada com 85% para a amostra sem adição de peróxido. A fotodegradação da solução de p-cloranil se mostrou mais lenta (comprovado também pelo método espectrofotométrico), levando o dobro do tempo para atingir uma percentagem de degradação similar àquela obtida após 2h para a solução de DDQ. Estes resultados indicam uma maior labilidade do composto DDQ, que poderia ser atribuído à presença de grupos CN. Testes qualitativos indicaram a ausência do íon cianato em solução, evidenciando a total oxidação deste grupo.

POA – 46
REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS EMPREGANDO PROCESSO DE FOTOOXIDAÇÃO

Maria do Socorro Silva Pereira (PG)¹, Susanne Rath(PQ)¹, José Roberto Guimarães(PQ)², Anne Hèllène Fostier (PQ)¹

(1) Instituto de Química – UNICAMP

fostier@iqm.unicamp.br

(2) Faculdade de Engenharia Civil-UNICAMP

jorober@fec.unicamp.br

O arsênio é um elemento reativo, de alto potencial de toxicidade, que forma complexos com outros metais, além de se combinar com o carbono e oxigênio. Do ponto de vista biológico, existem três importantes estados de valência: arsênio elementar (As^0), arsenito (As^{3+}) e arsenato (As^{5+}). A forma gasosa é considerada a mais tóxica; as formas inorgânicas possuem uma maior toxicidade do que as orgânicas; enquanto que a forma elementar é a menos problemática. Como esse elemento está presente em águas destinadas ao abastecimento em várias partes do mundo, inclusive no Brasil, é muito importante que se desenvolva processos de remoção de compostos originários desse elemento. O presente trabalho teve como objetivo principal realizar a remoção de arsênio de águas utilizando-se de um processo oxidativo avançado (POA). A metodologia foi baseada na fotooxidação de $As(III)$ para $As(V)$ que é adsorvido em hidróxidos de ferro(III), seguida da precipitação e/ou filtração do material sólido. A fotorreação foi conduzida em garrafas PET, sob a presença de íons Fe^{3+} , citrato, oxigênio, assistida por luz solar (SORAS - do inglês, "solar oxidation and removal of arsenic"). Voltametria de redissolução catódica foi a técnica de detecção empregada para a determinação de $As(III)$ e $As(V)$, com metodologia desenvolvida no laboratório, utilizando-se o processo de formação de complexo intermetálico entre $As(III)$ e íons Cu^{++} e redução de $As(V)$ por tiosulfato de sódio. Foram realizados testes para águas contaminadas pela adição de $1000 \mu g L^{-1}$ de $As(III)$. Parâmetros como concentração de ferro ($0,5$ a $9 mg L^{-1}$) e citrato (30 a $250 \mu mol$), tempo de exposição (1 a $9 h$), pH (3 a 9) das amostras e influência da concentração de matéria orgânica dissolvida ($1,25$ a $20 mg L^{-1}$) foram considerados. Os íons citrato foram adicionados à amostra para promover a formação do complexo $Fe(III)$ citrato, a partir do qual são gerados radicais oxidantes tais como, hidroxila ($\bullet OH$), superóxido ($\bullet O_2^-$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A presença de citrato auxilia na oxidação do $Fe(II)$ a $Fe(III)$ em valores de pH próximos da neutralidade, tornando-se importante quando se trabalha em águas naturais. Pôde-se verificar que quanto maior a intensidade de luz solar maior foi a oxidação de $As(III)$. A partir dos parâmetros avaliados e adotando-se as melhores condições (pH $7,0$; concentração de citrato, $170 \mu mol$; concentração de ferro, $5 mg L^{-1}$; tempo de exposição, $3-4$ horas), chegou-se a um percentual de remoção de 97% de arsênio em amostras onde não há a presença de COD e 92% naquelas que apresentam uma concentração de $10 mg COD$.

Agradecimentos: CNPQ/UFMA

AValiação DA FOTODECOMPOSIÇÃO DO HERBICIDA CLOMAZONE EM ÁGUAS EMPREGANDO SPE SEGUIDA DE HPLC-UV E GC-MS

Renato Zanella (PQ)^{*1}, Ednei Gilberto Primel (PG)², Fábio Ferreira Gonçalves (PG)¹, Márcia Helena Scherer Kurz (PG)¹, Manoel Leonardo Martins (PG)¹

¹Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, Campus UFSM 97105-900, Santa Maria, RS. *rzanella@base.ufsm.br

²Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade de Sant`Ana do Livramento, Área de Gestão Ambiental

Os herbicidas são contaminantes potenciais de águas ambientais porque eles são aplicados diretamente no solo e podem alcançar as águas de superfície e, também, as águas de profundidade [1,2]. O herbicida clomazone [2-[(2-clorofenil)metil]-4,4-dimetil-3-isoxazolidinona] é muito usado para controle de ervas daninhas em uma variedade de culturas vegetais [1]. As propriedades do clomazone indicam seu potencial para contaminação de águas ambientais. A remoção da contaminação por pesticidas do ambiente aquático tem se tornado uma importante tarefa e diferentes métodos são usados com essa finalidade [3].

Os objetivos desse trabalho foram: (a) comparar a cinética de degradação do clomazone em água destilada e de superfície, empregando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão; (b) avaliar o efeito do pH sobre a eficiência da fotodecomposição; (c) identificar os produtos de degradação por GC-MS.

A fotodecomposição foi realizada empregando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, à temperatura ambiente, em um reator contendo 1,5 L de água (destilada ou de superfície), fortificada com o produto comercial Gamit[®] correspondendo ao nível de 5 mg L⁻¹ de clomazone, e pH ajustado em 3 e 6. As amostras de água coletadas do reator foram pré-concentradas em cartuchos SPE C18 e analisadas por HPLC-UV [1] para a quantificação do clomazone residual e por GC-MS para a identificação dos compostos formados.

Os resultados obtidos indicam que a decomposição do clomazone é maior em água destilada que em água de superfície. Também foi observado que o pH não influencia na razão de degradação do herbicida em água destilada. Já para águas de superfície, o pH 3 proporcionou maior degradação que em pH 6. Para águas de superfície, a degradação foi menor que para água destilada, devido a presença de substâncias dissolvidas. A cinética de reação foi de primeira ordem para os dois valores de pH. A análise por GC-MS permitiu a identificação de alguns dos produtos de degradação formados no processo de fotodecomposição do clomazone, possibilitando a sugestão de uma possível rota de degradação para o composto.

[1] Zanella, R.; Primel, E.G.; Gonçalves, F.F. et al.; J. Chromatogr. A 904 (2000) 257.

[2] Hartrik, S.; Tekel, J.; J. Chromatogr. A 733 (1996) 217.

[3] Peñuela, G.A.; Barceló, D.; J. Chromatogr. A 823 (1998) 81.

[4] Benitez, F.J.; Acero, J.L.; Real, F.J.; J. Hazard. Mater. B89 (2002) 51.

AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO À FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE NO PROCESSO DE POTABILIZAÇÃO DE ÁGUA COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE ALGAS

Maurício Luiz Sens (PQ), Renata Iza Mondardo (PG), Luiz Carlos de Melo Filho (PG), Ramon Lucas Dalsasso (PG), Marcelo Emmendoefer (IC)
Laboratório de Potabilização das Águas – LAPOÁ – ENS – UFSC
mls@ens.ufsc.br; rentaixa@hotmail.com; biguazinho@uol.com.br;
dalsasso@ens.ufsc.br; maremme@brturbo.com

O ozônio é um poderoso oxidante e vem sendo usado como pré-oxidante no tratamento de água de abastecimento para a remoção de algas. Contudo, alguns estudos referentes a lise celular e a formação de subprodutos ainda se fazem necessários para a consolidação da técnica da pré-ozonização para tal finalidade. O presente trabalho tem como objetivo investigar o desempenho da ozonização, utilizada na pré-oxidação de água, com grande concentração de algas, a ser submetida à Filtração Direta Descendente seguida de desinfecção por cloro, avaliando a qualidade da água após tratamento completo, sobretudo no que se refere a formação de trihalometanos e a liberação de toxinas. As investigações experimentais foram realizadas no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri (L.A.L.P./UFSC), e conduzidas em três etapas: 1º) caracterização da água do manancial; 2º) ensaios em bancada objetivando as dosagens ótimas dos pré-oxidantes estudados [ozônio (objeto desta pesquisa) e cloro (para fim de comparação)], coagulante e auxiliares de coagulação; 3º) ensaios em piloto contínuo utilizando as dosagens ótimas anteriormente determinadas. Algumas carreiras de filtração foram executadas a fim de se avaliar o efeito da pré-ozonização na duração das mesmas. Carreiras sem pré-oxidação foram realizadas para efeito de comparação. Os ensaios realizados com a pré-ozonização apresentaram melhores resultados quando comparados aos realizados com a pré-cloração, na formação de trihalometanos, por exemplo, a aplicação de 2,0mgO₃/L reduziu em até 50% a formação destes compostos após o tratamento completo. A pré-ozonização também aumentou a duração das carreiras de filtração em até 50%, como consequência da redução da dosagem de coagulante, e isso, numa estação de tratamento de filtração direta, representaria maior produção de água, e menos interrupções no processo de produção, ocasionadas pela necessidade mais freqüente de limpeza das unidades filtrantes. Os resultados também mostraram que não houve formação de micronúcleos nos peixes expostos à água bruta, à água após tratamento completo sem pré-oxidação (branco), e à água após tratamento completo com pré-ozonização. No entanto, os peixes mantidos nas amostras de água pré-cloradas apresentaram formação de micronúcleos, principalmente nos ensaios que utilizaram a dosagem de 3,5mgCl/L. Resultados análogos espera-se encontrar em relação aos bioensaios de toxicidade com camundongos, os quais ainda estão em fase de execução. A pré-ozonização demonstrou ser uma excelente alternativa para o tratamento de água com altas concentrações de algas que utiliza a técnica da Filtração Direta, produzindo água de melhor qualidade e de acordo com os padrões de potabilidade exigidos pela recente norma da portaria 1469 do Ministério da Saúde, sobretudo no que se refere à cianotoxinas e produtos secundários da desinfecção.

USO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) NA REDUÇÃO DE DQO DE EFLUENTE PROVENIENTE DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PRODUTOS FOTOGRÁFICOS ATRAVÉS DO USO DA QUIMIOMETRIA

Edmundo Dantes Pacheco (PG)¹; Cristina Rodrigues Teixeira. (PG)¹; Ricardo César Pimentel Chaim (PG)¹; Luiz Vettorazzi, L. A.(PG)¹; Carlos Roberto de Oliverira Almeida (PQ)²; Messias Borges da Silva (PQ)²

(1) Departamento de Ciências Ambientais - UNITAU
edmundo.Pacheco@kodak.com ; bromélia@ig.com.br ;
engenheirochaim@uol.com.br ;
luizvettorazzi@sulrj.com

(2) Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL
Departamento de Ciências Ambientais – UNITAU
croa@dequi.fauenquil.br , messias@dequi.fauenquil.br

O presente trabalho apresenta uma aplicação de ozonização e reagente de Fenton na redução de DQO de efluente proveniente de processos de fabricação de produtos fotográficos. Para tanto, foi utilizada a quimiometria como forma de permitir a análise multivariada, utilizando-se um planejamento de matriz experimental fatorial completa 2^3 . As variáveis envolvidas no processo foram a vazão do ozônio (2mg/L e 3mg/L), tempo de vazão (30 minutos e 60 minutos), reagente de Fenton (2,5mL H₂O₂ 30% - 3,0mL FeSO₄ 0,18M e 5,0 mL H₂O₂ 30% /6,0mL FeSO₄ 0,18M). Os resultados demonstraram que a vazão do ozônio foi o fator mais influente na redução da DQO, seguido pelos reagentes de Fenton e pelo tempo de ozonização respectivamente. Obteve-se uma redução da DQO de 60,5%.

**APLICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) NA
REDUÇÃO DE DQO DE EFLUENTES, PROVENIENTES DO BENEFICIAMENTO
E FABRICAÇÃO DOS DERIVADOS DE LEITE, PELO USO DA QUIMIOMETRIA.**

Ademar Mendes Filho (PG)¹, Dorival José Gonçalves Franco (PG)¹, José Marcio
Gonçalves Lima (PG)¹, Mario Rubens Antunes Faria (PG)¹, Carlos Roberto de
Oliveira Almeida (PQ)², Messias Borges Silva (PQ)^{1 e2}

Departamento de Ciências Ambientais – UNITAU

(2) Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL

Departamento de Ciências Ambientais – UNITAU

croa@dequi.fauenquil.br , messias@dequi.fauenquil.br

O presente estudo apresenta uma aplicação de Reagente Fenton e Radiação Ultra Violeta, na redução de DQO de efluentes provenientes da linha de produção no beneficiamento e fabricação dos derivados de leite, pelo uso da Quimiometria, utilizando-se um planejamento experimental fatorial completo 2². As variáveis de processo foram:- Reagente de Fenton (2,5 ml H₂O₂ a 30% - 3,0 ml FeSO₄ 0,18M e 5,0 ml H₂O₂ a 30% - 6,0 ml FeSO₄ 0,18M), Tempo de Radiação Ultra Violeta (30 e 60 minutos). Os resultados mostraram que com a aplicação do Reagente de Fenton no nível baixo e com tempo de Radiação Ultra Violeta em nível alto, obteve-se uma maior redução na DQO de 37,5%.

POA – 51
APLICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs) NA
REDUÇÃO DE DQO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE LINHA DE LIMPEZA DE
EMBALAGEM FINAL DE PRODUTOS DE LATICÍNIOS, PELO USO DA
QUIMIOMETRIA

Hamilton Fernando Zanola (PG)¹, Jorge Luiz Monteiro (PG)¹, José Francisco de Carvalho (PG)¹, Maria Cristina Querido Mazzei Oliveira (PG)¹, Carlos Roberto de Oliveira Almeida (PQ)², Messias Borges da Silva (PQ)^{1,2}.

(1) Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – UNITAU

(2) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da FAENQUIL

messias@dequi.faenquil.br

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um importante parâmetro na caracterização de esgotos sanitários e efluentes industriais. O presente trabalho apresenta uma aplicação de Ozonização e de Reagente de Fenton, na redução de DQO de águas residuárias, provenientes da linha de limpeza de embalagem final de produtos de laticínios. A Quimiometria foi aplicada como forma de permitir a análise multivariada, utilizando-se o planejamento experimental fatorial completo 2². As variáveis do processo envolvidas foram: reagente de Fenton (2,5 mL H₂O₂ a 30% / 3,0 mL FeSO₄ 0,18 M e 5,0 mL H₂O₂ a 30% / 6,0 mL FeSO₄ 0,18 M), tempo de radiação Ultra Violeta (30 minutos e 60 minutos). Os resultados demonstraram que o tempo de radiação Ultra Violeta foi o fator mais influente, seguido da interação entre o reagente de Fenton e o tempo de radiação Ultra Violeta. Obteve-se uma redução de DQO em torno de 98,9%.

POA – 52

REDUÇÃO DA DQO DE EFLUENTE ORIGINÁRIO DO PROCESSO DE LAVAGEM DE EMBALAGEM PLÁSTICA PROVENIENTE DE FRIGORÍFICO COM APLICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S).

Eliseu Lins De Medeiros (PG)¹, Fabrício Alves Venâncio (PG)¹, Domingas A. Barbosa (PG)¹, Roberto Salvador Reis (PG)¹, Walsomiro Ferreira Filho (PG)¹, Carlos Roberto de Oliveira Almeida (PQ)², Messias Borges Silva (PQ)^{1 e 2}.

(1) Universidade de Taubaté – Unitau – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – ambiente.unitau@iconet.com.br

(2) Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Faenquil – messias@dequi.fauenquil.br

Este estudo teve como objetivo a redução da DQO de efluente originário do processo de lavagem de embalagens plásticas provenientes de frigoríficos, para posterior reciclagem, com aplicação dos processos oxidativos avançados (POA's), através da quimiometria. Utilizou-se o planejamento experimental fatorial completo 2². As variáveis do processo envolvido foram : reagente de FENTON (2,5 mL H₂O₂ a 30 % / 3mL FeSO₄ 0,18 M e 5,0 mL H₂O₂ a 30% / 6,0 mL FeSO₄ 0,18 M) e radiação ultravioleta (30 min. e 60 min.). Os resultados mostraram uma redução da DQO em 13%, sendo a radiação ultravioleta o fator de maior influência sobre a DQO.

POA – 53
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE
OXIGÊNIO UTILIZANDO SISTEMA Fe(II)/UVA/O₃ ATRAVÉS DE EXPERIMENTO
FATORIAL FRACIONADO

Darcy N. Villela (PG)¹, Iraídes A. C. Villela (PG)², Henrique O. Q. de Aquino (PG)³,
Oswaldo L. C. Guimarães (PG)⁴, Carlos Roberto de Oliveira Almeida (PQ)⁵,
Messias B. da Silva (PQ)⁵

(1) Professor/Pesquisador da Faculdade de Engenharia Química de Lorena
Doutorando Ciências Ambientais UNITAU
darcy@debas.fauenquil.br

(2) Professora/Pesquisadora da Faculdade de Engenharia Química de Lorena
Doutoranda Ciências Ambientais UNITAU
iraides@debas.fauenquil.br

(3) Professor/Pesquisador da Faculdade de Engenharia Química de Lorena
Doutorando Ciências Ambientais UNITAU
henrique@debas.fauenquil.br

(4) Professor/Pesquisador da Faculdade de Engenharia Química de Lorena
Doutorando Ciências Ambientais UNITAU
oswaldocobra@debas.fauenquil.br

(5) Professor/Pesquisador da Faculdade de Engenharia Química de Lorena
Doutor em Engenharia Química UNICAMP
messias@dequi.fauenquil.br

Este artigo descreve a influência dos processos oxidativos avançados combinados, com objetivo de degradação de efluentes provenientes de uma indústria de corantes do Vale do Paraíba. A razão de degradação destes compostos em função de uma variável de resposta, no caso, Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi estudada em função da variação de níveis de fatores de entrada como vazão de ozônio (níveis 2 e 3 mg.L⁻¹min⁻¹), tempo de ozonização (30 e 60 min) , concentração de reagente de Fenton (2,5 ml H₂O₂ a 30% -3,0 ml FeSO₄ 0,18 M e 5,0 ml H₂O₂ a 30% -6,0 ml FeSO₄ 0,18 M), tempo de exposição à radiação ultravioleta (30 min e 60 min). Um projeto fatorial fracionado 2⁴⁻¹ foi utilizado para estabelecer os fatores com efeito determinante, com objetivo de otimização de um procedimento de redução da DQO. Após oito corridas experimentais verificou-se uma redução de DQO na ordem de 48% do efluente bruto e no estudo da influência dos fatores principais e suas interações verificou-se a predominância do tempo de ozonização sobre os demais, sendo o fator de menor influência a vazão de ozônio.

POA – 54
FOTOCATÁLISE COM DIÓXIDO DE TITÂNIO (P25) APLICADO E SUPORTADO
NA SUPERFÍCIE DE FILME DE PETRÓLEO SOB LUZ SOLAR

Thiago Pinotti Segato (IC)¹, Eduardo Di Mauro (PQ)², Carmen Luísa Barbosa Guedes (PQ)¹, Luciano Vetorasso Corbucci (IC)¹, Leandro Freneda Mazzochim (PG)¹

(1) Departamento de Química - CCE - Universidade Estadual de Londrina
carmen@uel.br
thiago@uel.br

(2) Departamento de Física - CCE - Universidade Estadual de Londrina
dimauro@uel.br

Devido a crescente demanda na utilização de processos oxidativos avançados para a recuperação de matrizes ambientais, investigações à cerca de diferentes técnicas para uso e aplicação de semicondutores, assim como, a viabilização de processos combinados e diversos tipos de reatores são necessários para o desenvolvimento de tecnologia em fotocatálise, principalmente tendo como objetivo o aproveitamento de luz solar.

Neste trabalho foi desenvolvido método para aplicação de TiO₂ (Degussa) na forma de pó sendo borrifado na superfície de filme de petróleo, o qual atua como suporte e substrato a ser fotodegradado. Os filmes do óleo bruto contendo ou não o catalizador foram expostos à luz do Sol e monitorados em intervalos de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 60 horas através de espectroscopia de fluorescência e absorção na região do infravermelho. A metodologia de análise pôr fluorescência desenvolvida indicou a concentração de 1:1000 v/v petróleo / dicloro metano em análise com sincronismo de 30nm entre os monocromadores de excitação e emissão com varredura entre 300 e 800nm. A análise na região do infravermelho com varredura entre 4000 e 400cm⁻¹ foi realizada com o petróleo na forma de filme entre pastilhas de NaCl.

A análise no infravermelho não revelou a incorporação de oxigênio na estrutura molecular do óleo irradiado sob luz solar, na presença ou ausência de TiO₂. Nos espectros de fluorescência foi detectada redução na intensidade de fluorescência desde 400 até 700nm para os filmes de petróleo irradiado na ausência do catalisador. Dentre os mecanismos conhecidos para a fotodegradação de petróleo, pode-se afirmar que a fotodimerização de componentes aromáticos ocorreu preferencialmente neste caso, justificando a redução de fluorescência e a ausência de oxigênio em fotoprodutos do óleo. De forma diferenciada, o filme de petróleo irradiado na presença de TiO₂ apresentou intensa redução de fluorescência na faixa de 400 a 550nm, correspondente a fração aromática e polar do óleo, a qual degrada preferencialmente durante a catálise heterogênea.

Apesar da dificuldade na transferência de massa e da ação seletiva das espécies fotogeradas pelo TiO₂, a catálise heterogênea atuou acelerando a fotodegradação natural de alguns componentes refratários de petróleo, contribuindo na geração de oxigênio singlete e espécies radicalares envolvidas no processo.

POA – 55
DEGRADAÇÃO QUÍMICA DA FRAÇÃO AROMÁTICA DA GASOLINA EM ÁGUA
SUBTERRÂNEA E SUPERFICIAL

Luciano Vettorasso Corbucci (IC), Carmen Luísa Barbosa Guedes (PQ), Thiago
Pinotti Segato (IC), Rafael Tarozo (PG), Ivanira Moreira (TQ)
Departamento de Química – CCE – Universidade Estadual de Londrina
carmen@uel.br
lucianovettorasso@bol.com.br

A contaminação de águas naturais, principalmente subterrâneas, decorrente de vazamentos em postos de combustíveis vem merecendo cada vez mais atenção da população e dos órgãos de controle ambiental. Trabalhos recentes avaliam o problema e analisam as formas mais adequadas de remediação dos locais contaminados. Neste trabalho são apresentadas alternativas de tratamento natural e uso de produto químico oxidante, que podem ser utilizados em ações corretivas baseadas no risco ambiental que a mistura etanol-gasolina pode causar em caso de contaminação de recursos hídricos.

Foram realizadas simulações de derrame com gasolina comercial em águas subterrâneas e superficiais. Petróleo ou derivados quando em contato com águas naturais estão sujeitos a efeitos físicos, químicos e biológicos. Transformações químicas são mais rápidas que as biológicas, e portanto, são muito importantes no destino do poluente no ambiente. Nas águas superficiais contaminadas com gasolina comercial, além da transferência de fase dos BTEX que ocorreu em águas subterrâneas, observou-se a migração de HPAs e derivados da degradação fotoquímica do produto. Para monitorar hidrocarbonetos aromáticos resultantes da degradação química de fotoprodutos da gasolina em água superficial, e também, de produto solúvel da mistura álcool-gasolina em água subterrânea, respectivamente, na presença de luz solar e H_2O_2 foram realizadas análises através da espectroscopia de fluorescência.

O efeito da luz solar após 30 horas reduziu 37% a fração de HPAs presentes em água superficial (fluorescência de 350 a 420nm), enquanto a ação exclusiva do agente oxidante reduziu 29%. Quando se adicionou H_2O_2 durante exposição ao Sol observou-se que a degradação desta fração atingiu 42%. A ação do peróxido de hidrogênio sobre BTEX contaminantes de água subterrânea (fluorescência de 280 a 320nm) promoveu a degradação de 22% desta fração, enquanto que a ação combinada de H_2O_2 e luz solar reduziu apenas 7%. Neste último caso, BTEX não absorvem ou absorvem pouca luz disponível nesta faixa do espectro solar. As reações de fotodegradação de HPAs em sistemas aquáticos são principalmente desencadeadas pelo oxigênio singlete, gerado pelo próprio HPA, levando à formação de derivados que são preferencialmente atacados por radicais, neste caso gerados principalmente por H_2O_2 .

Assim, a remediação química só deve ser aplicada em locais de mais alto risco, após estudo detalhado do poluente e da matriz ambiental. Os critérios para a definição dos locais e métodos de remediação devem ser prioridade tanto para as empresas potencialmente poluidoras como para os órgãos de controle ambiental. A remediação natural deve ser também incorporada às estratégias de recuperação de áreas degradadas.

POA – 56
AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE REAGENTE DE FENTON EM SOLO
ARGILOSO CONTAMINADO COM ÓLEO CRU

Vanessa M. Ribeiro (IC)¹, Valéria S. Millioli (PQ)²,
Ronaldo L. C. dos Santos (PG)²

(1) Universidade Federal Fluminense
vmonteiro@cetem.gov.br

(2) Centro de Tecnologia Mineral
vmillioli@cetem.gov.br; rsantos@cetem.gov.br

Esse trabalho teve como objetivo avaliar as condições de degradação de óleo cru aderido ao solo após um derrame ocorrido em Guararema (SP) em 1998. Para este fim, foi estudado o emprego do reagente de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) para oxidar o óleo cru adsorvido na matriz do solo, onde foram analisadas diferentes concentrações de H_2O_2 (4M, 6M, 8M e 10M) numa relação 5:1 de $H_2O_2:Fe^{2+}$ (relação p/p). Os ensaios foram conduzidos em dois kitsatos fechados e acoplados entre si para quantificar o CO_2 baseado no método respirométrico de Bartha.. Ao kitasato n.º1 foram adicionados 10g de solo contaminado, com quantidades necessárias de H_2O_2 , Fe^{2+} e H_2O , totalizando um volume final de 100mL de solução (10%p/v.). Ao kitasato n.º2 foram adicionados 40mL de KOH 0,2N, no qual foi quantificado o CO_2 gerado. O tempo de reação estudado foi de 4h com e sem ajuste do pH em 7,0 na suspensão (solo+ água+ $FeSO_4$). Além da geração de CO_2 , os ensaios foram também quantificados pelas análises de matéria orgânica e óleos e graxas, tendo sido feito também verificada a contagem de bactérias antes e após a reação de Fenton. Observou-se que a maior degradação do contaminante, em 53,8%, ocorreu na concentração 10M de H_2O_2 nos ensaios onde não houve ajuste inicial de pH.

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE
PETRÓLEO NUM SOLO CONTAMINADO DO ESTADO DE PERNAMBUCO**

Paula Tereza de S.e Silva (PG)¹, Gabriela R.de Castro (IC)², Sandra M. Sarmento (PQ)², Maurício Alves da Motta Sobrinho (PQ)², Valdinete Lins da Silva (PQ)²

(1) Departamento de Química Fundamental – UFPE

paulatss@bol.com.br

(2) Departamento de Engenharia Química – UFPE

gabircastro@yahoo.com.br

mottas@ufpe.br

vlins@ufpe.br

A remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) tem merecido bastante atenção em virtude dos freqüentes vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operação de armazenamento de petróleo e seus derivados. Dentre os hidrocarbonetos, os aromáticos e poliaromáticos merecem maior atenção devido ao caráter carcinogênico e mutagênico. Neste trabalho vem se realizando estudos de degradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo num solo de uma indústria do Estado de Pernambuco que tem cerca de 3400mg/kg de TPH que de acordo com a legislação holandesa este solo encontra-se no nível I (intervenção). Para o estudo da degradação do TPH foram realizados planejamentos fatoriais a fim de encontrar as melhores condições de degradação desses hidrocarbonetos e verificar a influência dessas variáveis na degradação. As variáveis estudadas foram: concentração (30 e 50%) e volume (5 e 10ml) do peróxido de hidrogênio; adição do catalisador FeSO₄ (com ou sem); tempo de exposição ao sol (1 e 8h) e pH do solo (3 e neutro). Dentre essas variáveis estudadas as que exerceram maiores influências na degradação do TPH foram: o catalisador e o volume do peróxido de hidrogênio, estando de acordo com a literatura. As melhores condições encontradas até o momento para a degradação do TPH foram: concentração de 50% e volume de 10ml de peróxido de hidrogênio, com catalisador, no tempo de 8h e pH neutro degradando cerca de 55% de TPH. A partir desses resultados preliminares obtidos, pretende-se otimizá-los a fim de encontrar condições que permitam obter degradação acima de 90% mas que seja viável economicamente, uma vez que é de grande interesse da indústria.

OXIDAÇÃO DE SULFETOS EM UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE NÍQUEL UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO A 50%

Valderice Pereira Alves(PG)², Paula Tereza de S.Silva(PG)¹, Maria Fernanda Pimentel Avelar (PQ)², Valdinete Lins da Silva (PQ)² e Maurício Alves da Motta Sobrinho (PQ)²

(1) Departamento de Química Fundamental – UFPE
paulatss@bol.com.br

(2) Departamento de Engenharia Química – UFPE
vlins@ufpe.br

O tratamento das águas residuárias de uma indústria galvânica que utiliza níquel em seu processo, consiste no uso dos métodos físico-químicos tradicionais, como precipitação química, floculação, coagulação e filtração. Uma indústria da região do nordeste, tem uma estação de tratamento de efluentes que remove o níquel pela adição de sulfeto de sódio em excesso garantindo a completa precipitação do níquel. Este processo gera um efluente líquido com a concentração de sulfeto acima do permitido pela Resolução Conama N^o 20. O processo adotado pela indústria para remover o sulfeto remanescente era oxidá-lo com ar comprimido mas este processo não foi eficiente para atender aos parâmetros ambientais. Então uma outra alternativa foi o estudo da utilização do peróxido de hidrogênio, pelo fato de ser um poderoso oxidante. Nesse trabalho foi realizado o estudo da oxidação dos sulfetos (200mg/L) utilizando peróxido de hidrogênio e o ferro (já existente no efluente) através de um planejamento fatorial 2⁴ a fim de encontrar as melhores condições de oxidação. As variáveis estudadas foram: volume de peróxido de hidrogênio a 50% (0,10-0,20 mL), pH (6,8-8,8), tempo de reação (5-15min) e temperatura (28-32). Nas condições estudadas a melhor oxidação encontrada foi de 73,2% em pH (6,8), volume de peróxido de hidrogênio (0,1mL), tempo de reação (15 min) e temperatura de 32°C sendo esta oxidação já suficiente para atender o nível permitido pela legislação. Este tratamento demonstrou ser eficiente e tem a vantagem de consumir pouco peróxido. Além de que é um reativo que impõe ao efluente uma condição ambientalmente favorável, contribuindo com fornecimento de oxigênio ao efluente.

POA – 59
REMOÇÃO DE TPH EM SOLOS CONTAMINADOS USANDO KMnO₄.
UM ESTUDO DE CASO.

Efigênia Amorim (PQ)¹, Fernanda Vasconcelos de Almeida (PG),
Daniela Rosa (IC), Wilson F. Jardim (PQ)²

(1) Instituto de Química - UFU - Universidade Federal de Uberlândia
eamorim@ufu.br

(2) Instituto de Química – UNICAMP
wfjardim@iqm.unicamp.br

Neste trabalho são apresentados resultados dos ensaios de tratabilidade de solos contaminados com TPH (em coluna) obtidos em bancada, visando a utilização desta tecnologia in situ. Os solos foram caracterizados quanto ao tamanho de partícula, análise elementar, pH, teor de umidade, densidade, volume de poro, porosidade e condutividade hidráulica. Para se estabelecer as condições mais adequadas para a remoção do TPH em coluna, foram realizados inicialmente ensaios em batelada. Colunas de vidro foram empacotadas com solo arenoso (contaminado e sem contaminante). Os ensaios em coluna foram realizados em três vazões (0,05; 0,10 e 0,15 mL/min) e diferentes tempos de reação (8 a 19 dias). As determinações de TPH foram feitas utilizando o método gravimétrico. Além do TPH, também foram determinados (por CG-MS) compostos mais tóxicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e compostos alifáticos C15 a C29, que são compostos utilizados na avaliação de risco. Os resultados obtidos sob condições otimizadas em batelada, sem limitações de transferência de massa (agitação continuada), mostraram uma remoção média de TPH de $92,2 \pm 3,8\%$. Os ensaios em coluna mostram que as taxas de mineralização obtidas com permanganato de potássio são excelentes nos solos arenosos testados, oscilando entre 87% para HPA e 72% para alcanos. De acordo com os ensaios em coluna, e assumindo-se como dose ideal àquela na qual o consumo do oxidante atinge um valor constante medido através da absorvância da solução coletada no topo (pós) coluna, para se obter taxas de destruição acima de 90% de TPH, a demanda estimada de oxidante situa-se em torno de 10 a 15 vezes a do contaminante, calculada em base na relação mássica KMnO₄/TPH. O sucesso dos trabalhos de remediação depende apenas da engenharia de aplicação a ser usada no local, ou seja, controlar a dose adequada do oxidante cuidando para que o mesmo seja aplicado nos locais de maior demanda, minimizando assim seu consumo endógeno.

POA – 60
ESTUDOS PRELIMINARES DE CONCEPÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE ESTAÇÃO
DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL COM PROCESSO FOTO-
FENTON EM ESCALA REAL

Jader V. Leite (EP)¹, Dione Mari Morita (PQ)², Wilson F. Jardim (PQ)³, Claudia P.
A. B. Teixeira (PG)³,

(1) Degussa

jader.leite@degussa.com

(2) Escola Politécnica – USP/SP

dmmoria@usp.br

(3) Instituto de Química – UNICAMP

claudiabarea@uol.com; wfjardim@iqm.unicamp.br

Neste trabalho estudou-se a aplicação de processo Foto-Fenton precedido de acidificação/precipitação como pré-tratamento de sistema biológico de água residuária industrial, avaliando-se os parâmetros intervenientes neste processo em busca de sua otimização. Para consecução deste trabalho utilizou-se um efluente real proveniente de uma indústria de catalisadores químicos, com concentração média de 13.860 mgC/L de carbono orgânico dissolvido (COD), composto predominantemente de formaldeído e ácido tartárico.

Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares de tratabilidade em escala laboratorial, onde verificou-se que com acidificação do efluente até pH igual ao valor de 3, obtinha-se uma precipitação de sal, que posteriormente foi identificado como sendo sal de bi-tartarato de potássio, com uma redução de 26% de COD. Dentre os processos estudados em laboratório, o Foto-Fenton mostrou-se como o mais eficiente na remoção de COD ($\approx 69\%$).

Após a implantação do sistema em escala real, foi realizada uma série de testes visando à otimização da remoção de COD. Nestes testes, as reduções de COD na acidificação e na foto-oxidação foram respectivamente de 28% e 31% com a adoção de uma série de adequações operacionais. Entre as adequações mais importantes podem ser citadas: a segregação dos efluentes da produção do precursor e do plating; a otimização da quantidade e tipo de sal de ferro utilizado como catalisador; a diminuição da vazão de recirculação; a instalação de trocador de calor; a otimização da quantidade e da forma de adição do peróxido de hidrogênio.

POA – 61
OTIMIZAÇÃO DO USO DE FOTOREADORES ANULARES EM PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS

Lorena Cristine Paes (IC), Wilson F. Jardim (PQ)
Instituto de Química – UNICAMP
lpaes@iqm.unicamp.br; wfjardim@iqm.unicamp.br

Neste trabalho utilizou-se diferentes tipos de POA na mineralização de fenol e formaldeído em um fotoreator. Foram realizados experimentos de fotocatalise homogênea, UV/H₂O₂, e heterogênea utilizando o TiO₂ como semicondutor, UV/TiO₂. A montagem experimental consiste em um reator anular de fluxo ascendente composto por um cilindro externo de aço inoxidável e uma lâmpada de UV. Uma bomba centrífuga possibilita o reciclo do fluído neste reator e fornece a turbulência necessária, enquanto uma bomba alimentadora (peristáltica) promove a injeção e retirada, contínua, do efluente do sistema. A avaliação da taxa de destruição do fenol foi realizada com o reator operando em sistema de alimentação contínua (Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua, RCMAC), tanto com a combinação UV/H₂O₂ quanto com UV/H₂O₂/TiO₂. A carga de alimentação do fenol foi variada entre 10 e 5 mg C_{org}.min⁻¹ enquanto a do peróxido de hidrogênio foi fixada em 30 mg.min⁻¹. Foram testadas quatro diferentes proporções entre as cargas de alimentação do contaminante e do oxidante, [C_{org}]:[H₂O₂] de 1:3 a 1:6, a fim de se otimizar este processo. Estes experimentos mostraram que a taxa de destruição decresce com o aumento da carga de alimentação, e que a destruição de 99% do fenol demanda uma relação mínima [C_{org}]:[H₂O₂] de 1:5. Os ensaios de destruição do formaldeído foram realizados inicialmente em um Reator Completamente Misturado (RCM) utilizando os POA UV/H₂O₂ e UV/FENTON, com o peróxido adicionado tanto todo no início quanto em adições intermitentes. Utilizou-se também, um RCMAC, com os sistemas UV/FENTON, UV/TiO₂ e UV/TiO₂/FENTON, e com diferentes proporções [C_{org}]:[H₂O₂]. Os melhores resultados foram obtidos com o sistema UV/TiO₂/FENTON, o qual promove a destruição de 99% da carga orgânica injetada no reator. Já o sistema UV/H₂O₂ mostrou-se ineficiente. Por fim, testou-se um RCMAC operando com dois reatores em série, usando o sistema UV/TiO₂/FENTON. Os resultados destes ensaios foram comparados com os aqueles onde se usou apenas um reator a fim de se avaliar a influência do fluxo fotônico na taxa de destruição de compostos orgânicos.

POA – 62
TRATAMENTO OXIDATIVO/REDUTIVO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS
VISANDO A DESTRUIÇÃO DE PERCLOROETILENO (PCE) E METIL ISOBUTIL
CETONA (MIBK)

Ricardo B. Rizzo (PG)¹, Wilson F. Jardim (PQ)², Elaine Simionato¹
(1) Clariant S.A.

ricardobuono.rizzo@clariant.com,
elaine.simionato@clariant.com

(2) Instituto de Química – UNICAMP
wfjardim@iqm.unicamp.br

Neste trabalho foram estudados os tratamentos visando a eliminação dos solventes Percloroetileno e Metil Isobutil Cetona presentes em efluentes líquidos de uma planta industrial, visando atender os parâmetros de emissão exigidos pela legislação bem como evitar impactos ao processo de tratamento biológico de efluentes. São apresentados os resultados dos ensaios de tratabilidade empregando tratamento oxidativo (Reagente de Fenton), Redutivo (Ferro Zero Valente), bem como os parâmetros avaliados a otimização destes tratamentos, incluindo pH, concentração de peróxido e tempo de reação. A monitoração destes solventes foi feita usando-se a técnica de Headspace, acoplado a um cromatógrafo a gás equipado com um detector seletivo de massas (HS/GC/MS). Após a otimização, o tratamento oxidativo demonstrou eficiências variáveis (42 a 99%) em razão da composição dos efluentes. O tratamento redutivo, caracterizado pela simplicidade, demonstrou boa eficiência para a remoção de PCE através da desalogenação redutiva, permitindo atingir uma remoção de 89%. Ao final desta etapa preliminar, foi proposto um tratamento combinado redutivo/oxidativo como uma alternativa viável para o tratamento do efluente em questão. Através da otimização realizada com este processo, foi possível obter uma remoção dos solventes para níveis abaixo do limite de detecção (5 ug/L para o PCE e 4 ug/L para o MIBK) dentro do período de 3 horas, confirmando a eficiência do mesmo. Testes da remoção do TOC demonstraram que apesar da excelente remoção destes compostos-alvo, houve uma remoção apenas parcial (cerca de 40%) na carga do carbono orgânico, indicando a presença de outras matérias recalcitrantes.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: SEPARAÇÃO DO TiO₂ DA SUSPENSÃO

José Pedro S. Valente(PQ), Anelita J. Gallo (IC), Ariovaldo de O. Florentino (PQ)
Departamento de Química e Bioquímica – UNESP-Botucatu
jpedro@ibb.unesp.br

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia emergente que se destaca por destruir poluentes orgânicos persistentes utilizando como catalisador um semicondutor que é ativado por radiação UV do sol ou artificial. O procedimento mais eficiente para tratamento de águas contaminadas utiliza suspensões de TiO₂, no entanto, a recuperação ou separação deste óxido dificulta o uso desta técnica em grande escala. Para contornar estas dificuldades muitos pesquisadores estudam a imobilização do TiO₂ em suportes, na forma de filmes, porém esbarram na redução da eficiência do processo devido diminuição do transporte de massa para a superfície do catalisador. A separação das partículas de TiO₂ da suspensão, pelos métodos convencionais (filtração, sedimentação, flotação, etc.) é lenta, cara e de baixa eficiência, sendo portanto necessário estudos para encontrar as melhores condições sedimentações e aumentar o seu desempenho. Sendo assim, neste trabalho estudou a separação do TiO₂ por precipitação coagulação/floculação com e sem sulfato de alumínio. Para isso, utilizou-se suspensões de TiO₂ (P25 da Degussa) em concentrações de 0,5g/L. Foi verificado o efeito do pH e da adição de sulfato de alumínio na cinética de agregação, na capacidade de hidrólise e potencial Zeta. Os experimentos foram realizados em um Jar test e a velocidade de remoção foi avaliada através de medidas da turbidez da suspensão do sobrenadante. A separação ocorreu em vários pHs com e sem adição de sais de alumínio. A turbidez da suspensão que estava acima de 4000 NTU caiu para valores próximos de 10 NTU em 90 minutos, na melhor condição obtida. A velocidade de filtração de um litro da suspensão sobrenadante, separada por sifonação, foi cerca de 70 vezes mais rápida que a da suspensão inicial, quando filtrada a vácuo (cerca 650 mmHg) com membrana filtrante de diâmetro de 47 mm e com poro de 0,2 µm de diâmetro. (FAPESP).

**FOTOCATALISADORES DE TITÂNIO MODIFICADOS COM CÉRIO:
CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ATIVIDADE CATALÍTICA**

Adriana B. Araújo (PG)¹, Ariovaldo de O. Florentino (PQ)², José Pedro S. Valente(PQ)², Pedro de M. Padilha (PQ)²

(1) Instituto de Química -UNESP-Araraquara
adriarau@posgrad.iq.unesp.br

(2) Departamento de Química e Bioquímica – UNESP-Botucatu
arif@ibb.unesp.br; jpedro@ibb.unesp.br; padilha@ibb.unesp.br

A fotocatalise heterogênea usando semicondutores tem sido amplamente aplicada no tratamento de poluentes aquosos. Entre esses semicondutores o óxido de titânio se destaca por sua alta atividade e estabilidade química em ampla faixa de pH. Contudo, a adição de cério a essa matriz além de proporcionar estabilidade térmica durante a regeneração do catalisador evitando a transição de fase anatásio para rutilo pode promover atividade devido ao armazenamento de oxigênio na rede cristalina. Portanto, nesse trabalho sintetizou, via sol-gel, catalisadores de TiO₂ modificados com CeO₂ e verificou o efeito desta modificação nas propriedades texturais e fotocatalíticas. O material foi caracterizado por adsorção de N₂ a 77K (Isotermas, área BET, diâmetro e volume de poros) e difração de raios-x. A atividade catalítica foi verificada frente a fotodecomposição do biftalato de potássio.

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um fotoreator cilíndrico com o catalisador em suspensão. A taxa de fotodegradação foi acompanhada por TOC e foi medida em função do tempo de radiação e teor de cério.

Os catalisadores modificados com cério apresentaram aumento da área específica e volume de poros. A atividades para a fotodegradação do biftalato foi similar à do TiO₂ P25 da Degussa. No entanto, nos catalisadores contendo cério a turbidez da solução é menor, os aglomerados são maiores e a filtração é cerca de dez vezes mais rápida do que a suspensão do titânio.

**APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM EFLUENTES DE
INDÚSTRIAS DE EXTRAÇÃO VEGETAL PREVIAMENTE TRATADOS**

Giovana Giovanni (PG)¹, Ariovaldo de O. Florentino (PQ)², José Pedro S. Valente(PQ)²

(1) Faculdade de Ciências Agrônômicas – Departamento de Química e Bioquímica
- Instituto de Biociências - UNESP-Botucatu

giovanagi@fca.unesp.br

(2) Departamento de Química e Bioquímica – UNESP-Botucatu

arif@ibb.unesp.br; jpedro@ibb.unesp.br

Os despejos das indústrias farmacêuticas constituem um tipo particular de resíduos químicos, porque, muitas de suas instalações englobam resíduos de sua matéria-prima e da produção. Assim, apresentam características que as observações válidas para um caso, quase nunca são válidas para outro. Em geral os despejos destas indústrias que podem interferir no meio ambiente são: material biologicamente ativo e águas residuárias com alto teor de matéria orgânica.

Desta forma, neste trabalho serão mostrados os resultados da aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de águas residuárias de uma indústria de extração vegetal (para fins farmacêuticos) da região de Botucatu. O fotocatalisador utilizado foi o TiO₂ P25 da Degussa. Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um fotoreator cilíndrico com o catalisador em suspensão. A taxa de fotodegradação foi acompanhada por TOC e foi medida em função do pH e tempo de radiação. Foi verificado também o efeito da adição persulfato de potássio como inibidor de recombinação. Observou-se uma redução de 45% na DQO inicial do efluente em pH próximos de sete e superior a 85% em pH ácidos. A adição de persulfato permitiu mineralizar praticamente 90% do poluente orgânico, em pH ácido.

POA – 66
O USO DE PROCESSOS OXIDATIVOS (REAÇÃO DE FENTON) PARA
REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR
HIDROCARBONETOS – ESTUDO DE CASOS

Felipe Couto (EP)¹, Tatiana Nader (EP)²

(1) ENSR International Brasil
fcouto@ensrbr.com.br

(2) ENSR International Brasil
tnader@ensrbr.com.br

Em 2001 a ENSR International apresentou na primeira edição do POA sua primeira experiência utilizando a reação Fenton para remediação in-Situ de águas subterrâneas impactadas por hidrocarbonetos. A comprovação da aplicabilidade técnica e comercial do uso da reação Fenton como processo de remediação in-Situ, fez com que desde então a ENSR mantivesse esta técnica entre as oferecidas ao mercado como opção de tratamento. Apesar de ser ainda uma técnica em desenvolvimento para sua aplicação in-Situ, os resultados iniciais que incluíram obtenção de resultados rápidos de tratamento, baixa geração de resíduos e redução de custos, fizeram com que desde então novos casos fossem contemplado através de oxidação química.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar as diversas aplicações feitas com a técnica de oxidação química pela ENSR International no Brasil, assim como cenários de contaminação, características dos locais utilizados e resultados obtidos. Faz parte ainda deste apresentar as inovações desenvolvidas para otimizar o processo de injeção dos oxidantes no solo e águas subterrâneas, assim como os resultados obtidos até o momento em caso em andamento, utilizando a combinação da técnica de oxidação química com o processo de extração de vapores.

POA – 67
TRATAMENTO DO EFLUENTE DA ETE JESUS NETO (SABESP) PARA FINS DE REUSO: PEROXIDAÇÃO ASSISTIDA POR UV (H₂O₂/UV)

Maurício Polezi(PG)¹ e José Roberto Guimarães(PQ)²
(1) Faculdade de Engenharia Civil-UNICAMP e SABESP-SP
mpolezi@sabesp.com.br
(2) Faculdade de Engenharia Civil-UNICAMP
jrober@fec.unicamp.br

A partir de 1992, com a elaboração da Agenda 21, a água foi, definitivamente, considerada como um bem econômico. Isso porque as preocupações com a escassez mundial estão aumentando, visto que, as reservas hídricas não estão suportando o crescimento populacional acelerado. Dessa forma, o reuso de águas/efluentes torna-se cada vez mais importante. Desde, aproximadamente, 1960, no mundo, estão sendo desenvolvidos vários trabalhos diferentes para reaproveitamento de águas servidas, inclusive as mesmas requerem padrões de qualidade dependendo do destino final do uso.

Buscando pesquisar processos alternativos para o tratamento terciário de efluentes, neste trabalho foi estudada a aplicação de um processo oxidativo avançado (POA), H₂O₂/UV, no tratamento terciário de um efluente do sistema de lodos ativados da ETE Jesus Neto (SABESP-SP). O objetivo principal foi o de reduzir o valor inicial de cor aparente, turbidez, organismos patogênicos, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT), verificando se a qualidade final da água atenderia as metas estabelecidas para estes parâmetros na água de reuso.

Uma amostra do efluente, 60 litros, era recirculada durante 04 horas por um reator anular de luz ultravioleta da marca TROJAN TECHNOLOGIES Inc. modelo TrojanUVMax F, com as seguintes características: volume interno útil de 5,4 L; uma lâmpada que se localizava no centro do reator e possuía comprimento de onda máximo de 254 nm e potência de 102 W. Uma amostra era coletada e chamada de branco. Em seguida, fixava-se a vazão em 30 L/min, por meio de um rotâmetro, e adicionava-se H₂O₂ para atingir a concentração de 40 e 20 mg/L, conforme o objetivo específico do ensaio. Amostras do efluente em recirculação eram coletadas de 01 em 01 hora para análise.

Para as dosagens ótimas de 20 mg/L H₂O₂ e um tempo de exposição a luz UV de 10,8 min, obteve-se valores de remoção de aproximadamente 50; 50; 40; 20%, para os parâmetros cor aparente, DQO, COT e turbidez, respectivamente. Em relação à inativação de coliformes, obteve-se ótimos resultados, sendo que os microorganismos no efluente final estavam virtualmente ausentes. A condutividade permaneceu praticamente constante durante o processo, atendendo a expectativa desejada, uma vez que poderia até aumentar, visto que há uma mineralização da matéria orgânica, bem como adição de reagentes químicos no processo.

Pelos resultados obtidos no presente estudo, observou-se que o POA H₂O₂/UV, é um processo que pode ser aplicado como tratamento terciários no efluente da ETE Jesus Netto para fins de reuso, pois houve uma significativa redução nos valores dos parâmetros monitorizados e, certamente, deve haver a degradação de compostos orgânicos específicos e de potencial toxicidade.

REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA DUPLA FILTRAÇÃO UTILIZANDO PRÉ-OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIOGiovana Kátie Wiecheteck (PG)¹, Luiz Di Bernardo (PQ)²(1) Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo
giovanaw@sc.usp.br(2) Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo
bernardo@sc.usp.br

A matéria orgânica natural (MON), principal responsável pela cor da água, pode ser dividida em frações húmica e não-húmica, sendo que a fração húmica tem característica hidrofílica e compreende ácidos húmicos e fúlvicos. A fração não-húmica corresponde aos ácidos hidrofílicos, proteínas, aminoácidos e carboidratos. Em termos de propriedades químicas e implicações para o tratamento de água, a fração da MON, designada como substância húmica, é considerada mais importante. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a eficiência de remoção de substâncias húmicas da água utilizando-se pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e dupla filtração com filtro ascendente de areia grossa. Os objetivos específicos foram: maximizar a remoção de substâncias húmicas de água com cor verdadeira variando de 90 a 110 uH; avaliar o desempenho do sistema de dupla filtração com e sem pré-oxidação, para taxas de filtração de 180 m³/m²dia no filtro ascendente em areia grossa (FAAG) e 280 m³/m²dia no filtro rápido descendente (FRD), sem descargas de fundo intermediárias no FAAG. A água utilizada nos ensaios era proveniente do Ribeirão do Feijão (São Carlos – SP) com a adição de extrato de substâncias húmicas até que a cor verdadeira atingisse 90 a 110 uH. O encerramento da carreira de filtração era definido quando: i) fosse atingida a perda de carga limite no meio granular, de 2,20 m no FAAG ou 2,10 m no FRD ou; ii) a turbidez do efluente do filtro descendente superasse 1 uT ou; iii) resultasse 36 horas de funcionamento. A lavagem do FRD era efetuada por meio de insuflação de ar durante 3 minutos, com taxa de aplicação de 15 L/s.m², seguida de água para promover expansão de 30% na camada de areia durante 7 minutos. No FAAG, após a descarga de fundo final, introduzia-se água para lavagem com velocidade ascensional de 1,4 m/min durante o período necessário para que a turbidez do efluente resultasse inferior a 5 uT. Os principais parâmetros analisados foram: pH, temperatura, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, alcalinidade, carbono orgânico dissolvido, absorvância 254 nm, alumínio residual. A cor aparente, cor verdadeira, pH e temperatura foram monitorados a cada 2 horas, a alcalinidade e a absorvância a cada 6 horas, e o alumínio e carbono orgânico dissolvido a cada 12 horas. Medidas volumétricas de vazão e leituras piezométricas eram feitas a cada 1 hora. Com a pré-oxidação obteve-se uma redução de 50% na dosagem de Al₂(SO₄)₃ x 14,3 H₂O, e o pH de coagulação, para melhor eficiência de remoção de substâncias húmicas, esteve entre 5,0 e 5,3. Observou-se redução de 67% na perda de carga final do FAAG no ensaio com pré-oxidação com O₃ e de 42% com H₂O₂, comparados ao ensaio sem pré-oxidação. A variação da cor aparente no efluente do FRD foi de < 1 a 5 uH e a turbidez manteve-se menor de 1 uT em todos os ensaios.

POA – 69
CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ENSAIOS DE DEMANDA
UTILIZANDO CLORO E PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Sérgio Marcos Sanches (PG)¹, Luiz Di Bernardo(PQ)², Eny Maria Vieira(PQ)³.

(1) Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada - USP

ssanches@sc.usp.br

Departamento de Hidráulica e Saneamento de São Carlos – USP

bernardo@sc.usp.br

(3) Instituto de Química de São Carlos – USP

Eny@iqsc.sc.usp.br

No Brasil, a desinfecção da água para consumo humano é usualmente realizada com o cloro, pois este possui alto poder oxidante, desinfetante e persistência como germicida, com amplo espectro de atuação nos sistemas de distribuição de água. Esta eficiência, associada aos baixos custos, tem contribuído para o seu uso no tratamento de água, porém, a reação do cloro com as substâncias húmicas pode trazer certos inconvenientes como a formação de trihalometanos, substâncias consideradas carcinogênicas. Na tentativa de minimizar tal problema pode-se usar agentes desinfetantes alternativos, tais como o permanganato de potássio.

Neste trabalho foi estudada a pré-oxidação das substâncias húmicas presentes na água pelo cloro e pelo permanganato de potássio. Na primeira etapa do trabalho realizou-se a extração das substâncias húmicas, e em seguida, esta foi filtrada em membrana 0,45 µm. Após esta etapa, realizou-se a caracterização do filtrado empregando-se as seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho, análise elementar, espectroscopia no ultravioleta visível. Na caracterização pela análise elementar foram encontrados os valores de C 44,34%, H 39,5%, N 1,50% e as razões atômicas de H/C 1,07, O/C 0,85 e C/N 34,5. Estes resultados indicam que as SHs extraídas possuem alta concentração de C e O e baixas de H e N.

Verifica-se também que o valor da razão H/C encontrado é próximo de 1. Este valor demonstra que as SHs extraídas são originadas mais provavelmente da degradação de plantas vasculares. O valor da razão H/C 1,07 sugere que essas SHs possuem grande quantidade de anéis aromáticos condensados, caracterizando um material em estágio avançado de humificação. Na análise do espectro de infravermelho verificou-se uma banda larga na região de 3.400 cm⁻¹ devido ao estiramento OH. Essa banda está mais próxima da região característica de OH de álcoois e fenóis que de ácidos carboxílicos. As bandas na região de ~2.900 cm⁻¹ também é bastante comum de SHs, Na região de ~1.600 cm⁻¹ observa-se uma banda que indica o caráter aromático da molécula. Isto por que estas bandas são atribuídas ao estiramento C=C do anel, isto é, as vibrações de anel aromático conjugado com C=O e/ou COO⁻.

Na segunda etapa, preparou-se a água de estudo de cor 100 uH para os ensaios de demanda com cloro e de permanganato de potássio, realizados no equipamento jarreste, tendo sido variado o tempo de contato e a dosagem do oxidante. As demandas de cloro e de permanganato de potássio encontradas após duas horas de contato foram de, respectivamente, 9 mg.L⁻¹ e 3,5 mg.L⁻¹.

POA – 70
AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUA CONTENDO
DIFERENTES TIPOS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS OXIDADAS COM CLORO

Cristina F. P. R. Paschoalato (PG)¹, Luiz Di Bernardo(PQ)²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos-USP/UNAERP
paschoalato@unaerp.br

(2) Escola de Engenharia de São Carlos-USP
bernardo@sc.usp.br

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a formação de subprodutos da oxidação com cloro em água contendo matéria orgânica natural dissolvida de diferentes origens sob a influência do tempo de contato e da temperatura. A matéria orgânica natural (MON) é constituída por vários compostos e substâncias, dentre eles por uma de natureza complexa e pouco conhecida denominada Substância Húmica (SH). Os ensaios de oxidação com cloro para remoção de cor foram realizados em água contendo Substância Húmica de origem aquática (SHA) e substância húmica (SH) extraída de solo turfoso. Neste estudo a substância húmica de origem aquática foi representada por uma amostra de água do Rio Negro, AM, com cor aparente de 65uH. A SH de origem de solo turfoso foi obtida através de extração alcalina com hidróxido de sódio, seguida de osmose com ácido clorídrico até ausência de cloretos, o extrato de SH obtido foi adicionado em uma água de poço artesiano (sem cloro) até obtenção de cor aparente de 100 uH. A dosagem de cloro foi determinada em função dos resultados obtidos de ensaios de demanda e medida de residual em função do tempo, realizados em equipamento de jarteste, sendo o valor da dosagem obtida, de 10mg.L⁻¹. Os ensaios de oxidação foram realizados em 1 litro de amostra acondicionadas em frascos de vidro ambar de 1litro de capacidade. Durante os ensaios, os frascos foram mantidos em banho sob diferentes temperaturas: 20, 25 e 30°C. Coletou-se uma alíquota de 10mL de amostra de cada frasco, no tempos de 2, 4, 12 e 24h. Posteriormente, em cada alíquota, foi adicionado um padrão interno (diclorometano) e extraíram-se os subprodutos (compostos voláteis) por adição de 4mL de metil-eter-terc-butirico (MTBE). A fase orgânica obtida foi analisada por cromatografia gasosa com captura de elétrons.

Os resultados obtidos mostraram um potencial de formação de subproduto maior para as substâncias húmica de origem aquática com uma influência significativa da temperatura e do tempo de contato. Um subproduto não identificado foi detectado na maioria das amostras analisadas.

POA – 71
ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D ATRAVÉS DA
ELETROGERAÇÃO IN SITU DE H₂O₂, COM E SEM RADIAÇÃO UV

Carla Badellino (IC), Christiane A. R. Ragnini (PQ), Rodnei Bertazzoli (PQ)

Avaliou-se neste trabalho a velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-dicloroacético (2,4-D) via peróxido de hidrogênio eletrogerado in situ, com e sem a presença de radiação UV. Para isto utilizou-se como catodo um eletrodo rotatório cilíndrico de carbono vítreo reticulado de 60 ppi e um anodo de Platina, em meio de K₂SO₄ 0,3M/100ppm de 2,4-D, pH 10, saturado com O₂. Fez-se inicialmente o estudo do comportamento da geração do peróxido de hidrogênio em diferentes potenciais, encontrando-se, -1,6V vs ECS, como potencial ótimo para geração do mesmo. Em etapa subsequente verificou-se a degradação do herbicida 2,4-D através da eletrogeração simultânea de H₂O₂ com e sem radiação UV. Observou-se, que na presença de radiação 98,6% do 2,4-D foi degradado em 150 min de experimento e no mesmo período 94,8% do herbicida foi degradado sem a presença do UV. No ensaio com radiação a redução do COT foi de 22,70%, enquanto que na ausência de radiação a redução do COT foi de 21,77%. Na degradação do herbicida foi observada uma cinética de pseudoprimeira ordem. Foram comparadas as constantes de velocidade, e o processo H₂O₂/UV mostrou-se mais eficiente.

POA – 72
ESTUDO POR SPE COM GC/MS/IT DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DE
EFLUENTE DA RODAMINA

Doriane Sacheto (PQ)^{1*}, Adriana L. Barros (PQ)¹, Ênio L. Machado (PQ)², Ivo A. Schneider (PQ)¹, Tânia M. Pizzolato (PQ)¹

(1) Instituto de Química – UFRGS

*dsacheto@iq.ufrgs.br

(2) Instituto de Química – UNISC

O estado do Rio Grande do Sul destaca-se pela produção de ágatas, ametistas e citrinos. A matéria prima é obtida de diversos garimpos na região do Alto Jacuí/RS, sendo a ágata mais explorada. No beneficiamento nestas pedras preciosas, os geodos sofrem processos desde a classificação até o tingimento, sendo que este último gera grandes volumes de efluentes líquidos e resíduos sólidos. Os corantes orgânicos são substancialmente utilizados em função do baixo custo e da diversidade de tons que podem ser obtidos. Muitos corantes orgânicos apresentam uma alta resistência ao tratamento pelos métodos de degradação biológica. O efluente gerado possui alta concentração destes constituintes sendo necessário passarem por processo de tratamento antes do seu envio aos mananciais hídricos. A Rodamina B é o principal constituinte deste efluente. Portanto, neste estudo a Rodamina B foi submetida a três processos de oxidação química: hipoclorito, Fenton e Foto-Fenton, com a finalidade de compararmos os resultados do tratamento. Para separação e identificação dos produtos de degradação da Rodamina B estudado, foi utilizado o método de Extração em Fase Sólida (SPE). Os extratos obtidos de cada processo da SPE foram analisados por Cromatografia a Gás com Detector Seletivo de Massas (GC-MS). GC/MS/IT-HP e os resultados obtidos de cada cromatograma dos produtos da decomposição do efluente foram tentativamente identificados por comparação com a biblioteca NIST.

Referencia Bibliográfica: Pizzolato, T. M.; Machado, E. L.; Schneider, I. A.; Inter. J. of Mineral Processing. 2002, vol.65, 203-21

POA - 73
TRATAMENTO DE EFLUENTE QUÍMICO DE LABORATÓRIO COM PROCESSO FENTON

Claudia T. Benatti (PG), Célia R. G. Tavares (PQ), Mateus P. Gaspar (IC)
Departamento de Engenharia Química - UEM
celia@deq.uem.br; claudiatb@deq.uem.br

Laboratórios de ensino e pesquisa, mesmo aplicando estratégias para a redução de resíduos durante as operações de trabalho, geram uma quantidade de resíduos que deve passar por um processo de tratamento e ser encaminhada para reuso ou disposição final. Entre as tecnologias promissoras para o tratamento deste tipo de resíduo, os processos avançados de oxidação apresentam um excelente potencial de utilização devido, principalmente, à qualidade dos efluentes resultantes destes processos. São baseados na geração do radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), um agente oxidante forte, não específico, que reage com a maioria das moléculas orgânicas e biológicas, sendo duas vezes mais reativo do que o cloro, com um potencial de oxidação entre o oxigênio (atômico) e o flúor. Dentre os processos avançados de oxidação encontra-se o reagente Fenton, o qual consiste em um processo de tratamento catalítico que utiliza íons ferrosos (Fe^{2+}) para reagir com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), subseqüentemente produzindo radicais hidroxilas. Neste contexto, estudou-se o efeito da oxidação do efluente produzido a partir das operações do Laboratório de Controle e Preservação Ambiental (LCPA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo reagente Fenton. O processo Fenton era dividido em duas etapas, 4h de oxidação à temperatura ambiente seguido de cerca de 15h de precipitação no pH 8,0. Nos experimentos realizados foi utilizada uma amostra composta formada pela mistura em proporções iguais dos efluentes gerados no LCPA durante o período de julho/2001 a abril/2002. As principais análises que geraram o efluente utilizado neste estudo foram DQO, fenóis totais, polissacarídeos, proteína, fosfato, sulfeto, preparação de amostras e padrões para absorção atômica, padronização de soluções e atividade enzimática. As principais características deste efluente são $\text{pH} < 1$, 12700 unids ptco apha de cor aparente, 7150 unids ptco apha de cor real, 4010 fau turbidez, 2345 mg O_2/L de demanda química de oxigênio (DQO total). Apresentou ainda uma concentração no sobrenadante de 27,3 mg/L de fenóis totais, 263 g/L de sulfato e 1145 mg O_2/L de DQO solúvel. As variáveis que afetam a eficiência do processo foram avaliadas em estudos anteriores sendo que os melhores resultados obtidos foram $[\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2]=1:7,5$, $[\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}]=3,5:1$ e $\text{pH}=4,5$, os quais foram utilizados neste trabalho. As principais características do efluente após o tratamento com o reagente Fenton foram $\text{pH} < 1$, 222 unids ptco apha de cor aparente, 3,5 mg/L de fenóis totais, 168 g/L de sulfato, 109 mg O_2/L de DQO e 108 mg/L de peróxido residual. Além disso, a solução tratada apresentou uma concentração de ferro abaixo de 3 mg/L, sendo mantido abaixo do nível requerido pela Resolução No. 20 do CONAMA para o lançamento do efluente no corpo receptor (15 mg/L). Logo, o reagente Fenton consiste em uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes complexos de laboratório de análises químicas, alcançando uma remoção de DQO após a etapa de oxidação de 75,3% e uma remoção total de 91,7% após a etapa de precipitação

TRABALHOS PROJETO OEA

OEA - 01
ENSAYOS DE REMOCIÓN DE AS MEDIANTE EL MÉTODO RAOS EN LOS
PEREYRA, TUCUMÁN, ARGENTINA.

María G. García¹ (Investigadora)
Josefina d'Hiriart² (Becaria estudiante)
Juan L. Giullitti² (Becario estudiante)
Margarita del V. Hidalgo² (Investigadora)
Marta Litter³ (Investigadora)
Miguel A. Blesa^{3,4} (Investigador)

¹Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

²Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán,
Argentina

³Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional
de Energía Atómica, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina

⁴Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín, San Martín,
Argentina

La presencia de arsénico en aguas de consumo humano, en concentraciones que superan los límites establecidos por el código alimentario argentino (CAA, 1994), es un problema que afecta a las aguas subterráneas someras del Este de la provincia de Tucumán y del resto de la región Chacopampeana. En este trabajo se describe el comportamiento del método RAOS (Remoción de Arsénico por Oxidación Solar), que es una adaptación del SORAS (Solar Oxidative Removal of Arsenic), para su aplicación en regiones rurales de la Provincia de Tucumán. El método RAOS se basa en la irradiación con luz solar del agua contenida en una botella tipo PET y la posterior remoción por decantación de los óxidos de Fe formados en el agua.

Se logró una remoción excelente (superior al 90%) en aguas sintéticas de composición similar a la composición promedio de las aguas someras de la región. Sin embargo, la eficiencia del proceso en muestras reales de pozos fue mucho menor. En un caso, coincidentemente con la existencia de niveles elevados de sales, la remoción fue aceptable (alrededor de 60%). En otras muestras, con contenidos salinos más bajos, la remoción fue pobre (alrededor del 30%), y las aguas resultantes contenían niveles de As todavía superiores a los fijados por las reglamentaciones pertinentes.

Se discuten las etapas que aún faltan para poder aplicar el proceso, todavía a escala de laboratorio. Se deberán resolver los siguientes problemas: limitaciones en la eficiencia del método por la influencia de la matriz química del agua, forma de dosificación del hierro, metodología tendiente a lograr una buena decantación de los óxidos hidrosos de Fe (III), procesos de gestión de las suspensiones residuales de óxidos de hierro con arsénico adsorbido para garantizar la ausencia de impacto ambiental desfavorable.

OEA - 02
**THE APPLICATION OF THE SODIS METHODOLOGY TO TRINIDAD
AND TOBAGO**

R. Saunders, Ricardo Clarke and Winston Mellowes
University of the West Indies, St. Augustine, Trinidad

The SODIS methodology has been confirmed under local conditions for the tropical islands of Trinidad & Tobago situated at a low latitude (10° N) with a fair amount of cloud cover. There are two distinct seasons, a dry season from January to May and a wet season from June to December. Average daily insolation for the Caribbean region is 7 kWh/sq.m in the dry season and 4 kWh/sq.m in the wet season. In Trinidad and Tobago there are several rural communities in which rain water from the roofs of homes are collected in barrels for domestic use. Because of the poor mains water supply in these communities, rain water collected in this manner is used for drinking without any purification process. The presence of fecal coliform as well as other bacteria in the rain water supply collected in this manner can be a serious health hazard to these communities. Our results support the application of SODIS as a water treatment method at the household level to reduce fecal contamination of drinking water. The rain water samples surprisingly demonstrated high fecal coliform and total bacterial counts when untreated by SODIS. The tap water is normally treated with chlorine. The counts decreased achieving a value of zero after 4 hours for the fecal coliform bacteria and very low values for the total bacterial counts after 6 hours. It is of interest to note however that the tap water is of reasonably good quality with respect to low fecal and total bacterial counts when compared with the rain water samples.

OEA - 03

REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA MEDIANTE IRRADIACIÓN SOLAR

Clido Jorge^a, Jessica Nieto^a, Silvia Ponce^a, Juan Rodríguez^{a,b}, José Solís^{a,b} y
Walter Estrada^{a,b}

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139,
Av. Tupac Amaru 210, Lima, Perú.

^b Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

El Perú es un país con extensas zonas rurales donde los pobladores carecen de agua potable y utilizan para su consumo aguas naturales que carecen de control. La presencia de arsénico en aguas es tóxica y acumulativa trayendo consigo consecuencias severas para el ser humano, lo cual es particularmente grave en estas zonas donde el abastecimiento de agua es provisto por fuentes puntuales cuyo análisis sistemático está fuera del alcance de los organismos controladores. En el presente trabajo, se implementó la técnica de remoción de arsénico por irradiación solar y luz ultravioleta (UV) de una lámpara, para concentraciones de arsénico de hasta 500 ppb y una concentración Fe^{2+} /citrato de 1.8. El arsénico es removido hasta en un 95 % después de 4 horas de irradiación solar o UV de $\sim 7.5 \text{ mW/cm}^2$. Los resultados obtenidos muestran que es factible aplicar el método aquí propuesto en zonas rurales debido a su simplicidad operativa y económica.

OEA - 04

PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 DEPOSITADAS POR ROCIADO PIROLÍTICO EN EL INTERIOR DE TUBOS DE VIDRIO PARA LA FOTO-DEGRADACIÓN DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE FENOL

María Quintana^a, Juan Rodríguez^{a,b}, Jessica Nieto^a, Silvia Ponce^a, José Sólís^{a,b} y Walter Estrada^{a,b}

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Perú.

^b Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canada 1470, Lima, Perú

Se ha realizado la foto-degradación del fenol en solución acuosa utilizando tubos de vidrio impregnados de óxido de titanio. Para ello se usó un sistema de rociado pirolítico expresamente construido que permite el depósito de una película delgada de TiO_2 en el interior de un tubo a partir de la solución de isopropóxido de titanio disuelto en etanol. Los depósitos se realizaron en tubos de borosilicato de 30 cm de longitud, 47 mm de diámetro interno y 5 mm de espesor. La película se obtuvo a una presión del aire para el nebulizado de la solución de 30 psi, a un flujo constante de 5 l/min y una temperatura de depósito de 200 °C.

La irradiación del tubo se realizó con una lámpara Ultravitalux de 300 W situada a una distancia donde la potencia a 365 nm fue de 75 W/m², simulando la radiación solar. La concentración inicial de la solución de fenol usada fue de 20 ppm y en el experimento se determinó mediante un método colorimétrico estándar con aminoantipirina.

El tubo recubierto de TiO_2 obtenido no foto-degrada, pero luego de un tratamiento térmico a 450° C presentó foto-degradación. Se optimizó la concentración de la solución precursora y el espesor de las películas de TiO_2 a la que se produce la mayor foto-degradación. Las películas son mecánicamente estables frente a la solución de fenol.

Los resultados obtenidos muestran una foto-degradación del fenol y asegurarían un tratamiento continuo del agua contaminada mediante un sistema de tubos llenos de agua puesto bajo el sol.

OEA - 05

REMOCION DE ARSENICO DE AGUAS DEL RIO CAMARONES, ARICA, CHILE

Frederick Lara (PG)¹, Héctor Mansilla (PQ)¹, Jorge Yáñez (PQ)¹, Leonardo Figueroa (PQ)² y Lorena Cornejo Ponce (PQ)^{2,3}

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, hmansill@udec.cl

²Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá

³Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, lorenacp@uta.cl

Através de la historia, la calidad del agua para consumo humano ha sido un indicador de calidad de vida y factor determinante para el bienestar de la humanidad. Aguas contaminadas químicamente, por la actividad humana o por fuentes naturales, han causado mucho sufrimiento a poblaciones que se ven forzadas a beberla o a usarlas en irrigación. El límite máximo aceptado para el contenido de arsénico, contaminante típico de aguas subterráneas y superficiales, en agua de bebida es de 0,05 mg/L, basados en estudios epidemiológicos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) pero que actualmente recomendó disminuir este máximo a sólo 0,01 mg/L. En Chile, si bien la cantidad de personas expuestas a altas dosis de arsénico es de aproximadamente 20.000, número no elevado, las concentraciones a las que se hallan expuestos son altas (1,3 mg/L).

El objetivo de este trabajo es aplicar el proceso de Remoción de Arsénico por Oxidación Solar, RAOS, implantado con éxito en Bangladesh, en la Comuna de Camarones, Arica-Chile debido a la disponibilidad de agua de río para consumo, con niveles elevados de arsénico que han permitido la existencia de hidroarsenismo crónico desde épocas tempranas en esa región.

Este estudio fue realizado utilizando un cristalizador de fondo plano y siguiendo las condiciones previamente reportadas /1/ y simulando la radiación solar con una lámpara de luz negra de 160 W. Con el propósito de determinar condiciones óptimas para la remoción de arsénico, es decir la relación óptima de Fe (II) y citrato, para una cantidad fija del elemento, se realizó un diseño experimental basado en la metodología de superficie de respuesta. Se utilizó el método estadístico de Análisis Multivariado para determinar la influencia de las variables en la eficiencia de remoción de arsénico, además del estudio de las interacciones entre las variables. Finalmente, se evalúan las condiciones óptimas obtenidas utilizando agua del río de Camarones con iluminación solar. La resolución de la matriz generada, utilizando el software FACTORIAL, dio como respuesta que la relación molar óptima entre arsénico, hierro y citrato es de 1:19:5. Empleándose las condiciones optimizadas se lograron eficiencias cercanas al 80% en 30 minutos de exposición y 95 % de remoción a tiempos mayores para arsénico III y los mismos resultados para arsénico V pero con 6 horas de iluminación con la lámpara de 360 nm. Bajo las condiciones experimentales establecidas, la remoción de arsénico en el agua natural de Camarones es prácticamente total después de 1 hora de iluminación solar, mejorando ostensiblemente los resultados obtenidos a nivel de laboratorio. Una explicación para este hecho es que el efecto de la radiación solar es de 10 veces mayor que la entregada por la lámpara utilizada.

Agradecimientos proyecto OEA AE 141/2001

Referencia

1.- S. Hug, M.. Wegelin, D. Gechter, L. Canonica. EAWAG News, 49, 18-20

OEA - 06
ESTUDIOS DE INMOVILIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR DE TiO₂

A. Jiménez González, S. Gelover Santiago, P. Mondragón Reyna
y Jorge Figueroa Martínez
Centro de Investigación en Energía – UNAM. Priv. Xochicalco S/No., Centro,
Apdo. Postal No 34. Temixco, Morelos, 62580
Tels: +52 (7) 325-00-52, Fax: +52 (7) 325-00-18, e-mail: ajg@mazatl.cie.unam.mx

El sistema TiO₂ continua siendo un objeto de estudio muy fascinante debido a su gran variedad de propiedades y aplicaciones tecnológicas. Con base en sus propiedades cristalinas, eléctricas, fotoconductoras, fotocatalíticas, alta estabilidad y baja toxicidad, el TiO₂ encuentra una amplia variedad de aplicaciones en áreas de investigación aplicada y tecnológicas, tales como semiconductores, sensores, catálisis, fotocatalisis, fotoelectroquímica, dispositivos electrocrómicos y celdas solares. Gran parte de las propiedades anteriormente mencionadas provienen de la estructura cristalina, de bandas y de defectos de este material, ya que estas propiedades pueden cambiar fácilmente si su estequiometría Ti:O(1:2) es alterada. En forma comercial, este material normalmente es encontrado en forma de polvo. No obstante, en forma de polvo y a una escala micrométrica de su tamaño de poro, el TiO₂ es muy difícil de caracterizar experimentalmente.

Durante este trabajo se presentan estudios de inmovilización del TiO₂ en forma de película delgada. Para ello, películas delgadas de TiO₂ fueron preparadas utilizando la técnica de depósito químico Sol-Gel. Las películas delgadas de TiO₂ son caracterizadas por medio análisis de Difracción de Rayos-X, Transmitancia y Reflectancia óptica, Conductividad y Fotoconductividad eléctrica. Como una aplicación relevante, las películas de TiO₂ fueron utilizadas en la degradación fotocatalítica de los compuestos orgánicos tóxicos Carbarilo y 4-Clorofenol. Los resultados obtenidos son comparables a aquellos en los cuales se utiliza el TiO₂ en suspensión con la ventaja de que la película es mucho más adecuada para una caracterización experimental que los polvos y más fácil de recuperar.

Palabras clave: inmovilización de TiO₂, películas delgadas, sensibilización Fotocatalisis Heterogénea.

OEA - 07
**DESINFECÇÃO SOLAR DE ÁGUAS DE AÇUDE DE CAMPINA GRANDE,
PARAÍBA, BRASIL**

Patricia Pulcini R. Donaire e Wilson F. Jardim
Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual
de Campinas, Caixa Postal 6154, Campinas, SP 13083-970, Brasil

Na região Nordeste do Brasil a falta de água tratada e a irregularidade na distribuição das chuvas faz dos açudes, barreiros, poços e cacimbas as principais fontes de água para consumo humano, principalmente na área rural. No entanto, o uso múltiplo desses corpos hídricos favorece, por diversos fatores, a contaminação dos mesmos. A desinfecção destas águas através de técnicas simples e economicamente acessíveis à maioria da população é imprescindível na interrupção da cadeia epidemiológica de doenças infecciosas de veiculação hídrica. No presente trabalho foi avaliada a eficiência de desinfecção bacteriana de águas coletadas de um açude público, expondo-as à luz solar (Ensaio S) e também mantendo-as no escuro (Ensaio D) para averiguar somente o efeito do calor. A água foi coletada e acondicionada em garrafas PET de plástico transparente e incolor. Os parâmetros físico-químicos monitorados nos experimentos de desinfecção nos ensaios D e S na hora da coleta e após 7 horas de exposição solar foram alcalinidade, dureza, sólidos totais, fixos, dissolvidos, voláteis, suspensos, suspensos fixos, suspensos voláteis e dissolvidos e oxigênio dissolvido. No decorrer de 24 e 48 horas de confinamento, a variação dos mesmos também foi estudada, com exceção do oxigênio dissolvido. Os parâmetros de controle de desinfecção solar foram o tempo de exposição solar e a carga bacteriana pré e pós exposição solar tanto para as garrafas PET transparentes como para aquelas mantidas no escuro durante 7, 24 e 48 horas. Observou-se que no ensaio S as maiores reduções de carga bacteriana tanto para E.coli como para coliformes totais foram alcançadas com 4 horas de exposição solar e no ensaio D não ocorreu nenhuma redução. Averiguou-se também que mesmo com 3, 4 e 7 horas de exposição solar, após o confinamento das garrafas durante 24 e 48 horas houve ocorrência de recrescimento bacteriano. Concluiu-se que o processo de desinfecção solar foi eficiente no respectivo estudo, visto que a água apresentava uma turbidez muito acima da esperada para águas submetidas a processos de desinfecção que dependem da penetração da luz no meio reacional e que somente o efeito do calor não foi suficiente para a inativação de E.coli e coliformes totais.

ÍNDICE DE AUTORES

Abida, O.	POA-02	Corbucci, L. V.	POA-55
Almeida, C. R. O.	POA-49	Cordi, L.	POA-40
Almeida, C. R. O.	POA-50	Costa, C. R.	POA-45
Almeida, C. R. O.	POA-51	Couto, F.	POA-66
Almeida, C. R. O.	POA-52	Dalsasso, R. L.	POA-48
Almeida, C. R. O.	POA-53	Daniel, L. A.	POA-36
Almeida, E. S.	POA-40	Dantas, T. L. P.	POA-05
Almeida, F. V.	POA-59	Dezotti, M.	CC-05
Alves, V. P.	POA-58	d'Hiriart, J.	OEA-01
Amorim, E.	POA-59	Di Bernardo, L.	POA-68
Aquino, H. O. Q.	POA-53	Di Bernardo, L.	POA-69
Araújo, A. B.	POA-64	Di Bernardo, L.	POA-70
Assalin, M. R.	POA-40	Di Mauro, E.	POA-54
Assalin, M. R.	POA-41	Donaire, P. P. R.	OEA-07
Atenas, M.	POA-32	Duarte, E. T. F. M.	POA-08
Avelar, M. F. P.	POA-58	Duarte, M. M. L.	POA-11
Badellino, C.	POA-71	Durán, N.	POA-40
Baeza, J.	POA-34	Durán, N.	POA-41
Bandala, E. R.	POA-35	Emilio, C.	POA-02
Barbosa, D. A.	POA-52	Emmendorfer, M.	POA-48
Barros, A. L.	POA-72	Estrada, W.	CC-12
Bassani, L.	POA-39	Estrada, W.	OEA-03
Batista, T. P.	POA-29	Estrada, W.	OEA-04
Benatti, C. T.	POA-73	Faria, M. R. A.	POA-50
Bertazzoli, R.	POA-71	Ferreira, I. V. L.	POA-36
Blesa, M. A.	OEA-01	Figueroa, L.	OEA-05
Bolte, M.	POA-02	Filho, A. M.	POA-50
Boodts, J. F. C.	CC-04	Filho, L. C. M.	POA-48
Bozzzi, A.	CC-11	Filho, O. C.	POA-11
Bravo, C.	POA-31	Filho, O. C.	POA-12
Bulhões, L. O. S.	POA-25	Filho, W. F.	POA-52
Camargo, J. G.	POA-37	Florentino, A. O.	POA-63
Camargo, J. G.	POA-38	Florentino, A. O.	POA-64
Camargo, J. G.	POA-39	Florentino, A. O.	POA-65
Campos, M. L. A. M.	POA-45	Fonseca, F. S.	POA-07
Caneo, C.	POA-31	Fonseca, F. V.	POA-29
Caneo, C.	POA-32	Fostier, A. H.	POA-46
Carneiro, L. M.	POA-23	Franco, D. J. G.	POA-50
Carvalho, J. F.	POA-51	Freer, J.	POA-33
Casartil, L.	POA-03	Freer, J.	POA-34
Castillo, D. I.	POA-35	Freire, R. S.	POA-41
Castro, G. R.	POA-57	Freitas, R. F.	POA-08
Chaim, R. C. P.	POA-49	Gagliano, M. L.	POA-01
Clarke, R.	OEA-02	Gallo, A. J.	POA-63
Comina, G.	CC-12	Galvão, S. A. O.	POA-12
Contreras, D.	POA-34	Garbin, J. R.	POA-24
Corbucci, L. V.	POA-54	García, M. G.	OEA-01

Gaspar, M. P.	POA-73	Lima, L.	POA-22
Gettar, R.	POA-02	Litter, M. I.	CC-13
Giovanni, G.	POA-65	Litter, M. I.	OEA-01
Giroto, J. A.	POA-10	Litter, M. I.	POA-01
Giroto, J. A.	POA-11	Litter, M. I.	POA-02
Giullitti, J. L.	OEA-01	Lizama, C.	POA-31
Gonçalves, F. F.	POA-47	Lizama, C.	POA-32
González, A. J.	OEA-06	Lizama, C.	POA-33
Guardani, R.	POA-09	Luyo, C.	CC-12
Guardani, R.	POA-10	Machado, A. E. H.	POA-07
Guardani, R.	POA-11	Machado, A. E. H.	POA-08
Guardani, R.	POA-13	Machado, E. L.	POA-72
Guardani, R.	POA-14	Machado, P. F. L.	POA-27
Guedes, C. L. B.	POA-54	Madeira, V. S.	POA-03
Guedes, C. L. B.	POA-55	Mailhot, G.	POA-02
Guimarães, J. R.	POA-46	Mansilla, H. D.	OEA-05
Guimarães, J. R.	POA-67	Mansilla, H. D.	POA-33
Guimarães, O. L. C.	POA-53	Martínez, J. F.	OEA-06
Hassemer, M. E. N.	POA-37	Martins, M. L.	POA-47
Hassemer, M. E. N.	POA-39	Mazzochim, L. F.	POA-54
Hidalgo, M. V.	OEA-01	Medeiros, A. C. A. P.	POA-04
Iamamoto, Y.	POA-45	Medeiros, E. L.	POA-52
Ilha, C. E. G.	POA-26	Mellowes, W.	OEA-02
Ilha, C. E. G.	POA-27	Melo, C. F.	POA-18
Imbroisi, D.	POA-26	Melo, J. V. B.	POA-28
Imbroisi, D.	POA-27	Mendonça, V. P.	POA-03
Jardim, W. F.	OEA-07	Millioli, V. S.	POA-56
Jardim, W. F.	POA-59	Milori, D. M. B. P.	POA-24
Jardim, W. F.	POA-60	Miranda, J. A.	POA-07
Jardim, W. F.	POA-61	Miranda, J. A.	POA-08
Jardim, W. F.	POA-62	Mondardo, R. I.	POA-48
Jorge, C.	OEA-03	Monteiro, J. L.	POA-51
José, H. J.	POA-05	Moraes, J. E. F.	POA-12
José, H. J.	POA-06	Moraes, J. E. F.	POA-13
Junior, A. M.	POA-13	Moraes, J. E. F.	POA-14
Kiwi, J.	CC-11	Moraes, S. G.	POA-40
Kolesnikovas, C.	CC-10	Morais, J. L.	POA-21
Kunz, A.	POA-21	Moreira, I.	POA-55
Kurz, M. H. S.	POA-47	Moreira, R. F. P. M.	POA-03
Lapolli, F. R.	POA-37	Moreira, R. F. P. M.	POA-04
Lapolli, F. R.	POA-38	Moreira, R. F. P. M.	POA-05
Lapolli, F. R.	POA-39	Moreira, R. F. P. M.	POA-06
Lara, F.	OEA-05	Morita, D. M.	POA-60
Leal, E. S.	POA-16	Nader, T.	POA-66
Leal, M. T.	POA-35	Nascimento, C. A. O.	POA-09
Leite, J. V.	POA-60	Nascimento, C. A. O.	POA-10
Lima, J. M. G.	POA-50	Nascimento, C. A. O.	POA-12

Nascimento, C. A. O.	POA-13	Ribeiro, V. M.	POA-56
Nascimento, C. A. O.	POA-14	Ricra, E.	CC-12
Neto, L. M.	POA-24	Rizzo, R. B.	POA-62
Nieto, J.	OEA-03	Rocca, A. C. C.	CC-02
Nieto, J.	OEA-04	Rodrigues, M. B.	POA-18
Nogueira, R. F. P.	POA-42	Rodrigues, M. B.	POA-19
Nogueira, R. F. P.	POA-43	Rodríguez, J.	CC-12
Nogueira, R. F. P.	POA-44	Rodríguez, J.	OEA-03
Nogueira, R. F. P.	POA-45	Rodríguez, J.	OEA-04
Oliveira, A. R.	POA-15	Rodríguez, J.	POA-34
Oliveira, E. C. M.	POA-38	Rojo, K.	POA-34
Oliveira, L.	POA-07	Rosa, D.	POA-59
Oliveira, L.	POA-08	Ruggiero, R.	POA-07
Oliveira, M.	POA-19	Ruggiero, R.	POA-08
Oliveira, M. A. C.	POA-15	Sá, J. P.	POA-37
Oliveira, M. C.	POA-42	Sacheto, D.	POA-72
Oliveira, M. C. Q. M.	POA-51	Sanches, S. M.	POA-69
Oliveira, R. S.	POA-11	Sánchez, B.	CC-06
Ollino, M. A.	POA-31	Santiago, S. G.	OEA-06
Ollino, M. A.	POA-32	Santos, A. J. M. G.	POA-26
Oviedo, C.	POA-34	Santos, A. J. M. G.	POA-27
Pacheco, E. D.	POA-49	Santos, R. L. C.	POA-56
Pacheco, J. R.	POA-17	Sarmento, S. M.	POA-57
Padilha, P. M.	POA-64	Sattler, C.	POA-07
Paes, L. C.	POA-61	Sattler, C.	POA-08
Paiva, T. C. B.	POA-18	Sauer, T.	POA-04
Paiva, T. C. B.	POA-19	Saunders, R.	OEA-02
Paiva, T. C. B.	POA-20	Schneider, I. A.	POA-72
Parra, S.	CC-11	Schneider, S.	POA-22
Paschoalato, C. F. P. R.	POA-70	Schrank, S. G.	POA-06
Pereira, M. S. S.	POA-46	Schröder, H. Fr.	POA-06
Pincheira, C.	POA-33	Scorzelli, I. B.	POA-30
Pizzolato, T. M.	POA-72	Segato, T. P.	POA-54
Polezi, M.	POA-67	Segato, T. P.	POA-55
Ponce, L. C.	OEA-05	Sens, M. L.	POA-48
Ponce, S.	OEA-03	Serrano, P.	POA-32
Ponce, S.	OEA-04	Shintaku, S. F.	POA-26
Primel, E. G.	POA-47	Shintaku, S. F.	POA-27
Quici, N.	POA-02	Siegrist, R. L.	CC-01
Quina, F. H.	POA-13	Silva, D. C.	POA-07
Quintana, M. A.	CC-12	Silva, D. N.	POA-12
Quintana, M. A.	OEA-04	Silva, D. N.	POA-13
Ragnini, C. A. R.	POA-71	Silva, D. N.	POA-14
Rath, S.	POA-46	Silva, E. S.	POA-19
Reis, R. S.	POA-52	Silva, F. T.	POA-18
Reydon, B. P.	CC-08	Silva, F. T.	POA-19
Reyna, P. M.	OEA-06	Silva, F. T.	POA-20
Silva, J. P. A.	POA-20	Venâncio, F. A.	POA-52
Silva, L. M.	CC-04	Vettorazzi, L.	POA-49
Silva, M. B.	POA-49	Vieira, E. M.	POA-69

Silva, M. B.	POA-50	Villa, R. D.	POA-43
Silva, M. B.	POA-51	Villela, D. N.	POA-53
Silva, M. B.	POA-52	Villela, I. A. C.	POA-53
Silva, M. B.	POA-53	Wiecheteck, G. K.	POA-68
Silva, M. R. A.	POA-44	Will, I. B. S.	POA-14
Silva, P. T. S.	POA-57	Xavier, T. P.	POA-08
Silva, P. T. S.	POA-58	Yáñez, J.	OEA-05
Silva, V. L.	POA-57	Yokoyama, L.	POA-29
Silva, V. L.	POA-58	Yokoyama, L.	POA-30
Silva, W. T. L.	POA-24	Yuranova, T.	CC-11
Simionato, E.	POA-62	Zamora, P. P.	POA-15
Simões, M. L.	POA-24	Zamora, P. P.	POA-16
Sirtori, C.	POA-21	Zamora, P. P.	POA-17
Sobrinho, M. A. M.	POA-57	Zamora, P. P.	POA-18
Sobrinho, M. A. M.	POA-58	Zamora, P. P.	POA-21
Solís, J.	OEA-03	Zamora, P. P.	POA-22
Solís, J.	OEA-04	Zamora, P. P.	POA-23
Sotorriva, P. R. S.	POA-18	Zanella, R.	POA-47
Sotorriva, P. R. S.	POA-19	Zanola, H. F.	POA-51
Souza, C. R. L.	POA-17	Ziulli, R. L.	CC-07
Souza, D. R.	POA-08	Ziulli, R. L.	POA-28
Souza, J. R.	POA-26		
Souza, J. V. B.	POA-19		
Souza, K. V.	POA-15		
Souza, K. V.	POA-16		
Spier, K. F.	POA-40		
Tarozo, R.	POA-55		
Tauchert, E.	POA-22		
Tavares, C. R. G.	POA-73		
Teixeira, A. C. S. C.	POA-09		
Teixeira, C. P. A. B.	POA-60		
Teixeira, C. R.	POA-49		
Teixeira, L. A. C.	POA-29		
Teixeira, L. A. C.	POA-30		
Tiburtius, E. R. L.	POA-15		
Tiburtius, E. R. L.	POA-16		
Torres, A.	CC-09		
T-Raissi, A.	CC-03		
Trovó, A. G.	POA-44		
Valente, J. P. S.	POA-63		
Valente, J. P. S.	POA-64		
Valente, J. P. S.	POA-65		
Vaz, S. R.	POA-23		
Velani, V.	POA-25		