

ISABEL PEREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

**SÃO CAETANO DO SUL
2008**

ISABEL PEREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Controle de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

**SÃO CAETANO DO SUL
2008**

Pereira, Isabel

Estudo da Degradação do 2-clorofenol através de Processos Oxidativos Avançados / Isabel Pereira – São Caetano do Sul, SP : CEUN-EEM, 2008.
84 p.

Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2008.
Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

1. Dioxinas 2. Furanos 3. Fotodegradação 4. Processos Oxidativos Avançados 5. 2-clorofenol I. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. II. Título.

ISABEL PEREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Controle de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Luiz Fejfar
Orientador
Escola de Engenharia Mauá

Prof^a. Dr^a Antonia Miwa Iguti
Escola de Engenharia Mauá

Prof^a Dr^a Regina Maria de Almeida Neves
Universidade Municipal de São Caetano do Sul

**SÃO CAETANO DO SUL
2008**

Dedico este trabalho a Deus, a meu marido Renê, meu filho Alexandre, minha mãe Izaura e ao meu pai Washington por todo apoio, incentivo, e que sem eles não seria quem sou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. José Luiz Fejfar pela orientação desta dissertação.

A meu marido Renê Kleber Rodrigues por todos os incentivos desde o início e ao meu grande tesouro Alexandre Pereira Rodrigues.

À minha irmã Rosana e à minha sobrinha Giovanna.

Aos meus pais Washington e Izaura.

Ao Prof. Dr. Roberto Peixoto pelos conhecimentos transmitidos e ao incentivo em iniciar as pesquisas.

À Prof^a. Dr^a. Antonia Miwa Iguti pelo carinho, sugestões e ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Regina Maria de Almeida Neves pelas preciosas sugestões no exame de qualificação e na apresentação final.

À Maria Margareth Marques, secretária da Pós-Graduação sempre atenciosa e pela constante disposição em ajudar-me.

À amiga Inês Aparecida de Santana que sem ela seria impossível a realização desse trabalho.

A todos os professores do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.

Aos todos os funcionários do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, em especial, Sidnei, Demétrio, Débora e Adnéia.

À amiga Sueli de Moura Silva por iniciarmos juntas essa jornada.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

*“Humildade sem subserviência.
Dignidade sem orgulho.
Devotamento sem apego.
Alegria sem excesso.
Liberdade sem licença.
Firmeza sem petulância.
Fé sem exclusivismo.
Raciocínio sem aspereza.
Sentimento sem pieguice.
Caridade sem presunção.
Generosidade sem desperdício.
Conhecimento sem vaidade.
Cooperação sem exigência.
Respeito sem bajulice.
Valor sem ostentação.
Coragem sem temeridade.
Justiça sem intransigência.
Admiração sem inveja.
Otimismo sem ilusão.
Paz sem preguiça” (André Luiz).*

RESUMO

Dioxinas e Furanos são substâncias produzidas através de uma variedade de processos industriais e térmicos. São tóxicos, persistentes e se bioacumulam nos tecidos dos seres vivos e no meio ambiente. Podem ser formados como impurezas indesejáveis na produção de clorofenóis e de seus derivados. Exposições a esses compostos, na população em geral, ocorrem especialmente através da contaminação da cadeia alimentar. Este trabalho consiste no estudo da degradação do 2-clorofenol, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante empregando-se filmes de óxidos metálicos impregnados numa superfície de vidro fosca e sob irradiação ultravioleta. O trabalho visa a redução da concentração deste composto em soluções aquosas, através de processos oxidativos avançados como método alternativo à incineração que tende a gerar dioxinas. Foi construído um fotorreator com a finalidade de realizar ensaios de fotodegradação a fim de avaliar os seguintes parâmetros operacionais: a concentração de peróxido de hidrogênio, o pH da solução de 2-clorofenol e o óxido metálico usado como fotocatalisador. Os resultados demonstraram melhor eficiência de remoção de 2-clorofenol em pH=2, utilizando 6,0 mL/L de H₂O₂ para as placas de sílica impregnadas de dióxido de titânio após 3 horas de tratamento. A utilização da placa de sílica com filme TiO₂ impregnado, sob irradiação ultravioleta mostrou ser uma técnica adequada para o tratamento de efluentes aquosos contendo 2-clorofenol em meio recirculante.

Palavras-chave: Dioxinas, Furanos, Fotodegradação, Processos Oxidativos Avançados, 2-clorofenol.

ABSTRACT

Dioxins and Furans are substances produced by a variety of industrial and thermal processes. They are toxic, persistent and bioaccumulate themselves in the living creatures tissues and in the environment. They can be formed as impurities undesirable in the manufacturing of chlorophenol and its derivatives. Expositions to these compounds, in the population in general, occur especially through the contamination of the food chain. This work consists in the study of the degradation of the 2-chlorophenol, using hydrogen peroxide as oxidant agent, metallic oxide films impregnated in a mat glass surface and under ultraviolet irradiation. The work aims to reduce the concentration of this compound in watery solutions, through advanced oxidation processes as alternative methods to incineration that tend to create dioxins. A photoreactor was built to perform photodegradation tests in order to evaluate the following operational parameters: the concentration of hydrogen peroxide, pH solution of 2-chlorophenol and the metal oxide used as photocatalyzer. The results indicated better efficiency of removal of 2-chlorophenol at pH=2, using 6.0 mL/L H₂O₂ for the silica plates impregnated with titanium dioxide after 3 hours of treatment. The use of the silica plate with impregnated TiO₂ film under ultraviolet irradiation is a suitable technical for the treatment of watery effluents containing 2-chlorophenol using recirculating.

Keywords: Dioxins, Furans, Photodegradation, Advanced Oxidation Processes, 2-chlorophenol

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fórmula Estrutural dos Dibenzo-p-dioxinas (PCDD) e os Dibenzofuranos (PCDF), respectivamente.....	04
Figura 2. Mecanismo de entrada de PCDD/Fs na cadeia alimentar, terrestre e aquática..	08
Figura 3. Fórmulas Estruturais dos Isômeros mais tóxicos das dioxinas e furanos.....	11
Figura 4. Total de Ingestão Diária nos EUA.....	15
Figura 5. Estrutura do 2-Clorofenol.....	33
Figura 6. Reações de Oxidação de Substratos durante a ozonização em água.....	40
Figura 7. Princípio do Processo Fotoquímico.....	51
Figura 8. Foto do Reator Fotoquímico usado na degradação do 2-clorofenol.....	54
Figura 9. Esquema do Reator Fotoquímico.....	55
Figura 10. Placa de TiO_2	57
Figura 11. Placa de Sílica sem recobrimento.....	57
Figura 12. Cartucho Oasis® HLB.....	59
Figura 13. Sorvente Oasis® HLB	59
Figura 14. Etapas para a extração de 2 clorofenol em água por SPE.....	60
Figura 15. Curva de calibração do 2-clorofenol (CG).....	62
Figura 16. Gráfico da degradação do 2-clorofenol pH = 2	64
Figura 17. Gráfico da degradação do 2-clorofenol pH = 9.....	64
Figura 18. Comparação da degradação do 2-clorofenol em várias placas pH = 9.....	65
Figura 19. Curva de calibração do 2-clorofenol (HPLC).....	66
Figura 20. Estudo da variação do pH na placa de sílica.....	67
Figura 21. Estudo da variação do pH na placa de TiO_2	68
Figura 22. Estudo da variação das placas em função da % de remoção de 2CF em pH=2.....	69

Figura 23. Estudo da variação das placas em função da % de remoção de 2CF em pH=9.....	70
Figura 24. Estudo da variação da concentração de H ₂ O ₂ em pH=2.....	72
Figura 25. Estudo da variação da concentração de H ₂ O ₂ em pH=9.....	72
Figura 26. Estudo da variação da concentração de H ₂ O ₂ em pH=2.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Nomenclatura das Dibenzodioxinas e Dibenzofuranos Policlorados.....	05
Tabela 2.2	Propriedades Físico-Químicas dos PCDD/Fs.....	06
Tabela 2.3	T $\frac{1}{2}$ - Tempo de meia-vida de eliminação nos seres humanos dos principais PCDD/Fs.....	10
Tabela 2.4	Fatores de Toxicidade Equivalente (TEFs).....	12
Tabela 2.5	Exemplo de Cálculo de Total de Equivalência Tóxica (TEQ).....	13
Tabela 2.6	Dose Letal aguda (LD50) após administração oral de 2,3,7,8-TCDD para animais.....	14
Tabela 2.7	Exposição à PCDD/PCDF estimada para adultos nos Estados Unidos.....	15
Tabela 2.8	Fatores de Emissão para Incineração de lixo.....	21
Tabela 2.9	Fatores de Emissão para Produção de Cimento.....	23
Tabela 2.10	Fatores de Emissão para Indústria de Papel e Celulose.....	25
Tabela 2.11	Fatores de Emissão para Produção de Cloro com Eletrodos de Grafite.....	26
Tabela 2.12	Fatores de Emissão para Indústria de Produção de DCE/ MVC/ PVC.....	27
Tabela 2.13	Fatores de Emissão para Indústria de Produção de Cal.....	30
Tabela 2.14	Fatores de Emissão para Indústria Química.....	32
Tabela 2.15	Propriedades Físico-Químicas do 2-clorofenol.....	33
Tabela 2.16	Potencial de Redução de alguns oxidantes.....	38
Tabela 2.17	Principais Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	38
Tabela 2.18	Porcentagem de remoção de 2-clorofenol – Método CG.....	63
Tabela 2.19	Porcentagem de remoção de 2-clorofenol com 6,0 mL/L de H ₂ O ₂ – Método HPLC.....	69
Tabela 2.20	Porcentagem de remoção de 2-clorofenol em várias concentrações de H ₂ O ₂ – Método HPLC.....	71
Tabela 2.21	Porcentagem de remoção de 2-clorofenol – Método CG – Placas de ZnO, ZnO/Co e CdS.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4,5-T – 2,4,5-triclorofenol

APCS – Sistema de Controle de Poluição do Ar

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

C18 – Octadecil Silano

CG – Cromatografia Gasosa

COT – Carbono Orgânico Total

DCE – 1,2-dicloro-etano

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EE – Éter Etílico

FID – Detector por Ionização de Chama

HLB – Equilíbrio hidrofílico-lipofílico

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

I-TEF – Fator de Equivalência Tóxica Internacional

I-TEQ – Total de Equivalência Tóxica Internacional

LC50 – Concentração letal para 50% da população dos animais testados por via respiratória

LD50 – Dose letal para 50% da população dos animais testados

LOD50 – Dose Oral letal para 50% da população dos animais testados

Log Kow – Coeficiente de partição, octanol/água

MeOH – Metanol

MVC – Monômero Cloreto de Vinila

Nm³ – Normal metro cúbico (volume do gás a 0°C e 1 atm)

NOAEL – Nível de Efeito Adverso Não Observável

OMS – Organização Mundial da Saúde

PAHs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

PCBs – Bifenilas Policloradas

PCDDs – Dibenzo-p-dioxinas policloradas

PCDFs – Dibenzofuranos policlorados

PCP – Pentaclorofenol

PE – Polietileno

PET – Poli Tereftalato de Etila

POA – Processos Oxidativos Avançados

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de Vinila

SPE – Extração em fase sólida

TCF – Totalmente Livre de Cloro

TDI – Ingestão Diária Tolerável

TEF – Fator de Equivalência Tóxica

TEF-WHO – Fator de Equivalência Tóxica – Organização Mundial da Saúde

TEQ – Total de Equivalência Tóxica

TEQ-WHO – Total de Equivalência Tóxica – Organização Mundial da Saúde

UNEP – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

USEPA – Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	01
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1	Dioxinas e Furanos.....	04
2.1.1	<i>DEFINIÇÃO.....</i>	<i>04</i>
2.1.2	<i>NOMENCLATURA.....</i>	<i>05</i>
2.1.3	<i>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....</i>	<i>06</i>
2.1.4	<i>TOXICIDADE.....</i>	<i>11</i>
2.1.5	<i>NÍVEIS DE EXPOSIÇÃO DA POPULAÇÃO NOS ESTADOS UNIDOS</i>	<i>15</i>
2.1.6	<i>INGESTÃO DIÁRIA TOLERÁVEL PARA 2,3,7,8-TCDD.....</i>	<i>16</i>
2.1.7	<i>ESTUDO DOS NÍVEIS DE PCDD/Fs E PCBs NO LEITE HUMANO NO BRASIL...17</i>	
2.1.8	<i>FORMAÇÃO DE PCDD/PCDF.....</i>	<i>18</i>
2.1.8.1	<i>Incineração de Lixo.....</i>	<i>20</i>
2.1.8.2	<i>Indústria de Cimento.....</i>	<i>22</i>
2.1.8.3	<i>Indústria de Papel e Celulose.....</i>	<i>24</i>
2.1.8.4	<i>Indústria do Cloro.....</i>	<i>26</i>
2.1.8.5	<i>Indústria do PVC.....</i>	<i>27</i>
2.1.8.6	<i>Produção de Cal.....</i>	<i>29</i>
2.1.8.7	<i>Compostos Orgânicos Halogenados.....</i>	<i>31</i>
2.1.9	<i>ESTUDO DO 2-CLOROFENOL.....</i>	<i>33</i>
2.1.10	<i>INCIDENTES OCORRIDOS ENVOLVENDO CONTAMINAÇÕES COM PCDD/FS.....</i>	<i>35</i>
2.1.10.1	<i>Yusho e Yu-cheng.....</i>	<i>35</i>
2.1.10.2	<i>Missouri, USA.....</i>	<i>35</i>
2.1.10.3	<i>Seveso, Itália.....</i>	<i>35</i>
2.1.10.4	<i>Guerra do Vietnã – Agente Laranja.....</i>	<i>36</i>

2.1.10.5	Bélgica.....	36
2.1.10.6	Polpa Cítrica do Brasil.....	36
2.2	Processos Oxidativos Avançados (POA).....	37
2.2.1	<i>SISTEMAS NÃO-FOTOQUÍMICOS</i>	<i>39</i>
2.2.1.1	Ozônio.....	39
2.2.1.2	Ozônio/Peróxido de Hidrogênio.....	41
2.2.1.3	Ozônio/Catalisador.....	42
2.2.1.4	Sistema Fenton ou Reagente de Fenton.....	43
2.2.2	<i>MÉTODOS FOTOQUÍMICOS.....</i>	<i>45</i>
2.2.2.1	Ozônio/UV.....	45
2.2.2.2	Peróxido de Hidrogênio/UV.....	46
2.2.2.3	Sistema Foto-Fenton.....	49
2.2.2.4	Oxidação Fotocatalítica UV/TiO ₂	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	Materiais.....	53
3.1.1	<i>SOLUÇÕES-PADRÃO.....</i>	<i>53</i>
3.1.2	<i>REAGENTES.....</i>	<i>53</i>
3.1.3	<i>VIDRARIAS.....</i>	<i>53</i>
3.1.4	<i>EQUIPAMENTOS.....</i>	<i>54</i>
3.2	Métodos.....	58
3.2.1	<i>DETERMINAÇÃO EM CROMATOGRAFIA GASOSA.....</i>	<i>58</i>
3.2.1.1	Procedimento para Fotodegradação – CG.....	59
3.2.1.2	Método de Extração em Fase Sólida (SPE) em cartuchos.....	59
3.2.2	<i>DETERMINAÇÃO EM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA – HPLC.....</i>	<i>61</i>
3.2.2.1	Procedimento para Fotodegradação em Cromatografia Líquida.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1	Curva de Calibração – Método SPE/CG.....	62
4.1.1	<i>MÉTODO CROMATOGRAFIA GASOSA COM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA....</i>	<i>63</i>

4.2	Curva de Calibração – Método HPLC.....	66
4.2.1	<i>INFLUÊNCIA DO pH NA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL</i>	67
4.2.2	<i>INFLUÊNCIA DO TIPO DE PLACA UTILIZADA NA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL.....</i>	68
4.2.3	<i>INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL.....</i>	70
4.2.4	<i>TESTES DE DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL EFETUADOS EM PLACAS CONTENDO FILMES DE ZnO, ZnO/Co E CdS.....</i>	73
5	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS	75
	GLOSSÁRIO.....	84

1. INTRODUÇÃO

Este estudo teve por objetivo analisar a degradação do 2-clorofenol em soluções aquosas, através de Processos Oxidativos Avançados. Os ensaios foram efetuados num fotorreator construído para esta finalidade. Avaliou-se a ação da luz ultravioleta e do peróxido de hidrogênio além do pH do meio reacional, utilizando-se placas de sílica com a superfície impregnada com filme de Óxido de Titânio, de Óxido de Ferro III e placas de sílica não impregnadas na fotodegradação de soluções aquosas de 2-clorofenol.

Muitos compostos organoclorados são considerados tóxicos, persistentes, mutagênicos, cancerígenos e mostram uma tendência à bioacumulação. O intuito da degradação do 2-clorofenol é o de atenuar a sua ação como poluente nos corpos d'água e também reduzir uma possível formação de dioxinas e furanos quando o material que contém 2-clorofenol for submetido a processos térmicos.

As emissões de dioxinas e de furanos são uma das maiores preocupações dos Órgãos Internacionais que controlam as emissões de produtos perigosos aos seres humanos, tais como a Organização Mundial da Saúde, (OMS), o Programa Internacional de Segurança de Produtos Químicos, (IPCS), a Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (USEPA), o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP), entre outros.

As dioxinas e os dibenzofuranos são compostos aromáticos da classe dos éteres, possuem dois anéis benzênicos, em que são ligados dois e um átomos de oxigênio, respectivamente. Ambos os grupos têm até 8 posições para se ligarem a átomos de hidrogênio ou cloro. Devido a essa característica podemos encontrar o total de 75 congêneres para dioxinas e 135 para furanos.

Segundo a Organização Mundial da Saúde, não existem níveis de dioxinas que possam ser considerados seguros para os seres humanos, até mesmo concentrações na ordem de partes por trilhão (ppt) são consideradas potencialmente perigosas. Sabemos que a maior formação de dioxinas e furanos provêm de atividades antropogênicas. São subprodutos indesejáveis, oriundos de processos que envolvem combustão, temperatura entre 200 e 450 °C com a presença do elemento cloro como, por exemplo: incineração de lixo municipal, incineração de lixo hospitalar, incineração de lixo industrial, fabricação de papel e celulose, indústria do PVC, indústria de cimento e indústrias químicas, principalmente as que produzem substâncias halogenadas. Esses compostos são classificados como Poluentes

Orgânicos Persistentes, (POPs), possuem baixa solubilidade em água, são lipossolúveis, são estáveis quimicamente e possuem elevado tempo de meia-vida.

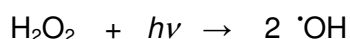
As dioxinas e furanos causam diversos efeitos tóxicos aos seres vivos. Dependendo do tipo de congêner e da sua concentração, são consideradas substâncias cancerígenas, espalham-se no meio ambiente e invadem a cadeia alimentar, atingindo a corrente sanguínea e os tecidos gordurosos de animais e seres humanos.

A Organização Mundial da Saúde recomendou a atenuação da geração de dioxinas para podermos reduzir sua concentração na cadeia alimentar, e, conseqüentemente, minimizar a exposição humana a esses compostos.

Por muito tempo os compostos organoclorados têm sido considerados como grandes responsáveis pelos problemas de contaminação ambiental, principalmente porque esses compostos são, em geral, altamente tóxicos, de difícil degradação natural e tendem a se bioacumularem no meio ambiente.

Os clorofenóis podem ser obtidos a partir da cloração direta do fenol ou através da hidrólise alcalina de clorobenzenos. Ambos os métodos produzem contaminantes tóxicos, incluindo dioxinas e furanos. Quando clorofenóis são expostos a certas condições, tais como, processos de incineração, pode ocorrer a formação de dibenzo-p-dioxinas (PCDD) e dibenzofuranos (PCDF) clorados. Uma maneira apropriada de reduzir a formação de dioxinas e furanos é efetuando a degradação do 2-clorofenol antes de despejá-lo no meio ambiente, reduzindo com isso a exposição dos seres vivos a essas substâncias. Existem vários estudos direcionados não somente à remoção de substâncias contaminantes, mas a sua completa mineralização.

Um método eficiente para a degradação de 2-clorofenol é através de oxidações com radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), gerados pela fotólise da água oxigenada com raios ultravioletas, segundo a equação:



O radical hidroxila é um agente oxidante muito forte e muito pouco seletivo, que possibilita o tratamento de compostos orgânicos em meio aquoso. O emprego de radicais hidroxila torna possível, em alguns casos, transformar compostos orgânicos em dióxido de carbono e água.

O processo de degradação de compostos organoclorados, em presença de radicais hidroxila, pode ser acelerado usando-se catalisadores. O dióxido de titânio, por exemplo, é um semicondutor que, sob irradiação de uma energia mínima de 3,2 eV, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando compostos orgânicos a dióxido de carbono e água.

O presente trabalho visou à otimização do processo de degradação do 2-clorofenol através de estudos comparativos da eficiência do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, na presença de dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro III (Fe_2O_3), óxido de zinco (ZnO), óxido de zinco e cobalto (ZnO/Co) e sulfeto de cádmio (CdS), como catalisadores, em diferentes condições. Para esta finalidade, foi desenvolvido um fotorreator de baixo custo em que foram comparadas diversas condições oxidativas de fotodegradação com o objetivo de verificar a viabilidade do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentado um levantamento bibliográfico sobre os compostos químicos classificados como: dioxinas e furanos, destacando os meios de formação e as principais fontes de emissões, as propriedades físico-químicas, nomenclatura, graus de toxicidade, efeitos na saúde, níveis de exposição em animais e seres humanos e as contaminações no meio ambiente e na cadeia alimentar.

2.1 Dioxinas e Furanos

2.1.1 DEFINIÇÃO

Dioxinas e Dibenzofuranos são as denominações utilizadas para representar qualquer composto que possua núcleos de dibenzo-*p*-dioxinas e dibenzofuranos (figura 1). As Dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDDs) e os Dibenzofuranos policlorados (PCDFs) são compostos de interesse no âmbito ambiental por serem altamente tóxicos. Pertencem à classe dos éteres aromáticos tricíclicos, sendo que em sua estrutura possuem dois anéis aromáticos ligados a dois, e a um átomo de oxigênio, respectivamente, e que contém de um a oito átomos de hidrogênio que podem ser substituídos por átomos de cloro. Existem 75 diferentes formas de PCDDs e 135 diferentes formas de PCDFs (Baumbach, 1996; Environment Austrália, 1999). PCDDs e PCDFs são usualmente conhecidos como 'dioxinas' ou 'dioxinas e furanos'.

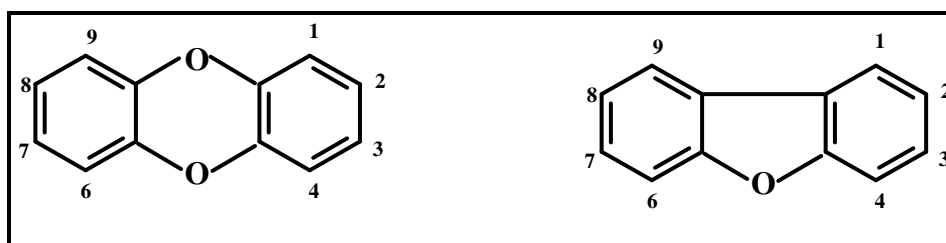


FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUCTURAL DOS DIBENZO-*p*-DIOXINAS (PCDD) E OS DIBENZOFURANOS (PCDF), RESPECTIVAMENTE.

2.1.2 NOMENCLATURA

De acordo com o Programa Internacional de Segurança de Produtos Químicos, IPCS, (1989a), algumas regras foram estabelecidas para nomear os PCDDs e PCDFs. As nomenclaturas de seus congêneres são fornecidas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - NOMENCLATURA DAS DIBENZODIOXINAS E DIBENZOFURANOS POLICLORADOS

Número de átomos de cloro	Dibenzodioxina	Número de Isômeros	Dibenzofurano	Número de Isômeros
1	Monocloro-(MCDD)	2	Monocloro-(MCDF)	4
2	Dicloro-(DCDD)	10	Dicloro-(DCDF)	16
3	Tricloro-(TrCDD)	14	Tricloro-(TrCDF)	28
4	Tetracloro-(TCDD)	22	Tetracloro-(TCDF)	38
5	Pentacloro-(PeCDD)	14	Pentacloro-(PeCDF)	28
6	Hexacloro-(HxCDD)	10	Hexacloro-(HxCDF)	16
7	Heptacloro-(HpCDD)	2	Heptacloro-(HpCDF)	4
8	Octacloro-(OCDD)	1	Octacloro-(OCDF)	1
Total de Compostos:		75		135

FONTE: (Baumbach, 1996)

2.1.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

TABELA 2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PCDD/FS

<i>Congêneres (CAS)</i>	<i>Massa Molar (g/mol)</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>	<i>Solubilidade em água (mg/L)</i>	<i>Pressão de Vapor (mm Hg) 25°C</i>	<i>Log K_{ow}</i>
DIOXINAS					
2,3,7,8-TCDD 1746-01-6	321,98	305-306	1,93x10 ⁻⁵ (25°C)	1,5x10 ⁻⁹	6,8
1,2,3,7,8-PeCDD 40321-76-4	356,42	240-241	1,18x10 ⁻⁴ (20°C)	4,4x10 ⁻¹⁰	6,64
1,2,3,4,7,8-HxCDD 39227-28-6	390,87	273-275	4,42x10 ⁻⁶ (25°C)	3,8x10 ⁻¹¹	7,8
1,2,3,6,7,8-HxCDD 57653-85-7	390,87	285-286	ND	3,6x10 ⁻¹¹	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDD 19408-74-3	390,87	243-244	ND	4,9x10 ⁻¹¹	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 35822-46-9	425,31	264-265	2,40x10 ⁻⁶ (20°C)	5,6x10 ⁻¹²	8,0
OCDD 3268-87-9	460,76	325-326	7,4x10 ⁻⁸ (25°C)	8,2x10 ⁻¹³	8,2
FURANOS					
2,3,7,8-TCDF 51207-31-9	305,98	227	4,19x10 ⁻⁴ (22,7°C)	1,5x10 ⁻⁸	6,1
1,2,3,7,8-PeCDF 57117-41-6	340,42	225	ND	1,7x10 ⁻⁹	6,79
2,3,4,7,8-PeCDF 57117-31-4	340,42	196	2,36x10 ⁻⁴ (22,7°C)	2,6x10 ⁻⁹	6,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF 70648-26-9	374,87	225,5	8,25x10 ⁻⁶ (22,7°C)	2,4x10 ⁻¹⁰	7,0
1,2,3,6,7,8-HxCDF 57117-44-9	374,87	232	1,77x10 ⁻⁵ (22,7°C)	2,2x10 ⁻¹⁰	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF 72918-21-9	374,87	246	ND	ND	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF 60851-34-5	374,87	239	ND	2,0x10 ⁻¹⁰	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 67562-39-4	409,31	236	1,35x10 ⁻⁶ (22,7°C)	3,5x10 ⁻¹¹	7,4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 55673-89-7	409,31	221	ND	1,07x10 ⁻¹⁰	ND
OCDF 39001-02-0	444,76	258	1,16x10 ⁻⁶ (25°C)	3,75x10 ⁻¹²	8,0

FONTE: (USEPA, 2003); ND= Não disponível.

A tabela 2.2, lista algumas propriedades físico-químicas dos PCDD/Fs. Um estudo sobre suas propriedades físico-químicas é de fundamental importância, para compreender como se comportam e como ocorre seu transporte para o meio ambiente. A quantidade de átomos de cloro na molécula, bem como a posição em que estão ligados, tem grande influência no grau de toxidez dessas substâncias (Baumbach, 1996). De todos os congêneres, somente sete dos PCDDs e dez dos PCDFs, são considerados de maior grau de toxidez, suas principais características são:

- Possuem baixo grau de solubilidade em água,
- Baixa pressão de vapor,
- Elevado coeficiente de partição (K_{OW}), octanol/água,
- São lipofílicas,
- Possuem elevados pontos de fusão e ebulição (CCME, 2002).

Sob condições padrão todas as dioxinas são sólidas, consideradas estáveis e persistentes. Devido ao alto coeficiente de partição (K_{OW}), possuem a condição necessária para se acumularem nos tecidos gordurosos dos seres vivos (IPCS, 1989a; Environment Australia, 1999). Pertencem ao grupo dos doze Poluentes Orgânicos Tóxicos Persistentes, denominados POPs. A maioria das dioxinas são estáveis quando submetidas ao aquecimento, iniciando sua decomposição em 500 °C. São susceptíveis a fotodegradação na presença de luz ultravioleta (UV), sofrem descloração foto-redutiva na presença de um doador efetivo de hidrogênio e são pouco biodegradáveis. Por possuírem baixa solubilidade em água e baixa volatilidade, as PCDD/Fs são mais facilmente encontradas no solo ou condensadas em material particulado, do que como poluentes gasosos. As PCDD/Fs não são produzidas comercialmente. Esses compostos são formados principalmente através de processos industriais, sendo considerados subprodutos indesejáveis (USEPA, 1997a).

Destino e Rotas de Exposição

As dioxinas e os furanos têm sido encontrados em todos os meios, incluindo: ar, solo, água, sedimentos e biota (figura 2). Uma vez liberados para a atmosfera, tendem a se adsorverem sobre partículas, podendo ser removidos através da fotodegradação, pela deposição seca ou pela deposição úmida. No solo as PCDD/Fs apresentam baixo poder de lixiviação ou volatilização. A degradação pela exposição à luz solar depende das condições climáticas e do tipo de congêneres. A foto-degradação é limitada somente à superfície do solo, não ocorrendo em camadas mais profundas.

Estudos com octaclorodibenzo-*p*-dioxina adsorvida em solo têm demonstrado que ocorre foto-degradação com remoção dos átomos de cloro das posições 1, 4, 6 e 9, resultando no aumento da concentração no solo do congênere 2,3,7,8-TCDD, e, portanto, no aumento da toxicidade do solo. As dioxinas entram nos corpos d'água primeiramente via deposição direta da atmosfera ou pelo escoamento e erosão do solo. Na água sofrem sedimentação e soterramento sendo absorvidas pela biota aquática. Esses compostos podem reentrar no meio ambiente através de partículas ressuspensas, revaporização do solo ou revolatilização na superfície dos corpos d'água (CCME, 2002; USEPA, 2003).

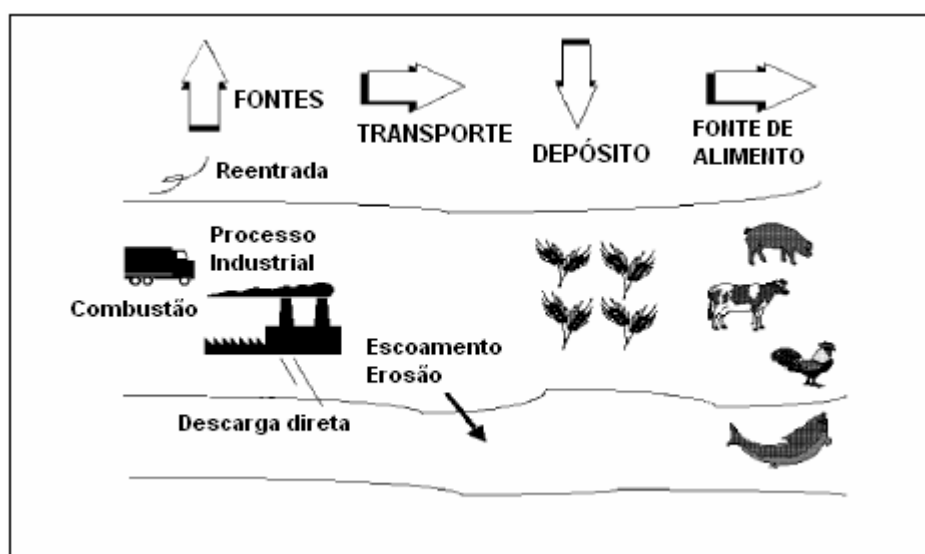


FIGURA 2. MECANISMO DE ENTRADA DE PCDD/FS NA CADEIA ALIMENTAR, TERRESTRE E AQUÁTICA. FONTE: (USEPA, 2003)

São dois os mecanismos básicos para a entrada de PCDD/Fs na cadeia alimentar e, por consequência, na dieta dos seres humanos:

- Mecanismo ar-plantas-animais.
- Mecanismo água-sedimentos-peixes.

A vegetação adsorve as PCDD/Fs que foram liberadas para o ar na forma de vapor ou partículas; os animais se alimentam dessas plantas e bioacumulam esses compostos em seus tecidos gordurosos. Os peixes são contaminados quando se alimentam de organismos aquáticos, ou, pelo contato direto com a água, ou através de partículas suspensas nos

corpos d'água. Estima-se que os alimentos de origem animal compreendam cerca de 95% do total de exposição diária para os seres humanos (USEPA, 2003).

O destino das dioxinas no organismo não é comum. Devido à maioria dos congêneres serem extremamente solúveis em gordura e praticamente insolúveis em água, não são facilmente excretadas pela urina e tampouco degradadas pelas enzimas do corpo. Após a ingestão e absorção pelo intestino, as dioxinas são prontamente distribuídas via sangue para todos os órgãos, mas elas são preferencialmente retidas no tecido adiposo. A transferência das dioxinas retidas no tecido adiposo para a circulação sanguínea é extremamente lenta, limitando a taxa de metabolismo pelo fígado e subsequente excreção nas fezes (NHMRC, 2002). Conseqüentemente, o tempo para excretar metade da dose de dioxinas ingerida (a meia-vida) usualmente é medida em anos (tabela 2.3).

O longo tempo de meia vida significa que, mesmo uma pequena taxa de exposição conduz à acumulação de dioxinas no corpo. A exposição contínua através de alimentos contaminados durante longos períodos pode conduzir a elevadas cargas corporais (quantidade total de dioxinas no corpo). Por esse motivo, é importante minimizar os níveis de dioxinas nos alimentos (USEPA, 2003; NHMRC, 2002).

Os efeitos bioquímicos e toxicológicos das dioxinas estão mais estreitamente ligados às concentrações nos órgãos atingidos do que às doses de ingestão diária. É difícil medir a concentração diretamente nesses tecidos, deste modo, a medida da concentração é determinada pelo soro, sendo considerado um bom método de avaliação da concentração de dioxinas contida no tecido adiposo (NHMRC, 2002).

Vários estudos relatam o aumento da concentração de 2,3,7,8-TCDD (figura 3) pág. 11, no tecido adiposo ou no soro de trabalhadores expostos ocupacionalmente, e também em indivíduos que vivem próximos de locais onde são produzidos produtos químicos, locais onde é incinerado lixo municipal, industrial ou hospitalar (ATSDR, 1998).

TABELA 2.3 - T $\frac{1}{2}$ - TEMPO DE MEIA-VIDA DE ELIMINAÇÃO NOS SERES HUMANOS DOS PRINCIPAIS PCDD/FS

Congênere	T $\frac{1}{2}$ (anos)
2,3,7,8-TCDD	7,2
1,2,3,7,8-PeCDD	15,7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8,4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	13,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4,9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,7
OCDD	6,7
2,3,7,8-TCDF	7,2
1,2,3,7,8-PeCDF	15,7
2,3,4,7,8-PeCDF	19,6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6,2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5,8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3,2
OCDF	6,7

FONTE: (USEPA, 2003)

Vários são os fatores que complicam o estudo do comportamento cinético do tempo de meia-vida destes compostos, por exemplo: a distribuição do congênere nos tecidos, a concentração de gordura corporal, tipo de espécie, idade, sexo, o veículo de administração, a duração da exposição e o congênere que está sendo estudado. Por isso, os resultados de vários pesquisadores diferem significativamente.

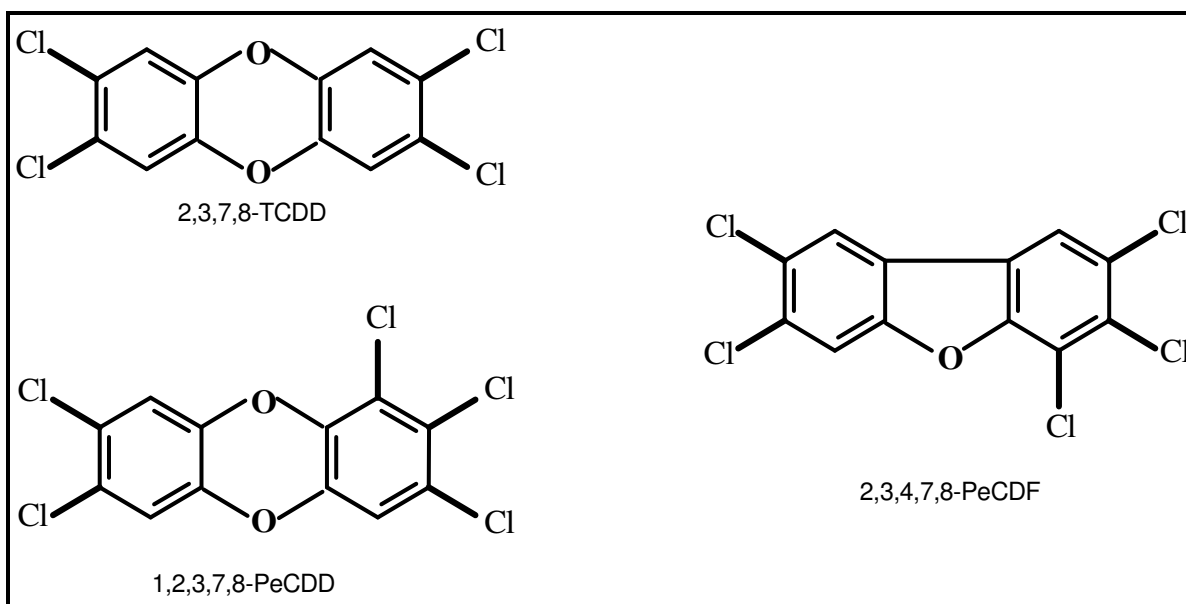
De acordo com USEPA (2003), o tempo de meia-vida para a 2,3,7,8-TCDD, foi baseado em níveis do sangue de um grupo de indivíduos expostos ocupacionalmente. A tabela 2.3 expressa a média do tempo de meia-vida de eliminação em seres humanos, baseando-se em cálculos para adultos com massa corporal de 70 kg e aproximadamente 17,5 kg de tecido adiposo e foi estimado para a dioxina mais tóxica, o 2,3,7,8-TCDD, em 7,2 anos. Para outros congêneres a faixa foi entre 3 e 19,6 anos.

Quanto maior o teor de gordura corporal, maior o tempo de meia-vida. Esta é a principal explicação do porquê de as crianças eliminarem as dioxinas mais rapidamente do que adultos.

2.1.4 TOXICIDADE

Segundo a Agência Internacional para Pesquisa de Câncer (IARC, 1997), as dioxinas são reconhecidas como substâncias altamente tóxicas aos animais e seres humanos, sendo que a dioxina 2,3,7,8-TCDD, apresentada na figura 3, é a mais tóxica, sendo reconhecida como carcinógeno humano (grupo 1). Seus efeitos tóxicos variam entre as diferentes espécies de animais. Segundo Luscombe (1999), o grau de toxicidade das dioxinas depende do tipo de congênere, causando diversos efeitos, tais como: problemas na pele como a cloroacne, danos aos órgãos como o fígado e baço, provocam alterações no sistema imunológico, no sistema nervoso central, no desenvolvimento fetal, nos órgãos sexuais masculinos e femininos, apresentando, efeitos carcinogênicos.

FIGURA 3 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS ISÔMEROS MAIS TÓXICOS DAS DIOXINAS E FURANOS



FONTE: (Environment Australia, 1999)

As dioxinas e os furanos são geralmente encontrados como misturas complexas, em baixas concentrações sendo, portanto, difícil determinar o grau de toxicidade para seres humanos. Cientistas de vários órgãos internacionais desenvolveram e introduziram um Fator de Equivalência Tóxica, (TEF), apresentado na tabela 2.4, para cada congênere de dioxinas e furanos, com o intuito de facilitar o controle e os níveis de exposição a essas substâncias. Esses subgrupos de compostos são conhecidos como “dioxina-símile” e seus TEFs se reportam ao congênere de maior toxicidade, o 2,3,7,8-TCDD, ao qual foi atribuído TEF igual a 1,0. Para determinar o valor Total de Equivalência Tóxica (TEQ) de uma mistura de

congêneres, a concentração de cada composto é multiplicada pelo seu fator TEF individual. A toxicidade total (TEQ) para essa amostra é estabelecida através da somatória dos valores dos congêneres em conjunto (WHO, 1998; Environment Canada, 2003).

Este cálculo é determinado através da expressão matemática:

$$\text{Total de Equivalência Tóxica (TEQ)} = \sum C \times \text{TEF}$$

onde: **C** = Concentração individual do congênere

TEF = Fator de Equivalência Tóxica

TABELA 2.4 - FATORES DE TOXIDADE EQUIVALENTE (TEFS)

Congênere	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
PCDDs		
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,0003
PCDFs		
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,0003

FONTE: (Van den Berg et al, 2006)

A tabela 2.5 apresenta um exemplo de uma mistura contendo quatro congêneres de dioxinas e furanos.

TABELA 2.5 - EXEMPLO DE CÁLCULO DE TOTAL DE EQUIVALÊNCIA TÓXICA (TEQ)

Congêneres	Concentração Da amostra (ng/kg)	Fator de Equivalência Tóxica	Total de Equivalência Tóxica (ng TEQ/kg)
2,3,7,8-TCDD	10	1	10
1,2,3,7,8-PeCDD	20	1	20
1,2,3,4,7,8-HxCDF	30	0,1	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	20	0,1	2
Concentração Total			35 ng TEQ/kg

O exemplo demonstra que diferentes concentrações de congêneres de PCDD/Fs numa mesma amostra resultam em 35 ng TEQ/kg em relação à dioxina mais tóxica 2,3,7,8-TCDD.

Segundo Baird (1999), a toxicidade aguda é medida quando após a absorção de uma substância nociva, os sintomas iniciam rapidamente, incluindo a morte no limite extremo. Na toxicologia ambiental é grande o interesse no estudo com exposições crônicas, aquelas em que o indivíduo fica exposto a pequenas doses durante um longo período. O mesmo produto pode provocar tanto efeitos agudos como crônicos, dependendo da espécie. Enquanto alguns respondem à substância tóxica em baixas doses, outros requerem uma dose mais elevada para reagir.

A dose é expressa, normalmente, como massa do composto por unidade de peso corporal do animal testado (mg/kg). A toxicidade de uma substância, normalmente, diminui à medida que a massa corpórea do indivíduo aumenta. O valor LD50 da substância, é a dose letal para 50% da população dos animais testados e LOD50, é a dose oral letal, quando um produto químico foi administrado via oral, aos animais testados. Quanto menor o valor de LD50 mais tóxica é a substância.

A tabela 2.6 apresenta valores de LD50 para algumas espécies de animais. A extensão de doses de TCDD que são letais para os animais, depende do tipo de espécie ou de raça, bem como o sexo e a rota de exposição. Os valores de LD50 variam de 0,6 µg/kg para porquinhos-da-índia a mais de 5000 µg/kg para hamsters. A maioria das manifestações toxicológicas inclui perda de massa muscular, teratogenicidade, diminuição na capacidade

de reprodução, hepatomegalia, alterações hormonais, supressão do sistema imune e carcinogenicidade. A morte geralmente ocorre em consequência do enfraquecimento que é provocado pela inibição da gluconeogênese (mecanismo pelo qual se produz glicose) e supressão do apetite (USEPA, 2003; Hochstein, 1998).

TABELA 2.6 DOSE LETAL AGUDA (LD50) APÓS ADMINISTRAÇÃO ORAL DE 2,3,7,8-TCDD PARA ANIMAIS

Espécie	LD50 (µg/kg)	Tempo de morte (dias após exposição)
Porquinho da Índia/Hartley (M)	0,6 – 2,1	5-34
Camundongo B6 (M)	182	24
Camundongo D2A/2J (M)	2570	21
Camundongo B6D2F1 (M)	296	25
Visom (M)	4,2	7-17
Frango	< 25	12-21
Macaco Reso (F)	~70	14-34
Coelho/Nova Zelândia Branco (M/F)	115	6-39
Rato Fischer 344 (M)	340	28
Rato/Sherman, Spartan (M)	22	9-27
Rato/Sherman, Spartan (F)	45	13-43
Hamsters/Golden Syrian (M/F)	1157- 5051	2-47

FONTE: (Schwetz, 1973, USEPA, 2003) M: macho; F: fêmea.

A morte dentro da primeira semana após a administração aguda foi verificada em porquinhos-da-índia, coelhos e hamsters. Diferença maior que 8000 vezes existe entre a dose administrada para os porquinhos-da-índia e os hamsters. Outro animal com sensibilidade extremamente elevada é o visom; para fêmea, o LC50 em 28 dias calculado é de 0,264 µg TCDD/kg/dia (Hochstein, 1998), sendo em torno de 16 vezes menor em relação ao LD50 dos machos. O rato parece ser a terceira espécie mais sensível, embora exista uma diferença maior de 15 vezes entre as raças Fischer 344 e Sherman. O camundongo D2A/2J (M) tem demonstrado alta resistência à toxicidade para 2,3,7,8-TCDD. Apesar dos veículos de administração para os hamsters serem semelhantes existe uma diferença significativa nos valores de LD50 encontrados. Segundo IPCS (1989a), uma explicação possível para esta diferença poderia ser a ocorrência espontânea da inflamação do íleo (última parte do intestino delgado), observada por Olson et al. (1980), que pode ter aumentado a susceptibilidade daqueles hamsters à toxicidade de TCDD.

2.1.5 NÍVEIS DE EXPOSIÇÃO DA POPULAÇÃO NOS ESTADOS UNIDOS

Conforme representado na Tabela 2.7, o ser humano é contaminado com PCDD/Fs, principalmente através da alimentação, representando mais de 90% do total de ingestão diária. Outros mecanismos são pela inalação (2%), e pela ingestão de água (< 0,1%) (USEPA, 2003).

TABELA 2.7 EXPOSIÇÃO À PCDD/PCDF ESTIMADA PARA ADULTOS NOS ESTADOS UNIDOS

Fonte	Ingestão Diária (pg/kg/dia)	Porcentagem Do total de Ingestão diária
Inalação/Ar	$2,3 \times 10^{-2}$	3,7
Ingestão/Água	$1,1 \times 10^{-5}$	< 0,01
Ingestão/Solo	$6,6 \times 10^{-3}$	1,1
Solo/contato dérmico	$1,6 \times 10^{-3}$	0,3
Leite	$4,5 \times 10^{-2}$	7,4
Derivados de leite	$9,4 \times 10^{-2}$	15,5
Carne	$2,88 \times 10^{-1}$	46,8
Peixe	$1,2 \times 10^{-1}$	19,8
Ovos	$1,9 \times 10^{-2}$	3,2
Gorduras vegetais	$1,4 \times 10^{-2}$	2,2
TOTAL	$6,11 \times 10^{-1}$	100,0

FONTE: (USEPA, 2003)

Os dados acima, para melhor visualização, estão apresentados na forma gráfica, abaixo:

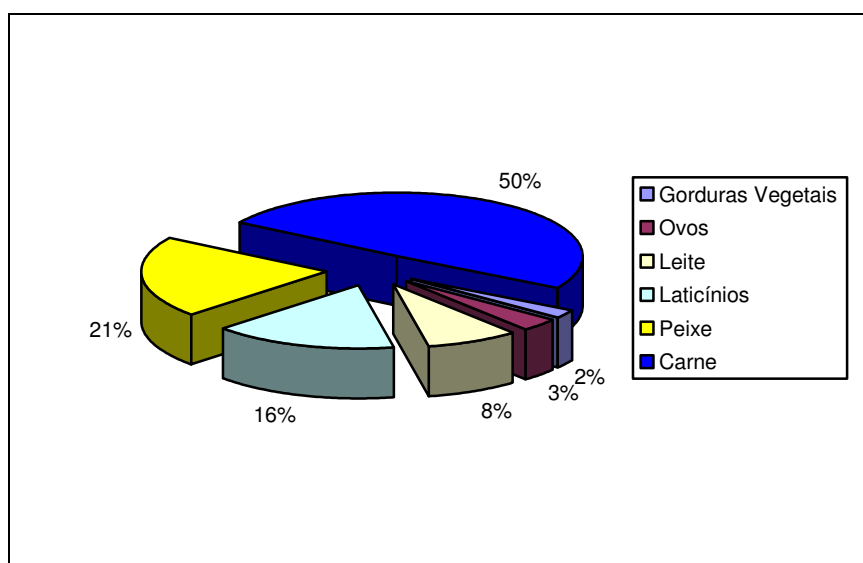


FIGURA 4. TOTAL DE INGESTÃO DIÁRIA NOS EUA.

2.1.6 INGESTÃO DIÁRIA TOLERÁVEL PARA 2,3,7,8-TCDD

A ingestão diária tolerável (TDI) é a quantidade máxima ingerida por dia de uma substância química, suspeita de causar efeitos prejudiciais à saúde, em consequência de um longo período incorporando pelo organismo, isento de risco de efeitos adversos à saúde para quase todos os indivíduos de uma população (CEIS, 1999).

Em 1990, o Conselho Europeu da OMS, realizou uma avaliação toxicológica do 2,3,7,8-TCDD e concluiu que esse composto era carcinogênico em animais, mas indefinido para seres humanos. Desde que a TCDD foi considerada não genotóxica, agindo como promotora carcinogênica, um limite de ingestão diário (TDI), foi estabelecido baseando-se em efeitos toxicológicos gerais. Estudos em várias espécies de animais, avaliando efeitos reprodutivos e a imunotoxicidade identificaram um NOAEL (Nível de Efeito Adverso Não Observável) de 1000 pg/kg/dia. Usando fatores de correção, este valor é equivalente a uma dose de 100 pg/kg/dia para seres humanos. Devido a dados inadequados, baseados nos efeitos reprodutivos em seres humanos, um fator de segurança de 10 foi empregado para os seres humanos pelo Conselho, e, conseqüentemente, um TDI de 10 pg/kg/dia foi recomendado (Buckley-Golder, 1999). Esse limite foi reavaliado em 1998, numa conferência internacional, pela WHO-ECEH e IPCS, quando estabeleceram um novo valor de TDI da ordem de 1 a 4 pg TEQ /kg de peso corporal, baseando-se em novos resultados encontrados em animais. O conselho enfatizou que a TDI representa uma ingestão diária tolerável para exposição por toda a vida, e que acima da TDI não haveria maior consequência, contanto que não excedesse longos períodos. No entanto, especialistas salientaram que a meta final é reduzir a TDI para uma taxa menor que 1,0 pg TEQ/kg de peso corporal por dia, e limitar a liberação desses compostos para o meio ambiente, com a finalidade de reduzi-los da cadeia alimentar, e com isso diminuir suas concentrações no organismo humano (WHO, 1998).

Segundo USEPA (2003), o nível de ingestão de CDD/CDF pode variar na população em geral devido às escolhas de alimentos consumidos, qualidade, quantidade, teor de gordura, variando também de acordo com os hábitos e local em que essas pessoas vivem.

Segundo HSDB (2006), a ingestão máxima diária de 2,3,7,8-TCDD para moradores da região dos Grandes Lagos foi de 0,39 a 8,4 µg/dia, considerando que essas pessoas consomem peixe regularmente.

2.1.7 ESTUDO DOS NÍVEIS DE PCDD/Fs E PCBs NO LEITE HUMANO NO BRASIL

O Brasil foi convidado a integrar os estudos dos níveis de PCDDs, PCDFs e PCBs em leite humano pela Organização Mundial da Saúde e o Centro Europeu de Meio Ambiente e Saúde com o objetivo de avaliar a exposição da população para promover a prevenção e o controle de emissões destes poluentes para o meio ambiente. No Brasil esse programa é coordenado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em parceria com a Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP) e o Instituto Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

Em 2001, amostras foram coletadas em bancos de leite humano em 10 locais do país e analisadas no laboratório de referência da OMS na Alemanha. A concentração média encontrada foi de 4,07 pg TEQ/WHO/g de gordura de PCDD/Fs e 2,38 pg TEQ/WHO/g de gordura de PCBs. As concentrações mais altas de PCDD/Fs foram observadas em Cubatão/SP, Curitiba/PR, Belo Horizonte/MG e Rio de Janeiro/RJ em ordem decrescente e as concentrações mais altas de PCBs foram encontradas em Caaporã/PB seguido de Cubatão/SP.

As concentrações de PCDD/Fs e PCBs encontradas em outros países participantes variaram de 5,08 a 51,5 pg TEQ/WHO/g de gordura e 2,87 a 19,95 pg TEQ/WHO/g de gordura, respectivamente. Este estudo demonstrou que o Brasil é um país considerado “limpo” quanto a essas emissões embora seja um estudo preliminar, pois fornece informações pontuais, não retratando todo o país.

O relatório da ANVISA explica os níveis elevados de PCBs em Caaporã/PB, com base na alimentação da maioria das doadoras de leite se basear num maior consumo de peixe e em Cubatão/SP por possuir uma atividade intensa da indústria química (ANVISA, 2003).

2.1.8 FORMAÇÃO DE PCDD/PCDF

Segundo a UNEP (2005), as dioxinas não são produzidas comercialmente, mas através de subprodutos de atividades industriais. Podem ser encontradas também como contaminantes em algumas matérias-primas. As rotas de formação são divididas em duas categorias:

(a) através de processos térmicos,

Em processos de combustão podem ser formadas: através de mecanismos conhecidos como síntese “*de novo*”, na qual as dioxinas são formadas pela ligação dos elementos carbono, cloro, hidrogênio e oxigênio; através de reações de oxidação de grupos aromáticos; ou de reações de ciclização de hidrocarbonetos. A principal condição que favorece a formação desses poluentes é a temperatura entre 200 e 450 °C, com a formação máxima ocorrendo próximo a 300 °C.

(b) formação em processos químicos industriais.

Em processos industriais de produtos químicos, a formação é favorecida em temperaturas maiores que 150 °C, condições alcalinas, presença de catalisadores metálicos e radiação UV ou através de substâncias que produzem radicais livres.

Existem estudos que demonstram que grandes quantidades de dioxinas têm sido formadas em incinerações de lixo em tambores residenciais, (Lemieux, 2000). As concentrações de dioxinas podem ser elevadas se: a combustão for incompleta, ou se a quantidade de cloretos for grande, ou o teor de umidade for elevado ou ainda se houver a presença de metais catalisadores (UNEP, 2005).

Outro grande contribuinte para a formação de dioxinas e furanos é o processo que ocorre durante o branqueamento da polpa celulósica, onde, segundo Baird (1999), “*esses contaminantes resultam da reação do cloro com algumas moléculas orgânicas produzidas a partir da polpa*”. O PVC (Policloreto de Vinila), quando incinerado, também libera grande quantidade de dioxinas. Pequenas quantidades do elemento cloro no lixo são mais do que suficientes para a formação de dioxinas e furanos.

Segundo a USEPA (1997a), as principais fontes de emissão de PCDD/Fs compreendem:

- a) Incineração de Lixo
- b) Produção de Cimento
- c) Produção de Polpa de Papel
- d) Fabricação de Produtos Químicos Halogenados
- e) Indústria do PVC
- f) Processos Metalúrgicos
- g) Crematórios
- h) Combustão de Combustíveis Sólidos e Líquidos
- i) Incêndios Florestais
- j) Erupções Vulcânicas

A formação de dioxinas e furanos durante qualquer atividade natural ou humana requer três ingredientes básicos: um material orgânico, uma fonte de cloro e, em processos com temperaturas entre 200 e 450 °C, um catalisador metálico, como, cobre, zinco, ferro, alumínio, cromo ou manganês. Grande quantidade das dioxinas encontradas no meio ambiente é formada através de processos da indústria química e em processos de incineração (UNEP, 2005).

2.1.8.1 Incineração de Lixo

A incineração do lixo ocorre através da combustão controlada dos resíduos sólidos, resultando num processo de redução de seu peso e volume, solucionando o problema da disposição final de resíduos sólidos urbanos, hospitalares e de materiais tóxicos em inúmeras cidades em todo o planeta (Lima, 2004).

Luscombe (1999) relata que a presença de dioxinas e furanos após processo de combustão se deve a alguns fatores: 1) podem estar presentes no material alimentado e não seriam destruídas de modo completo no processo de combustão, 2) compostos clorados precursores estariam presentes na fonte, tais como, fenóis clorados e clorobenzenos sofrendo reestruturação em sua composição, 3) processo de síntese *de novo* - isto é, envolvendo combinações de substâncias químicas totalmente não relacionadas entre si.

Em muitas cidades nos Estados Unidos ocorrem a queima de lixo doméstico em tambores abertos localizados nos quintais das residências, os moradores são motivados pela conveniência, hábitos ou para evitar o custo da disposição final do lixo. Resultados de estudos indicaram que essas queimas emitem mais dioxinas e furanos, em comparação às que são emitidas em incineradores de lixo municipal, fato que pode ser explicado devido a combustão do lixo nesses tambores ser normalmente incompleta, ocasionada pela baixa concentração de oxigênio e a uma menor temperatura de combustão. Outro fator que pode interferir na liberação de poluentes é que a composição do lixo doméstico é muito heterogênea, contendo plásticos, metais, madeira, papéis, etc. (Lemieux, 2000).

Os fatores que interferem na formação de dioxinas são: a composição do lixo, o modelo do incinerador de lixo, a temperatura da zona de pós-combustão e o tipo de dispositivo de controle da poluição do ar usado para remover os contaminantes do fluxo de gás. O precipitador eletrostático é um equipamento usado para coletar e controlar o material particulado. Pode ocorrer à formação dos PCDD/Fs dentro do precipitador na temperatura de 150 a 350 °C, embora a eficiência de remoção seja elevada, essa temperatura contribui para um aumento de geração de dioxinas. A tecnologia que combina lavador spray a seco, precipitador eletrostático e filtros de tecido, permite uma redução na formação de dioxinas e furanos, maior que 95% nos incineradores de lixo municipais (USEPA, 2003).

Vários estudos têm relatado concentrações elevadas de dioxinas e furanos nas cinzas de incineradores de lixo municipais. Segundo Allsopp et al. (2001), tanto os indivíduos que residem próximo aos incineradores, quanto seus trabalhadores, apresentaram um aumento

dos níveis de dioxinas em seus tecidos, pois estão mais susceptíveis à inalação dos gases liberados em suas emissões.

A tabela 2.8 fornece alguns fatores de emissão de PCDD/Fs para a incineração de lixo.

TABELA 2.8 FATORES DE EMISSÃO PARA INCINERAÇÃO DE LIXO

Classe	Sub-Categoria	Rota Potencial de Liberação ($\mu\text{g TEQ/t}$)		
		Resíduos		
		Ar	Cinzas volantes	Cinzas de fundo
	<i>Incineração de lixo municipal</i>			
1	Combustão sem APCS	3500	0	75
2	Combustão controlada c/ mínimo APCS	350	500	15
3	Combustão controlada c/ bom APCS	30	200	7
4	Alta tecnologia APCS sofisticado	0,5	15	1,5
	<i>Incineração de lixo tóxico</i>			
1	Combustão sem APCS	35000	9000	-
2	Combustão controlada c/ mínimo APCS	350	900	-
3	Combustão controlada c/ bom APCS	10	450	-
4	Alta tecnologia APCS sofisticado	0,75	30	-
	<i>Incineração de lixo hospitalar</i>			
1	Combustão sem APCS	40000	-	200
2	Combustão controlada c/ mínimo APCS	3000	-	20
3	Combustão controlada c/ bom APCS	525	920	ND
4	Alta tecnologia APCS sofisticado	1	150	-

FONTE: (UNEP, 2005); APCS = Sistema de Controle de Poluição do Ar; ND = Nenhum Dado.

A tabela 2.8 cita quatro classes de Sistemas de Controle de Poluição do Ar e três tipos de lixo a serem incinerados. São maiores as concentrações de dioxinas e furanos liberadas para o ar, sendo as concentrações encontradas nos resíduos como cinzas volantes substanciais e nas cinzas de fundo apresentam fatores de emissão menores. A quantidade de cinzas de fundo geradas representa 90% do total de cinzas produzidas pelo incinerador, porém, na incineração de lixo tóxico a maioria dos incineradores opera com temperatura elevada e maior quantidade de ar, produzindo escória fundida, que comparada às cinzas volantes estão em menor concentração. Em muitos casos os resíduos sólidos são reintroduzidos na fornalha, o que se assume que não há fator de emissão para cinzas de fundo. No lixo hospitalar as concentrações de dioxinas podem ser elevadas principalmente onde a combustão é incompleta, as classes 1 e 2 não geram cinzas volantes devido à falta de equipamentos de remoção de poeiras, neste caso admite-se que todos os resíduos são deixados na câmara de combustão. Nas classes 3 e 4, os fatores correspondem às cinzas volantes misturadas com as cinzas de fundo na grelha de combustão (UNEP, 2005).

2.1.8.2 Indústria de Cimento

Durante a produção de cimento, as indústrias necessitam de fornos rotativos operando em temperaturas entre 1100 e 1500 °C, para efetuar a fusão e o cozimento de calcário e argila, previamente moídos, em via úmida ou a seco, formando o clínquer que então é moído com outros materiais tais como gipsita, óxidos de ferro e alumínio.

No Brasil, o processo mais utilizado é por via seca, sendo que o consumo diário de óleo combustível necessário para a manutenção dos fornos nessa temperatura é de cerca de 300 toneladas de óleo para um forno rotativo com produção de 3.600 toneladas de clínquer por dia. Com o objetivo de reduzir a quantidade de óleo combustível utilizado e incentivar o uso de fontes alternativas de combustíveis, as indústrias vêm utilizando carvão mineral e/ou vegetal, resíduos renováveis de origem industrial e sucatas. Inúmeros desses materiais são classificados como perigosos sendo derivados de indústrias químicas e petroquímicas, contendo metais pesados, compostos organoclorados, compostos de cadeias aromáticas, favorecendo a formação de dioxinas e furanos (Santi, 1999).

De acordo com UNEP (2005), nos EUA testes indicaram que, maiores concentrações de dioxinas e furanos foram encontradas em fornos onde foram utilizados materiais perigosos como combustíveis, em processos de produção de cimento por via úmida, comparado ao processo por via seca, efetuado principalmente na Europa. Isso pode ser explicado pelo volume maior de gases gerados pelo processo por via úmida, e pelas altas temperaturas desses gases, geralmente acima de 300 °C. As plantas de produção de cimento podem utilizar como sistema de controle de poluição ciclones, precipitadores eletrostáticos, filtros de tecido e lavadores de gases.

A tabela 2.9 apresenta os fatores de emissão de PCDD/Fs na produção de cimento.

Um fator de emissão de 5,0 µg TEQ/t de produto, foi estabelecido para processos via úmida que operam com fornos com coletores de poeiras acima de 300 °C, e, o mesmo fator de emissão foi estabelecido para instalações que utilizam eixo de forno vertical, por não haver coleta de dados disponíveis para esses processos. Um fator de 0,6 µg TEQ/t de produto, é aplicado onde o coletor opera entre 200 e 300 °C e um fator de emissão de 0,05 µg TEQ/t de produto é aplicado onde o coletor de poeira é controlado abaixo de 200 °C.

TABELA 2.9 FATORES DE EMISSÃO PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO

Classificação	Fatores de Emissão - µg TEQ/t de Cimento				
	Ar	Água	Terra	Produto	Resíduo
Eixo dos Fornos	5,0	ND	ND	ND	ND
Via úmida, Precipitador Eletrostático, Temperatura > 300°C	5,0	ND	ND	ND	1,0
Via úmida, Precipitador Eletrostático, Filtros, Temperatura 200-300°C	0,6	ND	NA	ND	0,1
Via úmida ou seca, Precipitador Eletrostático, Filtros, Temperatura < 200°C	0,05	ND	NA	ND	0,003

FONTE: (UNEP, 2005) ND; Nenhum Dado; NA; não aplicável

A concentração de PCDD/Fs nos resíduos também são maiores em processos por via úmida em altas temperaturas, do que os processos por via úmida e via seca em temperaturas menores que 200 °C. Não existem fatores de emissão para os resíduos, pois habitualmente nas instalações de produção de cimento eles são reintroduzidos no forno com as matérias-primas para serem reprocessados. Nas instalações onde esse procedimento não ocorre, estima-se que a quantidade de resíduo seja de 0,03% da produção de clínquer e a taxa de PCDD/Fs pode variar de 0,001 a 40 ng TEQ/kg de clínquer produzido (UNEP, 2005).

Estudos foram realizados na Espanha por Abad et al. (2004) em três indústrias de produção de cimento utilizando combustíveis secundários durante a produção do clínquer, a primeira utilizou resíduos de carne, a segunda, pneus usados e a terceira uma mistura de ambos. As duas primeiras utilizaram filtros de tecido para o controle de poluentes e a terceira utilizou precipitador eletrostático. Os resultados revelaram que em todos os casos as concentrações de PCDD/Fs permaneceram abaixo do limite estabelecido pela Unidade Européia de 0,1 ng I-TEQ/Nm³, com resultados entre 0,001 e 0,042 ng I-TEQ/Nm³.

USEPA (2003) decidiu estabelecer dois fatores de emissão para a produção de cimento. Quando o clínquer é produzido sem o emprego de resíduos perigosos foi estabelecido o fator de emissão de 0,27 ng TEQ/kg de clínquer, e um fator de emissão de 28,58 ng TEQ/kg de clínquer quando resíduos perigosos são utilizados. A concentração de dioxinas liberadas em instalações que utilizam resíduos perigosos aumenta cerca de 100 vezes em relação às instalações que não utilizam esses resíduos como combustível.

2.1.8.3 Indústria de Papel e Celulose

A produção e o consumo mundial de papel e celulose têm crescido substancialmente nas últimas décadas sendo que as indústrias nos Estados Unidos lideram a fabricação representando 35% da polpa produzida mundialmente (USEPA, 1997a). A madeira contém dois componentes principais: celulose e lignina; a celulose é um componente fibroso utilizado para a fabricação da polpa e do papel, a lignina é uma molécula complexa orgânica que envolve as fibras de celulose, sua remoção é fundamental para a fabricação de papel de boa qualidade, este processo é denominado deslignificação.

As fases para a produção da polpa compreendem em: deslignificação, lavagem, branqueamento e extração. Os processos para a fabricação da polpa de papel são classificados em: químicos, mecânicos ou semi-químicos. Existem três métodos químicos conhecidos: kraft, sulfite e soda. Destes, os métodos kraft e sulfite são mais comuns. No processo químico os cavacos de madeira são cozidos num digestor com substâncias químicas apropriadas no qual dissolvem a lignina da celulose. No processo mecânico, os pedaços de madeira são prensados contra um moedor, onde ocorre a separação física das fibras, permanecendo resinas e látex, deixando a maior parte da lignina intacta na polpa. Nesse processo o papel é de baixa durabilidade e resistência, mas de boa absorvência e opacidade, e descolore facilmente quando exposto à luz, sendo este processo utilizado principalmente para fabricação de jornais e algumas revistas (CBNS, 1998). No processo semi-químico são utilizadas combinações do processo químico e mecânico. Os cavacos da madeira são parcialmente cozidos em substâncias químicas e o restante da polpação é realizado mecanicamente. Após a formação da polpa, a lavagem se faz necessária, para remover a lignina e os produtos químicos utilizados. A lavagem ocorre em temperaturas elevadas, produzindo grandes volumes de gases tóxicos (USEPA, 1997b).

De acordo com CBNS (1998), para maior durabilidade dos produtos a polpa deve ser branqueada, destruindo grupos cromofóricos, sendo que tradicionalmente esse processo é feito com cloro gasoso. O branqueamento da polpa também pode ser feito utilizando hipoclorito, dióxido de cloro, oxigênio, ozônio e peróxidos (USEPA, 1998). Ultimamente o ácido peracético tem sido utilizado para o branqueamento da polpa (UNEP, 2005).

As indústrias de fabricação de polpa e celulose são grandes fontes de poluição ambiental, contaminando rios e lagos próximos às indústrias. Para minimizar a liberação de poluentes para o meio ambiente, por volta de 1930, as indústrias desenvolveram um processo de recirculação do licor de cozimento e seu reuso para gerar energia em caldeiras de

recuperação. Essa nova tecnologia reduziu a poluição gerada pelas indústrias, porém, levou à formação de dioxinas, poluente de maior toxidez (CBNS, 1998).

Das instalações de papel e celulose pode ocorrer a liberação de PCDD/Fs da seguinte forma:

- Ar: através da produção de vapor pela queima da lignina, madeira, cascas ou licor do cozimento.
- Água: branqueamento da polpa em instalações onde é utilizado o cloro.
- Produto: o grau de contaminação nos produtos depende da tecnologia utilizada para o branqueamento da polpa.

Segundo CEPA (1990), os PCDD/Fs mais freqüentemente associados com a contaminação através de indústrias de fabricação de papel e celulose que utilizam o cloro gasoso no processo de branqueamento são: 2,3,7,8-TCDD e 2,3,7,8-TCDF. Vários estudos avaliaram a contaminação de peixes, caranguejos e mariscos da vizinhança de instalações no Canadá, havendo a necessidade do fechamento de vários pesqueiros em Novembro de 1988 e novamente em 1989, objetivando a proteção à saúde humana. A tabela 2.10 fornece os fatores de emissão para a indústria de papel e celulose.

TABELA 2.10 FATORES DE EMISSÃO PARA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

<i>Classificação</i>	<i>Fatores de Emissão µg TEQ/t de Produto</i>
Processo kraft, madeiras tratadas com PCP e cloro gasoso	30
Processo kraft, madeiras primárias e cloro gasoso	8
Tecnologia mista TCF e cloro gasoso 1º estágio	3
Processo sulfite e cloro gasoso	1
Processo kraft (ClO₂ e TCF)	0,5
Processo sulfite (ClO₂ e TCF)	0,1
Processo termo-mecânico	1
Reciclagem de papel processo kraft	10
Reciclagem de papel processo TCF	3

FONTE: (UNEP, 2005)

De acordo com a tabela acima, o processo que utiliza madeira tratada com PCP e branqueamento com cloro gasoso, são os que liberam maiores quantidades de PCDD/Fs.

2.1.8.4 Indústria do Cloro

O uso do cloro tem sido cada vez mais importante para os setores industrial e econômico, seja como matéria prima, ou como intermediário químico de diversos processos de fabricação, que incluem: papel e celulose, plásticos, borracha sintética, adesivos, produtos farmacêuticos, pesticidas, componentes eletrônicos, solventes, alimentos, produtos têxteis, tratamento de água, aplicações no setor automobilístico e de tintas, o que justifica sua predominância e seu papel fundamental em todos os setores da indústria (Fauvarque, 1996).

O cloro existe na natureza sob a forma de cloretos metálicos, sendo que o mais importante é o cloreto de sódio. Sua produção industrial é feita através da eletrólise de soluções aquosas de NaCl, gerando também como produtos, o hidrogênio e o hidróxido de sódio. Existem três processos em uso: o processo com a tecnologia a mercúrio, o processo usando diafragma de amianto e o processo com a tecnologia de membrana. Os PCDD/Fs podem ser formados em processos antigos que utilizem ânodos de grafite. Muitos países industrializados substituíram os eletrodos de grafite mais baratos, por ânodos de titânio. Os níveis de PCDFs encontrados são muitos maiores que os de PCDDs, nos processos a mercúrio e a diafragma, quando ânodos de grafite são usados. Análises feitas em algumas amostras da lama residual dos eletrodos de grafite utilizados em indústrias de cloro-álcali na Europa demonstraram conter altas concentrações de PCDFs, sendo que o congênere de maior porcentagem encontrado é o 2,3,7,8-TCDF. Embora sua origem seja incerta, a cloração de hidrocarbonetos aromáticos cíclicos presentes no alcatrão da hulha usado como agente aglutinante no eletrodo de grafite, têm sido proposto com a fonte primária de sua formação. Resultados de análises da lama de eletrodos metálicos demonstraram que os PCDFs podem estar presentes numa instalação na Suécia, onde ânodos de titânio são usados e a provável fonte de origem seria a cloração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs), presente nos anéis de borracha usados no processo. A tabela 2.11 fornece os fatores de emissão para os PCDD/Fs encontrados nos resíduos de grafite (UNEP, 2005) (USEPA, 2006).

TABELA 2.11 FATORES DE EMISSÃO PARA PRODUÇÃO DE CLORO COM ELETRODOS DE GRAFITE

Classificação	Fatores de Emissão - µg TEQ/kg				
	Ar	Água	Terra	Produto	Resíduo
Produção de cloro/cloro-álcali usando ânodos de grafite	NA	NA	NA	NA	20 µgTEQ/kg lodo 1000 µgTEQ/t cloro-álcali

FONTE: (UNEP, 2005) NA; Não Aplicável

2.1.8.5 Indústria do PVC

O Policloreto de Vinila (PVC) é um dos materiais plásticos mais utilizados em todo o mundo. Desde sua descoberta, sua aplicação vem crescendo em todas as áreas, tais como: construção civil, embalagem, indústria automobilística, elétrica, área médica, calçados, brinquedos, dentre outras. Suas propriedades físicas e químicas, bem como, sua grande versatilidade e longo ciclo de vida útil, atraem cada vez mais os produtores mundiais.

O PVC é obtido a partir da reação de polimerização do monômero Cloreto de Vinila (MVC), este monômero é produzido pelo craqueamento do 1,2 dicloro-etano (DCE), em elevadas pressões e temperaturas com presença de catalisador.

Existem dois métodos para a obtenção do DCE:

- (1) a cloração direta do eteno com Cl_2 na presença de catalisador, gerando MVC e HCl (1:1).
- (2) a oxicloração, processo em que o eteno reage com o cloreto de hidrogênio, ar ou oxigênio e catalisador, este processo tem a vantagem de oxidar o HCl a cloro, e obter maior economia nos processos de cloração (USEPA, 2006).

A formação de PCDD/Fs é significativa no método de oxicloração, pois seu processo inclui todas as condições necessárias para sua formação, isto é, ar ou oxigênio, um hidrocarboneto, cloro ou HCl, um catalisador de cobre, temperatura ideal e tempo de residência adequado. As dioxinas são encontradas no lixo residual da produção de DCE/MVC, em elevadas concentrações e em algumas amostras de PVC, em concentrações menores. As dioxinas seguem três caminhos: a maioria permanece com o produto DCE/MVC, uma quantidade menor é distribuída para os gases de exaustão e para os efluentes (Strutt, 1996; Thornton, 1997; Costner, 2000).

TABELA 2.12 FATORES DE EMISSÃO PARA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE DCE/ MVC/ PVC

Classificação	Fatores de Emissão - $\mu\text{g TEQ/t}$ produto			
	Ar	Água	Produto	Resíduo ^[1]
1. Processo antigo, DCE/ MVC/ PVC	ND	1	ND	ND
2. Processo Moderno; DCE/ MVC e DCE/ MVC/ PVC	0,4 ^[2]	0,5 ^[2]	0,03	10
3. Processo Moderno; somente PVC	0,0003 ^[3]	0,03	0,1 ^[3]	0,02

FONTE: (UNEP, 2005) ND; Nenhum Dado.

[1] inclui catalisador gasto e tratamento de efluentes; [2] por tonelada de edc; [3] por tonelada de pvc

Yasuhara, et al. (2001) analisaram a formação de dioxinas durante a combustão de jornais na presença de cloreto de sódio e PVC e concluíram que a concentração total de dioxinas encontradas na combustão foi de 0,186 ng/g (jornal), 102 ng/g de (jornal/NaCl), 101 ng/g (jornal/NaCl/PVC), 146 ng/g (jornal/PVC). Os resultados indicam que a incineração de amostras contendo NaCl e PVC produzem mais dioxinas.

Katami et al. (2002) analisaram a formação de PCDDs, PCDFs e PCBs durante a combustão de PVC e de misturas com outros tipos de plásticos como o PE, o PS e o PET. A temperatura de combustão foi entre 531 °C e 900 °C. A concentração de monóxido de carbono variou de 2 ppm a 880 ppm. O total de PCDD/Fs nas amostras foi de 11,7 ng/g (PE), 1,17 ng/g (PS), 25,3 ng/g (PET), 448 ng/g (PE/PVC), 140 ng/g (PS/PVC), 126 ng/g (PET/PVC), 824 ng/g (PVC) em baixa concentração de CO e 8920 ng/g (PVC) sob alta concentração de CO. Os resultados indicaram que a combustão do PVC e a concentração de CO contribuem significativamente para a formação de dioxinas e furanos.

A combustão do PVC pode contribuir para a formação de dioxinas e furanos através de dois mecanismos: 1) o HCl liberado é o maior contribuinte de radicais de cloro, necessário para a formação de PCDD/PCDFs; 2) a combustão de PVC forma diretamente benzeno, no qual seguido por reações de oxicloração, que geram benzeno clorado e fenóis clorados; substâncias precursoras na formação de PCDD/PCDFs. Estudos envolvendo amostras de cinzas e fuligem provenientes de locais de incêndios acidentais que continham PVC detectaram dioxinas e furanos em mais de 90% das amostras, com concentrações na faixa de 0,2 a 110 µg I-TEQ/kg de resíduo (USEPA, 2006).

Gullett et al. (2000) obtiveram os seguintes fatores de emissão de PCDD/PCDFs quando amostras de lixo domiciliar foram incineradas a céu aberto; 14 ng TEQ/kg (sem PVC); 79 ng TEQ/kg (0,2% PVC); 201 ng TEQ/kg (1% PVC); 4916 ng TEQ/kg (7,5% PVC). Estes resultados sugerem que a queima descontrolada de lixo doméstico contendo PVC, pode ser uma grande fonte de emissão de dioxinas nos EUA.

2.1.8.6 Produção de Cal

O óxido de cálcio, também conhecido como cal virgem, é utilizado numa grande variedade de produtos, é produzido pela descarbonização do calcário (CaCO_3). A cal apagada ou cal virgem consiste em óxido de cálcio que, em contato com água produz o hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 . As maiores aplicações da cal são na indústria de aço, construção civil, indústria de polpa de papel e açúcar. Durante a produção da cal é necessário aquecer o carbonato de cálcio na temperatura entre 900 e 1500 °C. Para alguns processos, temperaturas superiores são necessárias. O produto óxido de cálcio é geralmente comprimido, moído e selecionado antes de ser transportado dentro de silos (UNEP, 2005).

Vários tipos de combustíveis – sólidos, líquidos, ou gasosos – são usados na sua produção, eles fornecem a energia necessária para a calcinação, mas também interagem com o processo. A maioria dos fornos opera com mais de um combustível. A produção da cal envolve duas fases:

- Fornecendo calor suficiente acima de 800 °C para aquecer o calcário e causar a descarbonização, e,
- Mantendo a cal virgem a temperaturas suficientemente altas (cerca de 1200-1300 °C) para ajustar a reatividade.

Na produção de cal as matérias-primas ou combustíveis que contém átomos de cloro potencializam a formação de PCDD/PCDF nos processos de combustão. Dados relatados de instalações na Europa demonstraram concentrações abaixo de 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Medidas em dois fornos na Alemanha estiveram todos abaixo de 0,05 ng I-TEQ/Nm³.

Altas concentrações de PCDD/Fs têm sido medidas em fornos de produção de cal na Suécia. As medidas foram entre 1989 e 1993 e as concentrações encontradas foram entre 4,1 e 42 ng N-TEQ/Nm³. Todas as medidas de altas concentrações de PCDD/Fs têm sido justificadas quer pelo conteúdo da matéria-prima ou do combustível, ou piores condições de combustão, enfatizando a importância do controle de operação dos processos (UNEP, 2005).

TABELA 2.13 FATORES DE EMISSÃO PARA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE CAL

Classificação	Fatores de Emissão - µg TEQ/t produto				
	Ar	Água	Terra	Produto	Resíduo
1- Nenhum controle de pó ou contaminado, combustível pobre	10	NA	ND	ND	ND
2 - Produção de cal usando redução de pó	0,07	NA	ND	ND	ND

FONTE: (UNEP, 2005) ND; Nenhum Dado, NA; Não Aplicável.

As seguintes classes foram estabelecidas junto com os fatores de emissões:

Classe 1 - são fatores aplicados a plantas com combustão incompleta, pouco ou nenhum sistema de limpeza de gases.

Classe 2 - são fatores que sejam usados onde os fornos são altamente eficientes e contém filtros de fábrica no sistema de limpeza de gases.

Um fator de emissão de 10 µg TEQ/t de cal produzido, é aplicável em instalações onde não são utilizados nenhum sistema de controle de poluentes, ou, apenas ciclones, que possuem baixa eficiência. Um fator de emissão de 0,07 pode ser aplicado em instalações que utilizam equipamentos de controle de poluição atmosférica de alta eficiência, tais como filtros de tecido ou precipitadores eletrostáticos. Nenhuma liberação para os corpos d'água é esperada. Não existem dados disponíveis nas concentrações de PCDD/PCDFs para a terra, produto ou resíduo, devido a altas temperaturas usadas no processo de fabricação (UNEP, 2005), tabela 2.13.

NETCEN (2006) elaborou uma revisão dos inventários de dioxinas com a finalidade de atualizar os fatores de emissão, além de incluir novos padrões. Para indústrias de produção de cal foi determinado o valor de 0 a 1,05 µg TEQ/t de produto liberados para o solo Europeu.

2.1.8.7 Compostos Orgânicos Halogenados

As primeiras observações de contaminação com dioxinas e furanos ocorreram durante a produção de fenóis clorados e seus derivados, incluindo os pesticidas, tais como, o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), pentaclorofenol (PCP) e Bifenilas policloradas (PCBs). Vários processos de obtenção de compostos halogenados geram dioxinas e furanos. Conseqüentemente, o lixo industrial dessas instalações pode resultar na liberação de elevadas concentrações de PCDD/Fs para o meio ambiente (UNEP, 2005; USEPA, 2006).

Segundo a UNEP (2005), deve ser observado que as condições que favorecem a formação de PCDD/Fs em processos “*via úmida*” são diferentes daquelas que favorecem a formação de PCDD/Fs em processos térmicos. Para produção de produtos químicos envolvendo o cloro, a geração de PCDD/Fs é favorecida se uma ou mais das condições abaixo forem aplicadas:

- Altas temperaturas ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- Condições alcalinas (especialmente durante a purificação),
- Radiações UV ou outros iniciadores de radicais livres.

Segundo o IPCS (1989a), dioxinas podem ser formadas durante a preparação industrial do 2,4,5-triclorofenol. Esta reação ocorre a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e quando o metanol é utilizado como solvente ocorre um aumento da pressão e a temperatura da reação pode chegar entre $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como esta reação é exotérmica, temperaturas maiores podem ser alcançadas. Em alguns processos é utilizado o etilenoglicol como solvente a fim de evitar o aumento da pressão, entretanto, o uso desse solvente requer cuidados especiais para evitar sua decomposição em óxido de etileno, o que resultaria na formação de elevadas concentrações de 2,3,7,8-TCDD.

Os clorofenóis são compostos orgânicos formados através da adição de átomos de cloro, ao fenol. O fenol é um composto aromático derivado do benzeno. Existem 19 possíveis congêneres, sendo que os clorofenóis contêm de 1 a 5 átomos de cloro. Os clorofenóis são sólidos a temperatura ambiente, exceto o 2-clorofenol, o qual é líquido, com um ponto de fusão de $9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os clorofenóis podem ser obtidos a partir da cloração direta do fenol ou através da hidrólise alcalina de clorobenzenos. Ambos os métodos produzem contaminantes tóxicos, incluindo dioxinas e furanos (IPCS, 1989b).

TABELA 2.14 - FATORES DE EMISSÃO PARA INDÚSTRIA QUÍMICA

Classificação	Fatores de Emissão - µg TEQ/t produto
<i>PCP</i>	
Produção Européia/Americana	2.000.000
Produção Chinesa	800.000
<i>PCB</i>	
Baixo teor de cloro – Aroclor 1242	15.000
Médio teor de cloro – Aroclor 1248	70.000
Médio teor de cloro – Aroclor 1254	300.000
Alto teor de cloro – Aroclor 1260	1.500.000
<i>Pesticidas Clorados</i>	
Ácido 2,4,5 triclorofenoxiacético	7.000
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético	700
2,4,6 triclorofenol	700

FONTE: (UNEP, 2005)

Segundo UNEP (2005), o uso Pentaclorofenol (PCP) tem sido restrito em mais de trinta países devido a sua elevada toxicidade. Existem basicamente três processos para a produção comercial do PCP, o método mais comum é o da cloração direta do fenol com cloro gasoso em presença de um catalisador. Este método resulta na formação de subprodutos como o ácido clorídrico e PCDD/Fs. O segundo método, que foi utilizado principalmente na Alemanha, consiste na hidrólise do hexaclorobenzeno com hidróxido de sódio, o qual também produz resíduos de PCDD/Fs. O terceiro método é aplicado na China pela termólise do hexaclorociclohexano. Os maiores fatores de emissão são estabelecidos para os métodos de cloração direta do fenol, cerca de 2,5 vezes maior que pelo método chinês. Os fatores de emissão para os PCBs dependem do teor de cloro do produto, variando entre 15.000 a 1.500.000 µg TEQ/t produto. O ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético é um herbicida, usado em grande quantidade durante a guerra do Vietnã, como desfolhante, na proporção de (1:1) com ácido 2,4-diclorofenoxiacético. O fator de emissão de dioxinas e furanos para o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético é de cerca de 10 vezes maior do que os demais pesticidas listados na tabela 2.14.

2.1.9 ESTUDO DO 2-CLOROFENOL

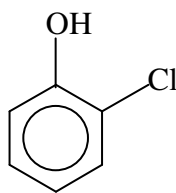


FIGURA 5. Estrutura do 2-Clorofenol

TABELA 2.15 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO 2-CLOROFENOL

Aspecto	Líquido transparente ou ligeiramente amarelado.
Fórmula Molecular	C_6H_5ClO
Massa Molar (g/mol)	128,6
Densidade (g/cm ³)	1,24
Ponto de Fusão (°C)	9,3 – 9,8
Ponto de Ebulição (°C)	175
Ponto de Fulgor (°C)	64
Solubilidade em água (g/100mL)	2,85
Pressão de Vapor (mm Hg) 20°C	1,73
Log K _{ow}	2,15

FONTE: (IPCS, 2001)

O 2-clorofenol ou o-clorofenol é um produto usado principalmente como intermediário químico na produção de fungicidas, bactericidas, anti-sépticos, desinfetantes e conservantes de madeira e cola. Também é utilizado na produção de outros clorofenóis, resinas fenólicas, e tem sido utilizado para a extração de compostos de enxofre e nitrogênio do carvão. Apresenta-se como um líquido incolor. É solúvel em éter etílico, etanol e benzeno. O 2-clorofenol pode estar presente na água potável quando o cloro for utilizado em seu tratamento. O USEPA recomenda que a sua concentração na água potável, não deve exceder 0,04 ppm. A exposição ocupacional pode ocorrer através da inalação e do contato dérmico, quando o 2-clorofenol é produzido, ou, usado como intermediário químico. A população em geral pode estar exposta pelo ar, água, ingerindo peixe contaminado e pelo contato dérmico com vapores de outros produtos que contém 2-clorofenol (HSDB, 2007; USEPA, 1980).

Os efeitos tóxicos dos clorofenóis são diretamente proporcionais ao grau de cloração. Exposição ao 2-clorofenol resulta em tosse, falta de ar, inflamação na garganta, dores abdominais, fraqueza, sonolência e convulsões (IPCS/CEC (2001)).

Segundo HSDB (2007), estudos utilizando amostras de terra isenta de nutrientes contendo clorofenóis, realizados em condições aeróbias e anaeróbias, demonstraram que o 2-clorofenol, dentre os outros clorofenóis, foi o mais rapidamente degradado por microrganismos. O 2-clorofenol também sofre degradação pela irradiação Ultravioleta (UV), produzindo catecol e/ou 2,2'-di-hidróxidifenila.

Collins et al. (2006a) examinaram o sangue de 98 trabalhadores expostos ocupacionalmente na Companhia Dow Química, Michigan, USA, durante a fabricação de pentaclorofenol (PCP) produzidos entre 1937 e 1980 e 2,4,5-triclorofenol (TCP) produzidos entre 1942 e 1979. Exames médicos diagnosticaram problemas de cloroacne em 15% desses trabalhadores. Os participantes foram classificados em cinco grupos: 1) dezessete expostos (TCP com cloroacne); 2) dezoito expostos (PCP com cloroacne); 3) dezessete expostos (clorofenóis sem cloroacne); 4) dez trabalhadores (Outros¹) e 5) trinta e seis trabalhadores não expostos. Os resultados demonstram que mesmo após décadas sem exposições aos clorofenóis, os níveis de dioxinas e furanos no sangue desses trabalhadores permanecem elevados.

Collins et al. (2006b) examinaram o sangue de 412 trabalhadores na mesma Companhia, divididos também em cinco grupos; onde 237 expostos a TCP, 85 expostos a PCP, 43 expostos em ambos, 10 (Outros¹) e 37 não expostos a clorofenóis. Os resultados encontrados para o grupo classificado como (Outros¹) foram mais elevados para 2,3,7,8-TCDD em relação aos trabalhadores expostos a TCP e PCP, e também foram encontrados somente nesse grupo valores elevados de PCB 169 e 2,3,4,7,8-PCDF o que não demonstra características de exposição à clorofenóis, isto pode ser resultado de outras exposições além dessa Companhia, como por exemplo, exposições à indústria cloro-álcali.

Tysklind et al. (2006), examinaram o teor de dioxinas e furanos contidas no solo de várias serrarias na Suécia, onde foram utilizados clorofenóis como conservantes de madeira. Neste estudo demonstraram elevados níveis desses compostos no solo, sendo que as concentrações de alguns locais estão entre 100 a 200 µg TEQ-WHO/kg de solo seco.

¹ comerciantes, marceneiro, eletricista, pintor, mecânico.

2.1.10 INCIDENTES OCORRIDOS ENVOLVENDO CONTAMINAÇÕES COM PCDD/FS

2.1.10.1 Yusho e Yu-cheng

Em 1968, cerca de 1500 pessoas foram intoxicadas com PCBs e PCDFs, quando consumiram óleo de arroz contaminado. Em 1979, caso semelhante ocorreu em Taiwan, quando cerca de 2000 pessoas foram intoxicadas. Os dois episódios foram denominados Yusho e Yu-cheng, em referência ao nome do óleo responsável pelos incidentes. Alguns estudos apontam que a contaminação teria acontecido devido a um vazamento do fluido refrigerante utilizado no trocador de calor durante a produção do óleo de arroz. Este fluido continha grandes concentrações de PCBs e PCDFs (Pereira, 2004).

2.1.10.2 Missouri, USA

Em 1971, muitos pássaros, gatos, cachorros, roedores, insetos e cavalos morreram após a exposição numa arena de cavalos, 26 abortos ocorreram entre os cavalos e muitos potros morreram logo depois do nascimento. Este incidente aconteceu depois da pulverização do solo feita com “óleo usado” para o controle da poeira desta arena. A natureza do produto que causou este problema até a presente data era desconhecida. O solo foi escavado e a terra foi enterrada em outro local. Dois anos depois descobriram que o solo de outra arena continha resíduos de triclorofenol, TCDD e PCBs. Investigando a origem do óleo utilizado, identificaram uma companhia que reutilizou tanques que armazenavam resíduos de destilação gerados na produção de 2,4,5-triclorofenol, contaminando então o óleo utilizado para a pulverização das arenas. Em 1974, análises de amostras do solo que haviam sido enterrados, continham de 1,5 a 32,6 mg/kg de triclorofenol, 0,22 a 0,85 mg/kg de TCDD e de 10 a 25 mg/kg de PCBs (IPCS, 1989b).

2.1.10.3 Seveso, Itália

Uma das mais sérias exposições às dioxinas foi num acidente ocorrido durante a produção de triclorofenol em 1976, na Indústria química, ICMESA, localizada no norte da Itália. Houve um superaquecimento no reator e a válvula de segurança se rompeu, na explosão ocorreu a liberação de uma nuvem tóxica contendo vários produtos químicos, entre eles, de 100 g a 20 kg de 2,3,7,8-TCDD de acordo com a região de exposição. Acredita-se que 37.000 pessoas foram expostas aos vapores tóxicos e cerca 80.000 animais foram sacrificados para impedir a propagação da contaminação através da cadeia alimentar. A área total afetada foi de 1.810 hectares, dividida em três partes; A, B e R. A zona A compreende 110

hectares, foi a mais contaminada e completamente evacuada, atualmente foi transformada no parque Oak Forest, e nas zonas B e R são estritamente proibidos o cultivo de alimentos e bens de consumo. As pessoas contaminadas sofreram problemas de saúde como inflamações cutâneas agudas e cloroacne, algumas mulheres sofreram abortos, houve um aumento de enfermidades coronárias e casos de câncer. A população exposta, bem como esta região, ainda é tema para vários estudos científicos (Pereira, 2004).

2.1.10.4 Guerra do Vietnã – Agente Laranja

A Força Aérea Americana utilizou durante a Guerra do Vietnã, de 1960 a 1969, uma mistura de Ácido 2,4-diclorofenoxiacético e Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético como desfolhante com o objetivo de destruir as florestas, de modo a tornar visíveis os vietcongues. Porém estes produtos estavam contaminados com TCDD na concentração de 0,5 a 47 mg/Kg. Estudos realizados posteriormente identificaram problemas de má formação congênita, abortos espontâneos, infertilidade, defeitos em pássaros, aumento na incidência de tumores de fígado, incluindo também veteranos de guerra americanos (IPCS, 1989b).

2.1.10.5 Bélgica

Em Janeiro de 1999, cerca de 500 toneladas de rações utilizadas para a alimentação de aves, porcos, coelhos, gados e outros animais, continham de 60 a 80 toneladas de gordura contaminadas com cerca de 50 kg de PCBs e 1 g de dioxinas, pequenas quantidades foram exportadas para a França, Alemanha e Países Baixos. Esta gordura animal foi contaminada acidentalmente com óleo de transformador, que contém PCBs em sua formulação. Apesar da remoção de produtos derivados de carne e leite do mercado, estima-se que 10 milhões de belgas foram expostos (Larebeke et al., 2001).

2.1.10.6 Polpa Cítrica do Brasil

Em 1997, um aumento nas concentrações de PCDD/F em produtos derivados de leite e carnes de animais foi detectado inicialmente na Alemanha e depois em outros países da Europa. Depois de vários estudos, descobriram que a polpa cítrica importada do Brasil fora tratada com cal contaminada com PCDD/F (2,5 milhões pg I-TEQ/kg), PCB e Clorobenzenos (650.000 ng/ kg cal). Foram destruídas cerca de 92.000 toneladas de polpa cítrica, além da retirada de todos os produtos do mercado, ficou regulamentado pela Comunidade Européia o limite máximo permitido de 500 pg I-TEQ/kg de polpa cítrica (Pereira, 2004).

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como processos físico-químicos capazes de produzir mudanças nas estruturas químicas dos contaminantes por meio da geração de radicais livres que provocam a oxidação de poluentes. Muitos desses processos operam à temperatura ambiente e envolvem a geração de radicais altamente reativos, especialmente o radical hidroxila, que possui a propriedade de ser altamente oxidante e não seletivo (Zhou & Smith, 2002). Esse radical possui potencial de oxidação de 2,80 V, sendo menor somente em relação ao flúor, que tem valor de 3,03 V.

Uma forma comum para obtenção desses radicais é o uso de oxidantes ou semicondutores na presença de radiação ultravioleta com comprimento de onda de no mínimo 254 nm, que pode ser obtido através de luz artificial, com lâmpadas, ou pela luz natural, através da luz solar (Baird, 1999).

A oxidação dos poluentes pode ocorrer pelo ataque dos radicais hidroxilas às moléculas orgânicas segundo três mecanismos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, provocando a mineralização da matéria orgânica em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Teixeira & Jardim, 2004).

A utilização dos Processos Oxidativos Avançados apresenta uma série de vantagens, tais como;

- Provocam modificações químicas em substratos de qualquer natureza, induzindo à sua completa mineralização, não formando subprodutos e, conseqüentemente, não necessitando de disposição final;
- São aplicados em compostos refratários, transformando-os em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Possibilitam tratamento *in situ* (Teixeira & Jardim, 2004).

Os potenciais de redução de alguns oxidantes são listados na Tabela 2.16.

Tabela 2.16 – Potencial de Redução de alguns oxidantes

OXIDANTE	Potencial de redução (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (*OH)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,67
Ácido Hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09

FONTE: (Pera-Titus et al, 2004)

A geração de radicais hidroxilas (*OH) é comumente efetuada pela combinação de ozônio (O₃), Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂), Dióxido de Titânio (TiO₂), Fotocatálise heterogênea, radiação UV, ultra-som e/ou irradiação com feixe de elétrons (Zhou & Smith, 2002). Os principais sistemas para a geração de radicais hidroxilas são apresentados na tabela 2.17.

Tabela 2.17 – Principais Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
O ₃ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /O ₂ /UV	ELETRO-FENTON
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
FEIXE DE	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		
ELÉTRONS	(FENTON)		
US			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

FONTE: (Teixeira & Jardim, 2004)

Existem diversos processos de geração de radicais hidroxila que podem ser utilizados.

2.2.1 SISTEMAS NÃO-FOTOQUÍMICOS

Nos processos denominados não-fotoquímicos a geração de radicais livres ocorre por meio da quebra de ligações covalentes sem que haja participação da luz ultravioleta. Os métodos citados são; reações com ozônio, ozônio e peróxido de hidrogênio, ozônio e catalisador metálico e sistema Fenton.

2.2.1.1 Ozônio

O ozônio (O₃) é um gás à temperatura ambiente e poderoso agente oxidante, seu potencial de oxidação é de 2,07 V, permitindo que reaja com grande variedade de poluentes. Tem sido empregado em diferentes aplicações, tais como; desinfecção de água potável, controle de odor, tratamento de esgoto e efluentes de diversos processos industriais, agente branqueador, conservantes de alimentos, síntese orgânica, tratamentos terapêuticos e produção de prata de alta pureza. (Zhou & Smith, 2002; USEPA, 1999).

O ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: descarga eletroquímica, exposição do O₂ à luz ultravioleta e eletrólise do ácido perclórico. O método de descarga eletroquímica é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (Almeida et al., 2004).

O ozônio é relativamente instável, sendo que sua formação e decomposição obedecem às equações 1 e 2.



Em fase aquosa, se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares, esses radicais estão entre os agentes oxidantes mais reativos na água, com velocidade de reação da ordem de 10¹⁰ a 10¹³ mol⁻¹.s⁻¹. De acordo com Almeida (2004), o tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas, sendo sua estabilidade dependente de vários fatores, e o valor do pH de fundamental importância, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, de acordo com as equações 3 e 4.



Existem dois mecanismos de reações que envolvem a utilização do ozônio:

- Oxidação direta de compostos através de ozônio molecular (O_3 aq.)
- Oxidação indireta de compostos por radicais hidroxilas produzidos durante a decomposição do ozônio.

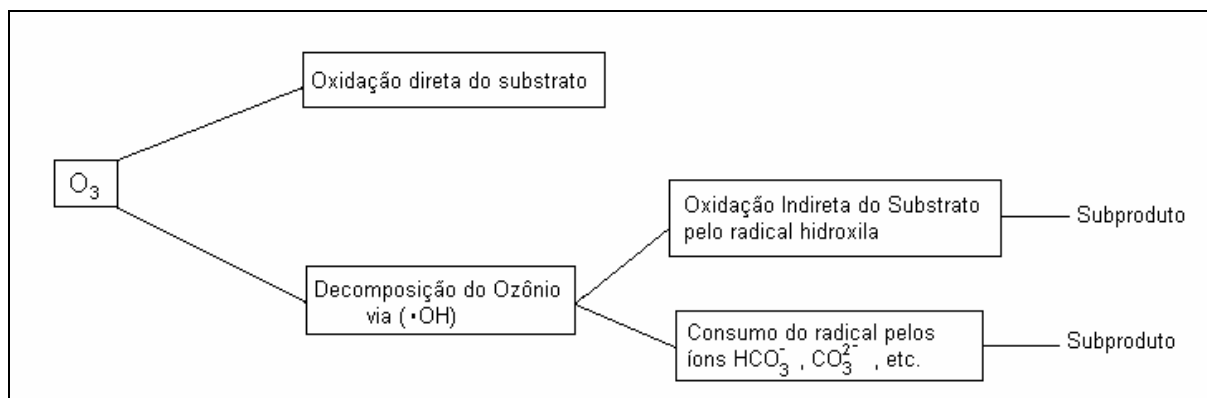


Figura 6. Reações de Oxidação de Substratos durante a ozonização em água. (USEPA, 1999)

A figura 6 demonstra os dois modos de ação do ozônio em soluções aquosas. Os dois mecanismos competem entre si para reagir com o substrato. Segundo USEPA (1999), a oxidação direta com ozônio molecular é favorecida em meio ácido e a oxidação através de radicais hidroxilas predomina quando o sistema se encontra em condições alcalinas, ou pela exposição à radiação UV ou em presença de H_2O_2 .

O ozônio pode reagir diretamente com um substrato orgânico (S) na ausência de luz através de reações lentas e seletivas via adição eletrofílica. O ataque eletrofílico do ozônio pode ocorrer a átomos com densidade de carga negativa (N, P, O ou carbono nucleofílicos) ou a compostos que possuam ligações duplas ou triplas (Kunz & Peralta-Zamora, 2002, Augugliaro, 2006).

O ozônio também pode reagir indiretamente através de reações rápidas e não-seletivas pelo radical livre hidroxila gerado por sua decomposição, mais favorecida em meio alcalino, À medida que o pH aumenta, a velocidade de decomposição do ozônio na água também aumenta, equação 5. A oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer devido a uma combinação de reações com ozônio molecular e reações com os radicais hidroxilas formados (Munter, 2001).



2.2.1.2 Ozônio/Peróxido de Hidrogênio

A adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio pode iniciar o ciclo da decomposição do ozônio, resultando na formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), em um processo chamado peroxônio. Duas moléculas de ozônio produzem dois radicais $\cdot\text{OH}$, equação 6.



A combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é uma boa fonte de radicais $\cdot\text{OH}$, e produz uma melhora significativa na degradação de poluentes, pois combina a oxidação direta e indireta de compostos orgânicos. O processo é caro, porém rápido, sendo possível tratar substratos em concentrações muito baixas ($\mu\text{g/L}$), com pH entre 7 e 8 (Munter, 2001, Augugliaro, 2006).

Assalin & Silva (2006) compararam a eficiência de degradação de fenol pelo processo de ozonização convencional e catalisado pelos íons metálicos Mn (II) e Cu (II) em pH = 3 e em pH = 10. Após 7 minutos de tratamento, a eficiência de remoção de fenol em meio alcalino (pH = 10) foi de 43%, sendo que em menos de 20 minutos todo o fenol foi degradado. Em meio ácido (pH = 3), observou-se 37% de remoção de fenol em 7 minutos de tratamento. O processo de ozonização catalisado pelo Mn (II) resultou num aumento da eficiência de 12 e 18% em relação aos processos $\text{O}_3/\text{pH}=10$ e $\text{O}_3/\text{pH}=2$, respectivamente. Neste estudo os autores também avaliaram a remoção de carga orgânica (COT). Em 7 minutos de tratamento, a eficiência de remoção de COT aumentou de 4 (pH = 3) para 63% (pH = 3/Mn II), sendo mais eficiente que a ozonização realizada em meio alcalino (39%) na ausência de Mn (II). Após 40 minutos de tratamento, a máxima eficiência de remoção obtida foi de 88% pelo processo O_3/Mn (II). O consumo de ozônio foi reduzido de 229 para 129 mg.L^{-1} na presença do catalisador. O efeito catalítico do íon Cu (II) mostrou-se menos significativo.

Wang et al. (2005) estudaram a descloração de soluções alcalinas de clorofenóis encontrados em efluentes industriais no processo de branqueamento da polpa de papel pelo método Kraft. Os resultados demonstraram que o sistema que foi tratado com O_3 e com a combinação de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ reduziram em aproximadamente 40% o total de cloro orgânico presente nesses compostos num tempo de reação de 5 minutos, convertendo-os a íons cloreto.

Yu et al. (2006) avaliaram a degradação do ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) através do processo de oxidação utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio, em faixas de pH de 3,65 a 11,83. A variação de pH tem grande influência na oxidação, quando o pH variou de 3,65 a 9,87, a eficiência de remoção do 2,4-D aumentou de 22,3% a 74,01%. Porém o aumento de pH até 11,83 não apresentou melhora significativa. Os resultados demonstraram melhor eficiência de remoção de 2,4-D quando a razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,6$.

2.2.1.3 Ozônio/Catalisador

A Ozonização catalítica é uma técnica que vem sendo muito estudada nos últimos anos na qual acelera as reações de ozonização através do uso de íons e óxidos metálicos, que atuam como catalisadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência da oxidação. Diversos íons de metais de transição, tais como, Fe (II), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Ag (I), Cr (III), Zn (II) são utilizados nos sistemas catalíticos, (Munter, 2001).

O mecanismo do processo de ozonização catalítica ainda não está completamente estabelecido e pode variar em função do tipo de espécie metálica empregada, pH, composto-alvo, natureza da matriz, etc. Estudos experimentais mostram a geração de radicais hidroxila pela interação direta do ozônio com íons metálicos em meio aquoso, equação 7, (Mahmoud & Freire, 2007).



A mineralização de ácido oxálico da água foi realizada através de ozonização catalítica com presença de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O uso combinado do ozônio e do catalisador dióxido de titânio e óxido de alumínio conduziu a 80% de conversão do ácido oxálico em 3 h o que superou a baixa eficiência de 2% alcançada na ausência do catalisador em pH 2,5 (Beltrán, 2004).

A investigação feita por Ni et al. (2002), citado por (Mahmoud & Freire, 2007), avalia a degradação de uma solução de 2-clorofenol pela adição de vários íons metálicos durante a ozonização deste composto. Foram estudados os metais Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{2+} e Mn^{2+} , sendo que a velocidade da reação de oxidação aumentou em todos os casos. O melhor resultado foi obtido pelo íon manganês, seguido de ferro e titânio. Em pH = 3 e com 1 mg/L de Mn^{2+} , a velocidade da reação triplicou e a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) aumentou de 12,6% para 98% (em apenas 60 min. de tratamento).

2.2.1.4 Sistema Fenton ou Reagente de Fenton

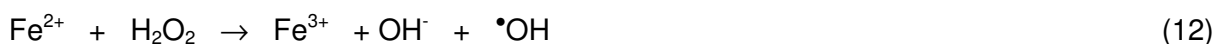
O reagente de Fenton é cada vez mais utilizado como um processo de oxidação avançada (POA), conforme a reação de Fenton (equação 8), ocorre a decomposição de uma solução diluída de peróxido de hidrogênio catalisada por excesso de ferro (II), resultando na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante (Munter, 2001).



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe^{2+} representado pela equação 9.



A constante de equilíbrio da reação de íon ferroso com peróxido de hidrogênio é alta e o Fe (II) oxida-se a Fe (III) em poucos minutos na presença de excesso de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio decompõe-se cataliticamente pelo Fe (III) e gera novamente radicais hidroxilas de acordo com as equações 10,11 e 12.



O processo Fenton é fortemente dependente do pH, porque a presença de íons H^+ é necessária para a decomposição de H_2O_2 . A degradação de uma determinada espécie química será então uma disputa entre os íons ferrosos do meio e a matéria orgânica, pelos radicais hidroxilas. A otimização entre a dosagem de peróxido de hidrogênio e a concentração dos íons ferrosos são fundamentais para a obtenção uma melhor eficiência na oxidação (Munter, 2001).

Lofrano et al. (2007) investigaram a oxidação de taninos sintéticos a partir da reação de Fenton. O processo foi realizado em $\text{pH} = 3,0$ e temperatura de 40 a 45 °C. Os valores para demanda química de oxigênio (DQO), considerados em todas as soluções foram de 300 mg/L. Diferentes combinações de H_2O_2 e FeSO_4 foram pesquisadas variando de 150 a 600 mg/L e 300 a 750 mg/L, respectivamente. As amostras foram oxidadas sob agitação (30 rpm) durante 30 minutos. As concentrações que apresentaram maior eficiência na oxidação foram de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 600/500$ (mg/mg), variando de 85 a 90% de remoção de DQO. Os resultados indicaram que todos os compostos foram rapidamente oxidados pelo processo embora tenham estruturas diferentes.

Sun et al. (2007) investigaram o estudo cinético da degradação da p-nitroanilina (PNA), por oxidação de Fenton cujas variáveis foram; pH, temperatura, concentração de: H_2O_2 , íons ferro e PNA. Os resultados indicaram que a melhor decomposição da PNA procedeu em $\text{pH}=3$. O aumento de H_2O_2 (2,5 a 10 mmol.L^{-1}) e de Fe^{2+} (0,025 a 0,1 mmol.L^{-1}) aumentou a velocidade de degradação, o excesso de H_2O_2 (10 a 40 mmol.L^{-1}) diminuiu a velocidade da reação. A velocidade de degradação diminuiu com o aumento da concentração de PNA, mas aumentou com o aumento da temperatura (10°C a 50°C). Segundo os autores o uso de elevadas concentrações de Fe^{2+} , pode provocar uma grande quantidade de lodo o que dificulta posteriormente sua separação.

Zazo et al. (2007) avaliaram os subprodutos aromáticos de elevada toxicidade formados na reação de oxidação de uma solução de 100 mg.L^{-1} de fenol a partir da reação de Fenton. Os autores identificaram a hidroquinona e a p-benzoquinona como produtos obtidos da reação de oxidação e que apresentam valores de toxicidade superiores ao fenol. Esse estudo visou aperfeiçoar o processo para que todos os produtos tóxicos sejam mineralizados, ou transformados em ácidos orgânicos de baixa toxicidade. 85% de fenol foram oxidados em 5 minutos de reação com 1 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e 500 mg.L^{-1} de H_2O_2 e a completa oxidação ocorreu após 4 h de tratamento. Esse tempo foi reduzido para 60 min, 5 min, e menos de 1 min quando foi usado 5, 10 e 10 mg.L^{-1} de Fe^{2+} . Os autores observaram uma mudança de coloração na solução após o tratamento e sugeriram que esses compostos poderiam ser espécies poliméricas resultantes da condensação de compostos aromáticos e complexos aromáticos de ferro. Com o tratamento com condições mais enérgicas foi possível completa degradação desses compostos em meio alcalino o que explica a elevação do valor de COT.

Farroukhi et al (2004) estudaram a degradação de uma solução aquosa de 2,4,6-triclorofenol 0,6 mmol.L^{-1} (TCP) com $\text{pH} = 3$, pelo método de Fenton variando a concentração de peróxido de hidrogênio. Os resultados demonstraram que a relação de

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{TCP}=1$, 70% de 2,4,6-triclorofenol foi degradado em 10 minutos. Com o aumento da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TCP}$ de 2 a 10, mais de 99% de TCP foi degradado em 10 minutos de reação. Não houve aumento significativo nas relações de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TCP}$ maiores que 2.

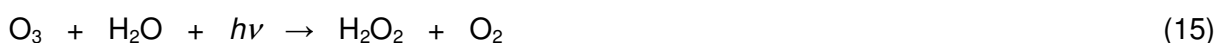
Bandala et al (2007) estudaram a degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético utilizando reagente de Fenton em presença de Peroximonosulfato e cobalto. Os ensaios foram realizados no escuro e sob irradiação de luz solar, em quatro diferentes concentrações de sais de Cobalto e sais de Ferro. Os resultados demonstraram que 86% do substrato foram degradados com $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Co e $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} , no escuro após 48 minutos. Sob irradiação o ácido 2,4-diclorofenoxiacético foi degradado totalmente utilizando as mesmas condições anteriormente descritas num tempo de reação de 5 minutos, o que comprova que a decomposição é acelerada pela irradiação num sistema Fenton.

2.2.2 MÉTODOS FOTOQUÍMICOS

As reações de oxidação de compostos orgânicos utilizando ozônio convencional ou peróxido de hidrogênio nem sempre degradam completamente os substratos a CO_2 e H_2O . Em algumas reações os produtos intermediários que permanecem na solução podem ter toxicidade igual ou maior do que a dos produtos iniciais. A completa destruição desses compostos pode ser alcançada completando a reação com radiação ultravioleta (UV) (Munter, 2001).

2.2.2.1 Ozônio/UV

A presença de radiação ultravioleta (UV) no processo de ozonização tem incrementado os parâmetros de degradação de compostos químicos. O mecanismo de reação se inicia com a ativação do ozônio pela radiação UV para formar radical oxigênio (equação 13), o qual se combina com a água para formar radicais $\bullet\text{OH}$, equação 14. Tem sido observado que a fotólise do ozônio dissolvido em água também produz peróxido de hidrogênio, conforme a equação 15 (Legrini, 1993).



O O_3/UV é um processo eficaz para tratamentos de águas industriais contendo compostos organoclorados e matérias orgânicas refratárias, bactérias e vírus. Processos baseados na utilização de ozônio apresentam excelentes resultados para redução de cor dos efluentes de indústrias têxteis, principalmente devido ao ataque direto aos grupamentos cromóforos. A eficiência na remoção de cor pela oxidação é relatada por vários autores. O processo também tem sido utilizado na descoloração e branqueamento de efluentes na indústria do papel (Kunz & Peralta-Zamora, 2002, Freire, 2000).

Apesar de sua grande eficiência na remoção de microrganismos patogênicos e oxidação de compostos orgânicos poluentes, a aplicação em larga escala do ozônio no tratamento de efluentes ainda não é uma realidade, a baixa solubilidade, o custo de implementação, também contribuem para restringir a aplicabilidade do ozônio (Mahmoud & Freire, 2007).

2.2.2.2 Peróxido de Hidrogênio/UV

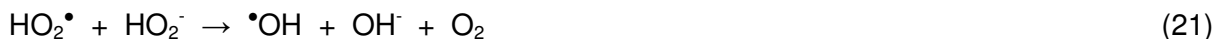
Este processo baseia-se na formação de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) por meio da fotólise do peróxido de hidrogênio e reações de propagação subseqüentes. A absorvidade molar do H_2O_2 a 253,7 nm é baixa, cerca de $20 M^{-1}.cm^{-1}$ e radicais $\bullet OH$ são formados pela incidência de fóton absorvido. Neste comprimento de onda, a taxa de fotólise de H_2O_2 é cerca de 50 vezes menor do que a do ozônio. Esta técnica exige um volume relativamente alto de H_2O_2 ou de uma exposição muito maior a radiação UV comparado ao processo UV/ O_3 . Por outro lado, as taxas de fotólise do H_2O_2 são muito dependentes do pH e aumentam quando condições alcalinas são utilizadas, pois a 253,7 nm, ânions peróxidos HO_2^- podem ser formados e possuem uma maior absorvidade molar ($240 M^{-1}.cm^{-1}$). As principais reações do sistema são de 16 a 23 (Pera-Titus, 2004):

Reação Inicial:

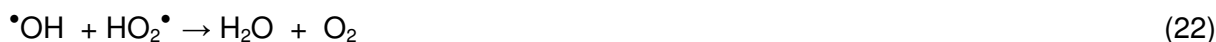


Propagação:





Terminação:



A taxa de oxidação do contaminante é limitada pela taxa de formação de radicais hidroxilas, e a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa com base na reatividade desses radicais é que pode ocorrer captura dos radicais $\bullet\text{OH}$ por íons bicarbonato e carbonato (HCO_3^- e CO_3^{2-}) equação 24 e 25, e respectivamente.



Embora, o ânion radical carbonato gerado tenha demonstrado ser um oxidante, o seu potencial de oxidação é menor do que o do radical hidroxila, apresentando maior seletividade (Legrini, 1993).

Zalazar et al. (2008) compararam a degradação de soluções aquosas contendo ácido dicloroacético sob presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e com fotocatálise heterogênea. Os parâmetros avaliados foram a porcentagem de remoção de ácido dicloroacético e a porcentagem de COT. Foram utilizadas para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, 2 lâmpadas de 40W, 2 lâmpadas de 15 W e para o sistema TiO_2/UV , 4 lâmpadas de 4 W. A concentração inicial de ácido dicloroacético foi de 60 ppm. A porcentagem de remoção do ácido foi de 81,4% para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{40\text{W}}$ e 42,2% para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{15\text{W}}$. Para o processo de fotocatálise heterogênea a porcentagem de remoção foi de apenas 7,6%, o que foi explicado pela solução se apresentar muito turva pelo uso de $1 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ de TiO_2 e também pela obstrução nas paredes do reator causada pelo TiO_2 , um fator muito importante que afeta a entrada de radiação para o reator. Os resultados demonstrados para a remoção de COT foram de 72,8% para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{40\text{W}}$, 42,3% para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{15\text{W}}$ e 8,4% para $\text{TiO}_2/\text{UV}_{4\text{W}}$, sendo muito semelhantes à remoção do ácido dicloroacético.

Wu et al. (2008) avaliaram a degradação de uma solução 1mM de fenol utilizando um sistema combinado de irradiação de microondas e ultra-som com presença ou não de H_2O_2 em dois valores de temperatura 93 °C e 60 °C. Analisando os resultados os autores relataram que o sistema onde foi irradiado microondas combinado com ultra-som em presença de H_2O_2 na temperatura de 93 °C apresentaram os melhores resultados de degradação sendo de 76% num período de 2 horas de tratamento. Sem a presença de H_2O_2 ocorreu apenas 27% de degradação nas mesmas condições citadas acima, o que comprova o poder de oxidação dos radicais $\bullet OH$.

Araújo & Yokoyama (2006) avaliaram a descoloração de soluções aquosas contendo 100 mg/L dos corantes Azul Marinho X-GN 150 e Vermelho Drimarene X-6BN 150 utilizando várias concentrações de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz ultravioleta. A demanda química de oxigênio também foi avaliada. Os resultados demonstraram que na ausência de H_2O_2 não ocorre mudança de cor em 60 minutos de tratamento. A concentração de corante na solução foi reduzida em até 98% para o corante Azul e 99,8% para o corante Vermelho utilizando-se uma concentração de H_2O_2 de 20 mM após 60 min de reação. Uma redução de DQO acima de 90% pôde ser observada. Os autores concluíram que o sistema H_2O_2/UV é capaz de reduzir a concentração de corantes reativos em intermediários facilmente degradáveis a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

Rehman et al. (2006) investigaram a aplicação do processo de oxidação avançada em águas residuais provenientes de um complexo industrial. Os parâmetros avaliados foram: a remoção de DQO, a descoloração, bem como a concentração de peróxido de hidrogênio ideal para a degradação dos poluentes. Os resultados encontrados após 30 minutos de irradiação somente com a utilização de luz ultravioleta foram de 79% de remoção da cor e 57% de redução da DQO. Quanto aos valores encontrados quando foi utilizada a combinação de UV/H_2O_2 , 91% de cor e 82% de DQO foram reduzidos numa concentração otimizada de 0,5 mL/L de H_2O_2 . Concentrações de H_2O_2 entre 0,6 e 1,0 mL/L causaram a diminuição da eficiência da descoloração e da DQO, o que pode ser explicado pelo fato de o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas, equação 20.

2.2.2.3 Sistema Foto-Fenton

Quando íons Fe^{3+} são adicionados ao processo UV/ H_2O_2 , o processo é comumente chamado de oxidação tipo foto-Fenton. Em $\text{pH} = 3$, o complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é formado devido ao meio ácido, equação 26.



Quando exposto a radiação ultravioleta, o complexo é mais sujeito a decomposição e irá produzir radical $\cdot\text{OH}$ e íons Fe^{2+} , segundo equação 27, (Munter, 2001):



O íon Fe^{2+} gerado durante a irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando seqüência à reação de Fenton (equação 8). Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado (Nogueira, 2007).

Duesterberg et al. (2008) investigaram o efeito do pH em reações de oxidação catalisadas pelo íon $\text{Fe}(\text{II})$ usando reagente de Fenton para a degradação de uma solução de 200 nM de ácido fórmico. Os valores de pH avaliados foram de 2,5, 3,0 e 4,0. As concentrações de H_2O_2 avaliada foram de 5 a 50 μM e a concentração de $\text{Fe}(\text{II})$ foi de 200 ± 10 nM. Os resultados demonstraram que 90% de ácido fórmico foi degradação em $\text{pH} = 4$ e uma relação entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ igual a 25:1 num tempo de reação de aproximadamente 8 horas. Segundo os autores o $\text{pH} = 4$ levou a um aumento na taxa de oxidação e melhor desempenho do sistema Fenton devido a um aumento no ciclo catalítico entre o $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Fe}(\text{II})$, ciclo esse que é inibido em baixos valores de pH.

Saritha et al. (2007) compararam vários processos de oxidação avançada, tais como, UV, H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton, UV/Fenton e UV/ TiO_2 para degradar uma solução de 100 mg.L^{-1} de 4-cloro, 2-nitrofenol utilizando um fotorreator cilíndrico com volume total de 1 litro. Os resultados demonstraram que a degradação do 4-cloro, 2-nitrofenol foi fortemente acelerada nos processos fotoquímicos. As melhores condições para a degradação foi através do processo Foto-Fenton com $\text{pH} = 3$, 30 mg.L^{-1} de $\text{Fe}(\text{II})$ e 100 mg.L^{-1} de H_2O_2 . Nessas condições 95% da solução de 4-cloro, 2-nitrofenol foi degradada. Os autores estabeleceram

a ordem dos processos para a degradação do 4-cloro, 2-nitrofenol e foi a seguinte: UV/Fenton > UV/TiO₂ > UV/H₂O₂ > Fenton > H₂O₂ > UV.

Liang et al. (2007) estudaram o efeito da irradiação ultra-sônica combinando com o uso de reagentes Fenton-like na degradação de solução 100 mg.L⁻¹ de 4-clorofenol. Resultados demonstraram que a solução irradiada somente com ultra-som e pH entre 2 a 5,6 obtiveram pouco efeito na degradação. Após a adição de 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂ houve um aumento de 40 a 65% na degradação durante irradiação por 60 minutos. O uso combinado de ultra-som com pó de ferro ou ferro triturado, 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂, pH = 3 resultaram na completa degradação da solução de 4-clorofenol dentro de 2 minutos de irradiação. Em pH = 5,6 o tempo necessário para a completa degradação da solução foi de 60 minutos. Foram testados também escória de ferro, porém obtiveram pouco efeito catalítico na degradação de 4-clorofenol devido ao fato da escória conter grandes quantidades de óxido de cálcio no qual reduz a acidez da solução impedindo a formação de íons de ferro.

Momani et al. (2004) compararam diferentes processos de oxidação avançada, tais como, UV, H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV, Fenton e foto-Fenton para degradar uma solução de 100 mg.L⁻¹ de 2,4-diclorofenol. Os resultados demonstraram que a degradação foi muito acelerada pelos processos foto-Fenton, onde 100% de 2,4-diclorofenol foram degradados em 60 minutos, utilizando 75 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg.L⁻¹ de Fe²⁺.

Trovó et al. (2006) estudaram a degradação de uma solução de 4-clorofenol 1 mM utilizando o processo foto-Fenton com irradiação solar. As melhores condições foram obtidas utilizando Fe(NO₃)₃ 1,5 mM e H₂O₂ 20 mM. Os resultados desta pesquisa indicam que é possível obter 91% de remoção do COT e 100% de descloração após 17 minutos de irradiação. Os autores afirmaram que é possível atingir níveis elevados de mineralização, com baixos custos energéticos devido à aplicação de energia solar.

2.2.2.4 Oxidação Fotocatalítica UV/TiO₂

O uso de semicondutores tem sido eficaz no tratamento de efluentes aquosos. O dióxido de titânio (TiO₂) apresenta muitas vantagens, em que destacam-se: ausência de toxicidade, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH (Ferreira & Daniel, 2004). Este processo é denominado fotocatalise heterogênea, ou seja, um processo fotoquímico em que o semicondutor, dióxido de titânio, é irradiado para promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com o elétron promovido para a BC, há uma lacuna (buraco) gerada na BV. A lacuna

tem o efeito de uma carga positiva, criando sítios redutores e oxidantes, capazes de catalisar reações químicas. A combinação do elétron na banda de condução (e^-) e a lacuna (h^+) são denominados; pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Nestes pares é onde espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e^-/h^+ (Nogueira & Jardim, 1998) figura 7.

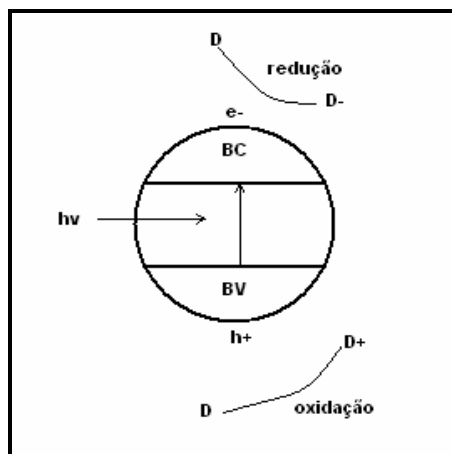


FIGURA 7. Princípio do Processo Fotoquímico.

A região entre a banda de valência e banda de condução é denominada “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia do “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência (equação 28). Estas lacunas possuem potenciais suficientemente positivos para gerar radical hidroxila, ($^{\bullet}\text{OH}$), a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem oxidar o contaminante orgânico (Nogueira & Jardim, 1998).



Segundo Nogueira & Jardim (1998), um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para a ativação do semicondutor.

Quici et al. (2007) efetuaram estudos sobre a degradação fotocatalítica de uma solução de Ácido cítrico de concentração 5 g.L^{-1} , $\text{pH} = 3,7$, utilizando fotocatalise heterogênea (TiO_2), foto-Fenton e suas combinações. Os resultados demonstraram que a melhor proporção foi de (1:1:0,2) para Ác.Cítrico/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, obtendo-se uma taxa de 96% de degradação de Ácido cítrico e 60% de redução de Carbono Orgânico Total em 120 minutos de irradiação.

Essam et al. (2007) compararam a degradação de uma mistura contendo 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol e pentaclorofenol como pré-tratamento através de processos de $\text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2 e $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ antes de seu tratamento biológico. Os

testes foram efetuados em tubos de quartzo e as concentrações da mistura de clorofenóis avaliadas foram de 50 mg.L^{-1} (40 h de irradiação) e 100 mg.L^{-1} (56 h de irradiação). Os resultados demonstraram que não foram observados remoção dos poluentes nos processos conduzidos somente com a presença de H_2O_2 e somente com TiO_2 . Os melhores resultados foram obtidos no processo que combina UV/ TiO_2 / H_2O_2 com pH permanecendo aproximadamente em 7 durante todo o tratamento. Foram obtidos total de degradação com soluções de 50 mg.L^{-1} , 99% de descloração e 88% de remoção da demanda química de oxigênio. Resultados similares foram obtidos no tratamento da solução de 100 mg.L^{-1} .

Ferreira & Daniel (2004) avaliaram a aplicação da fotocatalise heterogênea e a irradiação solar, para desinfecção de esgoto sanitário secundário. Os experimentos foram realizados utilizando um reator constituído de placa de vidro sobre a qual foi imobilizado o catalisador dióxido de titânio e o esgoto foi recirculado por bombeamento. Foi avaliada a remoção de matéria orgânica (DQO e COT) obtendo-se a maior dedução de 48% na DQO com 15 L/h de vazão e UV/ TiO_2 e 36% para remoção de COT com 22,5 L/h e UV/ TiO_2 após 4 horas de tratamento.

Behnajady et al. (2007) estudaram a degradação fotocatalítica do corante Acid Red 27 utilizando um fotorreator tubular de fluxo contínuo com TiO_2 imobilizado sobre placas de vidro. O melhor resultado na eficiência de degradação do corante foi de 98%, obtidos com intensidade luminosa de $58,5 \text{ W.m}^{-2}$, comprimento do reator 300 cm e fluxo de 15 mL.min^{-1} .

Essam et al. (2007) efetuaram testes avaliando a degradação fotocatalítica de uma mistura contendo 100 mg.L^{-1} de fenol e 50 mg.L^{-1} de p-nitrofenol sob simulação de luz solar. O tratamento resultou na redução de 50% de fenol e 62% de p-nitrofenol após 60 horas de tratamento. Hidroquinona, nitrato e catecol foram identificados como produtos fotocatalíticos do p-nitrofenol e catecol e hidroquinona como produtos fotocatalíticos do fenol. Após a degradação utilizando TiO_2 , as amostras foram submetidas a tratamento biológico o que resultou em 83% de redução da DQO.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 SOLUÇÕES-PADRÃO

A solução-mãe de 2-clorofenol foi preparada, nas concentrações de 100 e 500 mg.L⁻¹, em água ultra pura Milli-Q e estocada a 4 °C. A partir dessas soluções foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações de 1, 5, 10, 25, 50, 75 mg.L⁻¹.

3.1.2 REAGENTES

- 2-clorofenol Riedel-de-Haën AG 99% (destilado)
- Metanol grau HPLC
- Éter etílico P.A.
- Peróxido de Hidrogênio Labsynth Produtos para Laboratório LTDA. 32%
- Ácido Fosfórico Vetec Quím. Fina LTDA. P.A.
- Ácido Nítrico Vetec Quím. Fina LTDA. P.A.
- Hidróxido de Amônio Vetec Quím. Fina LTDA. P.A.
- Solução metanol/éter etílico (1:9)
- Etanol Vetec Química Fina Ltda. P.A.
- Hexano Vetec Quím. Fina LTDA. P.A.
- Acetona Vetec Quím. Fina LTDA. P.A.
- Lauril sulfato de sódio 12% em água.
- Dióxido de Titânio – Anatase – Kronos 1001 99%
- Água Milli-Q

3.1.3 VIDRARIAS

A vidraria usada neste trabalho é a comumente encontrada no laboratório de química orgânica e química analítica.

3.1.4 EQUIPAMENTOS

- Cromatógrafo a Gás – modelo 3800 – Marca Varian
- Cromatógrafo Líquido – HPLC – modelo 9050/9012 – Marca Varian
- Cartucho para extração fase sólida – Oásis HLB 30 μm 1 cc/ 10 mg
- Placas de Sílica sem recobrimento, Placas de Sílica recoberta com Dióxido de titânio, Placas de Sílica recoberta com Óxido de ferro III
- Reator Fotoquímico conforme a descrição a seguir e figuras 8 e 9.

Para estudar a eficácia da degradação do 2-clorofenol em solução aquosa foi montado um reator fotoquímico a partir de materiais de construção comuns (figura 8).

Foi escolhido um reator de filme descendente para a realização do experimento, pois este permite que todo o meio reacional dentro do reator receba a mesma incidência de UV, diferente dos reatores de batelada ou contínuos convencionais, onde somente a superfície recebe uma forte incidência de UV, isto acontece porque o próprio meio reacional funciona como filtro para os raios UV.

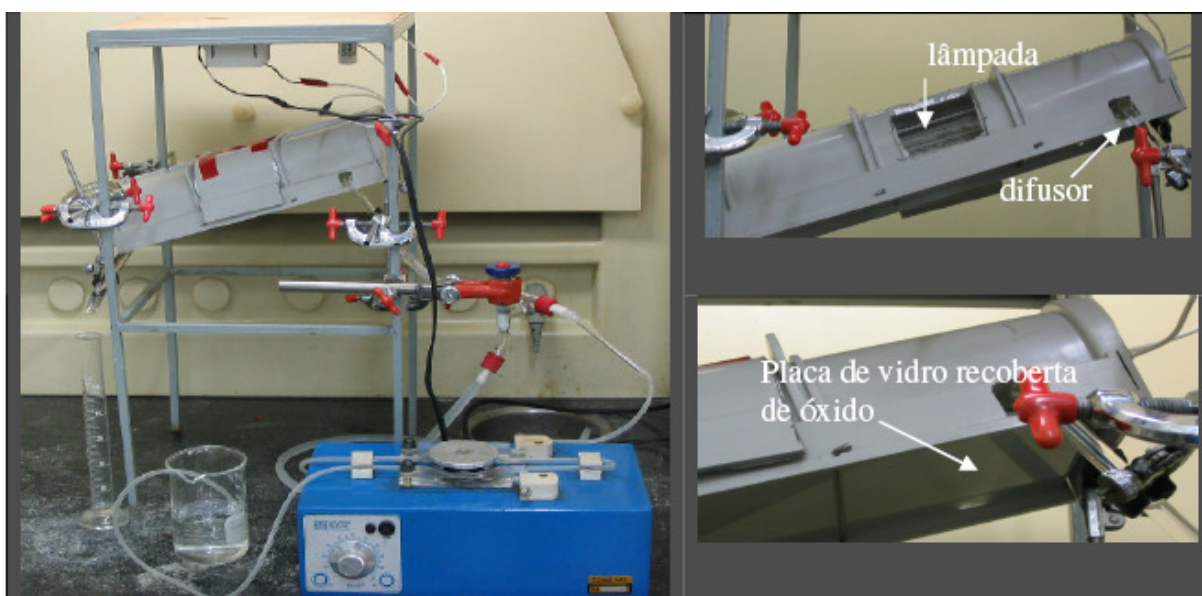


FIGURA 8. Foto do Reator Fotoquímico usado na degradação do 2-clorofenol.

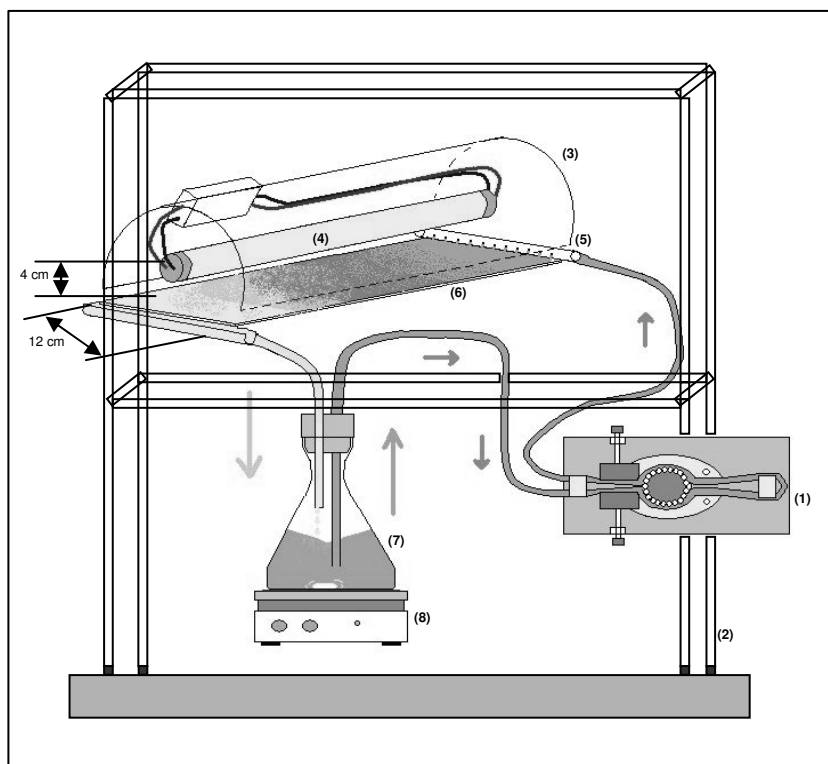


Figura 9. Esquema do reator fotoquímico.

O sistema é composto por:

- Uma bomba peristáltica (1),
- Um suporte metálico (2),
- Uma calha de PVC com a parte interna revestida com folha de alumínio para aumentar a incidência de radiação na placa (3),
- Uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (Philips, TUV 11W 4P SE UNP, 254 nm; UV-C; germicida) (4),
- Um difusor de vidro feito a partir de um tubo de vidro de aproximadamente 1 cm de diâmetro com o comprimento igual a placa de sílica. (5),
- Placa de vidro jateada (6),
- Kitassato com a solução aquosa de 2-clorofenol (7),
- Agitador magnético (8),

Foram feitos quatro orifícios igualmente espaçados e em linha reta no difusor para permitir a distribuição da solução de 2-clorofenol sobre a placa de vidro formando um filme fino. Foi feita também uma abertura na calha plástica para que pudéssemos visualizar o interior do reator e controlar a formação do filme sobre a placa de sílica. A parte inferior da calha de PVC foi adaptada para suportar a placa de vidro recoberta de óxido metálico de modo a receber a água contaminada distribuída pelo difusor. O reator (conjunto da calha de PVC, difusor e placa de vidro) foi montado em ângulo de aproximadamente 14° para permitir o escoamento do líquido contaminado. Foi usada uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, que emite radiação de 254 nm (UV-C) para ação germicida e foi mantida uma distância de 4 cm entre a lâmpada de UV e a placa de vidro .

Para o estudo da degradação do 2-clorofenol foram preparadas placas de vidro comum jateadas e recobertas de uma película de óxido metálico. As placas foram utilizadas no reator fotoquímico.

Os óxidos metálicos semicondutores foram imobilizados em placas de vidro comum jateadas com as dimensões de 12,0 x 30,5 cm. Inicialmente as placas de vidro foram lavadas com pequenos volumes de hexano, acetona, solução aquosa de lauril sulfato de sódio, água destilada, ácido nítrico, solução aquosa de lauril sulfato de sódio e água destilada, respectivamente e nesta ordem. A lavagem garante a ausência de impurezas que diminuiriam a adesão do óxido metálico no processo de deposição. As placas de vidro limpas foram então aquecidas por, no mínimo 3 horas em estufa e aproximadamente 190 °C.

O óxido de ferro III foi gerado por meio da técnica denominada spray-pyrolysis partir de solução etanólica de cloreto férrico ($1,48 \cdot 10^{-3}$ M), pulverizando-se diretamente sobre a placa aquecida (~190 °C). A placa com o óxido depositado permaneceu na estufa por um período posterior de pelo menos 19 horas a 190 °C.

A placa de dióxido de titânio foi preparada segundo o método descrito por Ferreira & Daniel (2004), jateando-se uma suspensão aquosa de TiO_2 a 10% em massa (pH=3), HCl, sobre a placa aquecida com o auxílio de uma pistola térmica. A placa também foi mantida em estufa a 190 °C por cerca de 10 horas.



Figura 10. Placa de TiO_2



Figura 11. Placa de Sílica sem recobrimento

3.2 Métodos

O fotorreator anteriormente descrito foi projetado para trabalhar com circulação contínua da amostra. Os experimentos de fotodegradação foram realizados à temperatura ambiente e o tempo final do experimento proposto no presente trabalho foi de 180 minutos. Inicialmente, por meio da bomba peristáltica, deixou-se circular, durante 5 minutos, somente água destilada no reator para assegurar a formação do filme sobre a placa de vidro. Verificou-se a ausência de bolhas nas tubulações e possíveis vazamentos. A vazão foi ajustada em aproximadamente 20 mL/min.

3.2.1 DETERMINAÇÃO EM CROMATOGRAFIA GASOSA

A determinação da concentração de 2-clorofenol foi efetuada em um Cromatógrafo a Gás, Varian, modelo 3800, equipado com Detector por Ionização de Chama (FID), nas seguintes condições:

Temperatura do Injetor:	250 °C
Temperatura do detector:	280 °C
Temperatura da coluna:	40 °C (2 min.) 5 °C/min. até 80 °C 20 °C/min. até 120 °C
Fluxo do gás de arraste:	He 1 mL/min
Injetor splitless:	inicial – off 0,75 min. – 1:50
Coluna :	Capilar DB-1
Fase Estacionária:	100% dimetilpolisiloxano
Volume de Injeção:	2 µL

3.2.1.1 Procedimento para Fotodegradação – CG

Para degradação preparou-se uma solução estoque de 2-clorofenol 100 mg/L e uma outra solução contendo 6,0 mL/L de H_2O_2 32%. Foram adicionados em um kitassato, 500 mL da solução de 2-clorofenol (100 mg/L), ajustando o pH com ácido fosfórico (pH=2) ou com hidróxido amônio (pH=9) dependendo do teste que se desejava efetuar e 500 mL da solução de H_2O_2 com agitação durante 2 minutos. Foi retirada a primeira alíquota ($t=0$), adaptada a rolha e a mangueira ao kitassato. Foi anotada a temperatura inicial. (T_0), ligada à agitação, a exaustão da capela, a lâmpada de UV e anotado o tempo inicial. A mistura assim obtida foi recirculada no sistema durante 3 horas. Foram retiradas as demais alíquotas da solução que alimenta o reator durante os tempos; ($t=1\text{h}$); ($t=2\text{h}$); ($t=3\text{h}$), sendo realizadas as extrações em fase sólida (SPE) através de cartuchos e posteriormente o contaminante foi analisado por Cromatografia Gasosa.

3.2.1.2 Método de Extração em Fase Sólida (SPE) em cartuchos

A análise por Cromatografia Gasosa depende de um método adequado de preparo da amostra, já que injeções diretas do 2-clorofenol aquoso não produziram resultados reprodutivos devido a presença da água na amostra. O problema foi resolvido pelo uso da extração em fase sólida (SPE), em que os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, após passarem por um cartucho (figura 12).

O método (SPE) foi desenvolvido com cartuchos Oasis® contendo um sorvente hidrofilico-lipofílico (HLB), que é um copolímero macroporoso feito de dois monômeros, o lipofílico divinilbenzeno, e o hidrofílico N-vinilpirrolidona. O sorvente Oasis® HLB (figura 13), possui excelentes propriedades para cromatografia fase-reversa, uma área de superfície 2-3 vezes maior se comparada à fase C18 (Octadecil Silano), o que resulta num menor uso de sorvente (30 mg de Oasis® HLB equivale à capacidade de 100 mg C18). Este sorvente é aplicável para compostos ácidos, básicos ou neutros, polares ou apolares, fornecendo seletividade e sensibilidade desejadas (Waters, 2002).

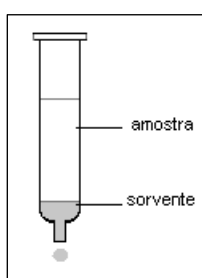


FIGURA 12. Cartucho Oasis® HLB

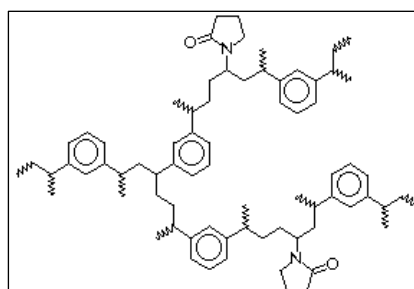


FIGURA 13. Sorvente Oasis® HLB

O procedimento para a extração de 2-clorofenol da solução aquosa é ilustrado na figura 14.

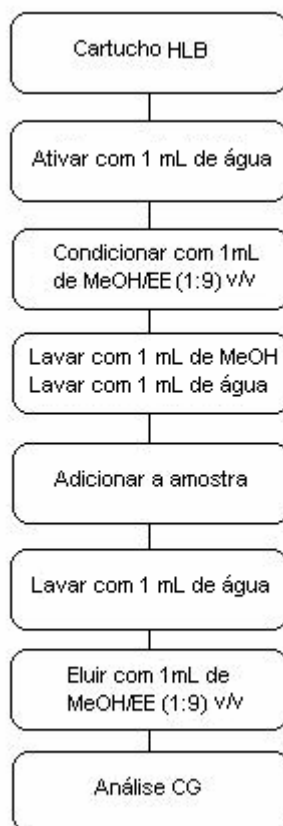


FIGURA 14. Etapas para a extração de 2-clorofenol em água por SPE (MeOH: metanol, EE: éter etílico)

Para cada extração foram retirados do reator, na entrada do kitassato, 10 mL da solução aquosa a ser analisada, que foi acidificada com 3 gotas de H_3PO_4 concentrado em um erlenmeyer, sob agitação. O cartucho foi ativado com 1 mL de H_2O destilada. Condicionou-se com 1 mL de MeOH/EE[#] (1:9). Lavou-se com 1 mL de metanol e 1 mL de H_2O destilada. Adicionaram-se 5 mL de amostra no cartucho (OBS: 5 x 1 mL). Lavou-se com 1 mL de H_2O destilada. Adaptou-se um balão de 1 mL sob o cartucho. Adicionou-se 1 mL de MeOH/EE (1:9). Eluiu-se dentro do balão. Após a agitação a amostra foi encaminhada para a análise cromatográfica. Antes da próxima extração², o cartucho foi recondicionado com 3 mL de MeOH/EE.

² Foram feitos testes em que foi comprovado que o cartucho pode ser recondicionado

[#] MeOH = metanol; EE = éter etílico

3.2.2 DETERMINAÇÃO EM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA – HPLC

A determinação da concentração de 2-clorofenol foi efetuada em um Cromatógrafo Líquido, Varian, modelo 9010, nas seguintes condições:

Fase Móvel:	50% metanol : 45% H ₂ O : 5% acetonitrila (eluição isocrática)
Fluxo	0,5mL/min
Coluna :	Chromspher C-18 (apolar), 4,6 x 250 mm Tamanho da partícula: 5 µm
Comprimento de onda do	
Detector UV:	270 nm
Volume de Injeção:	20 µL
Temperatura:	ambiente

3.2.2.1 Procedimento para Fotodegradação em Cromatografia Líquida

O procedimento utilizado é o mesmo que o descrito no item 3.2.1.1, neste caso foram retiradas as alíquotas da solução que alimenta o reator durante os tempos; (t=10'); (t=20'); (t=30'); (t=40'); (t=50'); (t=60'); (t=80'); (t=100'); (t=120'); (t=140'); (t=160'); (t=180'), sendo determinada a concentração de 2-clorofenol em HPLC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na degradação das soluções aquosas de 2-clorofenol efetuadas no reator fotocatalítico utilizando o método de cromatografia gasosa e extração com cartuchos em fase sólida.

4.1 Curva de Calibração – Método SPE/CG

Para a obtenção da curva de calibração do 2-clorofenol preparou-se uma solução estoque de 500 mg/L. Da solução de estoque, prepararam-se soluções de concentrações 75 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹, 25 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹ e 1 mg.L⁻¹. Essas soluções foram, após a extração (SPE), analisadas no CG. Os resultados foram utilizados para construir a curva de calibração (valores medidos em triplicata) usada nos demais experimentos.

Para a construção da curva de calibração (figura 15) foram correlacionadas as áreas dos picos com as massas de 2-clorofenol. A relação mostrou-se linear nas concentrações testadas.

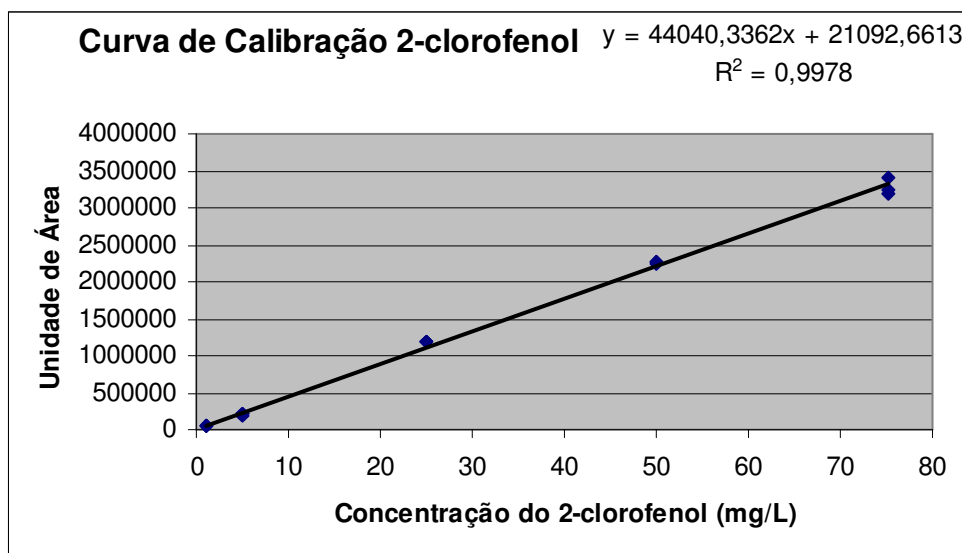


FIGURA 15. Curva de calibração do 2-clorofenol (CG).

4.1.1 MÉTODO CROMATOGRAFIA GASOSA COM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A tabela 2.18 apresenta os resultados dos ensaios efetuados na metodologia desenvolvida em cromatografia gasosa com posterior extração com cartuchos em fase sólida.

Tabela 2.18 – Porcentagem de remoção de 2-clorofenol – Método CG

Placa	Condições	% Degradação		
		1 h	2 h	3 h
Sem filme	UV/H ₂ O ₂ /pH2	86,9	94,6	98
	H ₂ O ₂ /pH2	36,2	46,8	58,9
	pH2	33,0	42,2	52,3
	UV/H ₂ O ₂ /pH9	34,6	52,0	64,6
	H ₂ O ₂ /pH9	19,5	33,6	37,4
	pH9	14,4	20,0	28,8
TiO ₂	UV/H ₂ O ₂ /pH9	56,3	67,5	79,1
Fe ₂ O ₃	UV/H ₂ O ₂ /pH9	29,5	48,6	60,4

UV = 254 nm

A figura 16 mostra a variação da degradação de 2-clorofenol em pH = 2 em placas de sílica. Os testes foram realizados com e sem irradiação ultravioleta, com e sem adição de H₂O₂. Os resultados demonstraram que ocorreu degradação em meio ácido somente com a circulação da solução em placas de sílica. Houve um aumento de 6,6 % na degradação quando foi utilizado o peróxido de hidrogênio em meio ácido. A melhor degradação foi de 98% após 3 horas de tratamento com radiação UV em presença de 6,0 mL/L de peróxido de hidrogênio. Analisando os resultados obtidos pela degradação sem a utilização de H₂O₂ observamos que ocorreu elevada degradação em pH = 2, o que pode ser interpretado como volatilização da solução de 2-clorofenol. Levando em consideração essa hipótese, efetuaram-se os demais testes em condições alcalinas. A placa impregnada com TiO₂ apresentou boa fotodegradação da solução de 2-clorofenol (79,1%) após 3 horas de tratamento com 6,0 mL/L de peróxido de hidrogênio. Podemos observar o poder de degradação do semiconductor TiO₂ capaz de formar maior quantidade de espécies radicalares oxidantes. A vazão do fluxo deve ser adequada, pois poderá comprometer a eficiência da remoção formando filmes não-uniformes no caso do reator proposto neste trabalho.

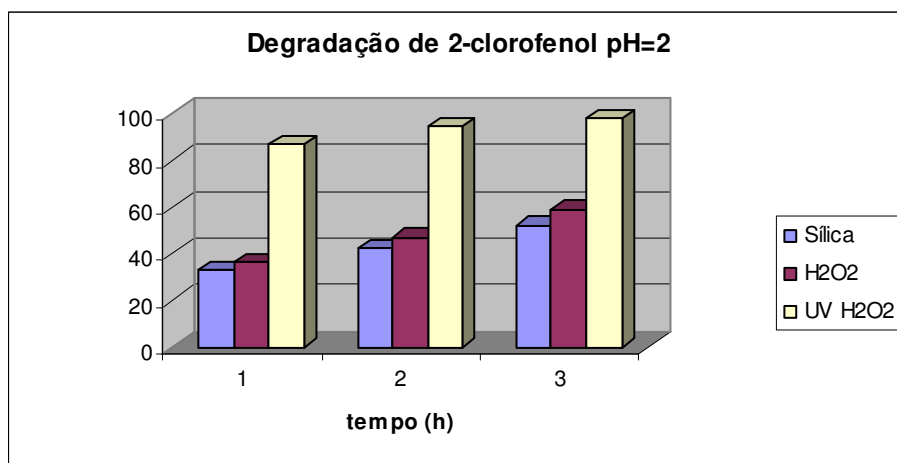


FIGURA 16. Gráfico da degradação do 2-clorofenol pH =2

A figura 17 mostra a variação da degradação de 2-clorofenol em pH = 9 em placas de sílica. Os testes foram realizados com e sem irradiação ultravioleta, com e sem adição de H₂O₂. Os resultados demonstraram que a degradação máxima foi de 64,6% após 3 horas de tratamento com radiação UV em presença de 6,0 mL/L de peróxido de hidrogênio.

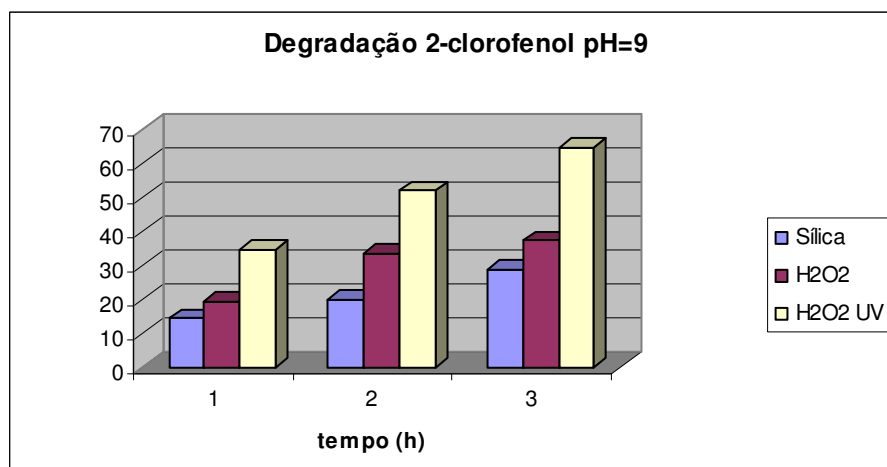


FIGURA 17. Gráfico da degradação do 2-clorofenol pH =9

A figura 18 mostra a degradação comparativa de 2-clorofenol em pH = 9 em placas de sílica, dióxido de titânio e óxido de ferro III. Os testes foram realizados com irradiação ultravioleta, e com adição de H₂O₂. Os resultados demonstraram que a placa de dióxido de titânio apresentou a melhor porcentagem de degradação (79,1%) após 3 horas de tratamento.

Comparando-se os diferentes tipos de placas, verificou-se que ocorreu menor porcentagem de degradação quando a placa contendo o filme de Fe_2O_3 foi utilizada, o que pode ser explicado pela má formação do filme líquido sobre essa placa, o que tem muita influência na fotodegradação, pois ocorreu uma incidência não-uniforme da irradiação UV.

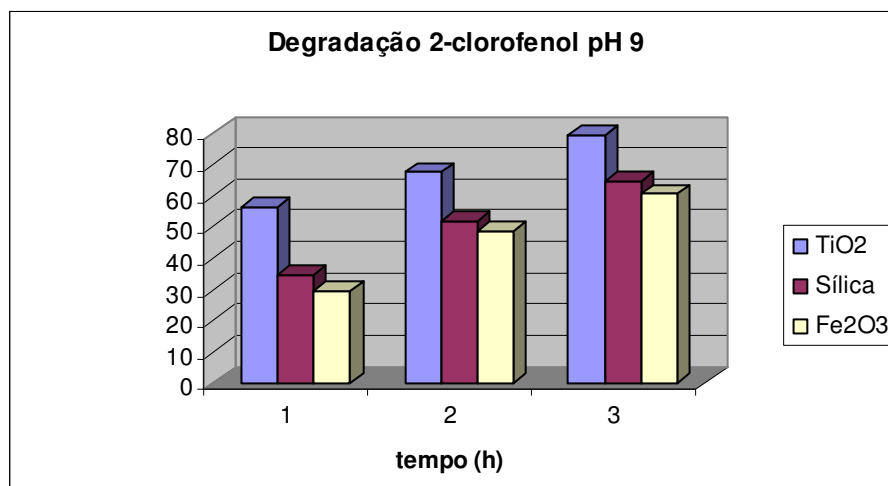


FIGURA 18. Comparação da degradação do 2-clorofenol em várias placas pH = 9

4.2 Curva de Calibração – Método HPLC

Devido ao longo tempo necessário para a análise das amostras por Cromatografia Gasosa usando o cartucho “Oásis” foi desenvolvida uma nova metodologia de análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Para a obtenção da curva de calibração do 2-clorofenol preparou-se uma solução de estoque 500 mg.L⁻¹. Da solução de estoque retiraram-se alíquotas e, por diluições prepararam-se soluções de concentrações 100 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹, 25 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹ e 1 mg.L⁻¹. Essas soluções foram analisadas no HPLC e construída a curva de calibração (valores medidos em triplicata) usada nos demais experimentos.

Para a construção da curva de calibração, figura 19, foram correlacionadas as áreas dos picos com as massas de 2-clorofenol. O método desenvolvido mostrou-se linear nessas concentrações.

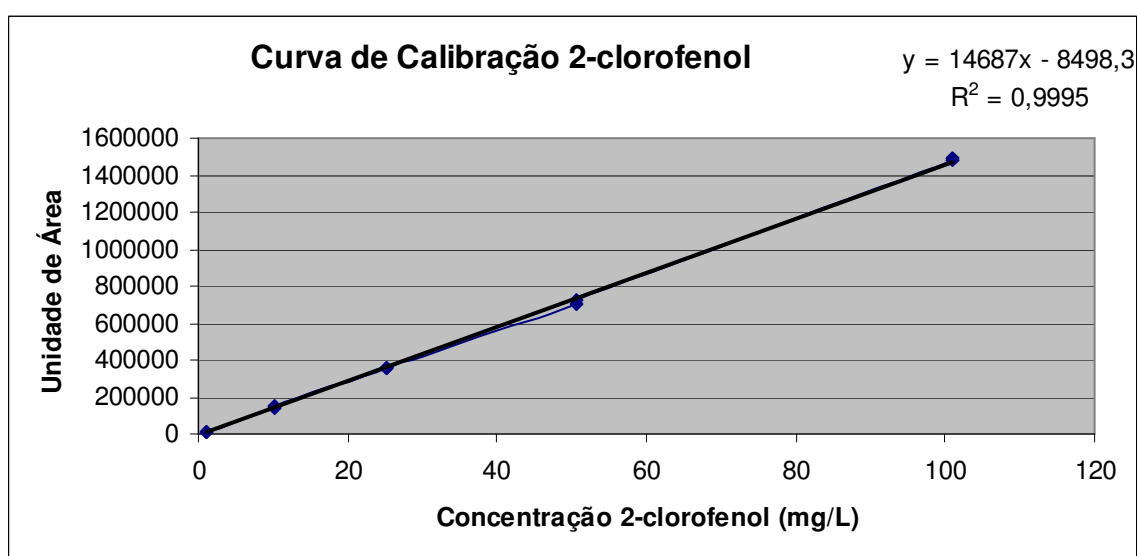


FIGURA 19. Curva de calibração do 2-clorofenol (HPLC).

4.2.1 INFLUÊNCIA DO pH NA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL

Avaliou-se a influência dos valores de (pH=2) e (pH=9) na fotodegradação das soluções aquosas de 2-clorofenol. Os resultados obtidos apresentados na tabela 2.19, demonstraram que em todas as placas testadas ocorreu maior degradação do 2-clorofenol em meio ácido. Segundo Teixeira & Jardim (2004), a influência da variação do pH num processo oxidativo avançado pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de valência e também, podem ocorrer mudanças nos subprodutos gerados. Outra explicação pode ser dada pela equação 18 (pág. 46), com o aumento da concentração de H^+ o equilíbrio se deslocaria no sentido da concentração de H_2O_2 , o que aumentaria a concentração de radicais hidroxilas em solução, aumentando a porcentagem de degradação do substrato.

A figura 20 apresenta a porcentagem eficiência de remoção de 2-clorofenol utilizando 6,0 mL/L de H_2O_2 para as placas de sílica em pH = 2 de 69,3% e em pH = 9 de 47,2% após 3 horas de tratamento. Esse comportamento foi verificado durante todo o experimento.

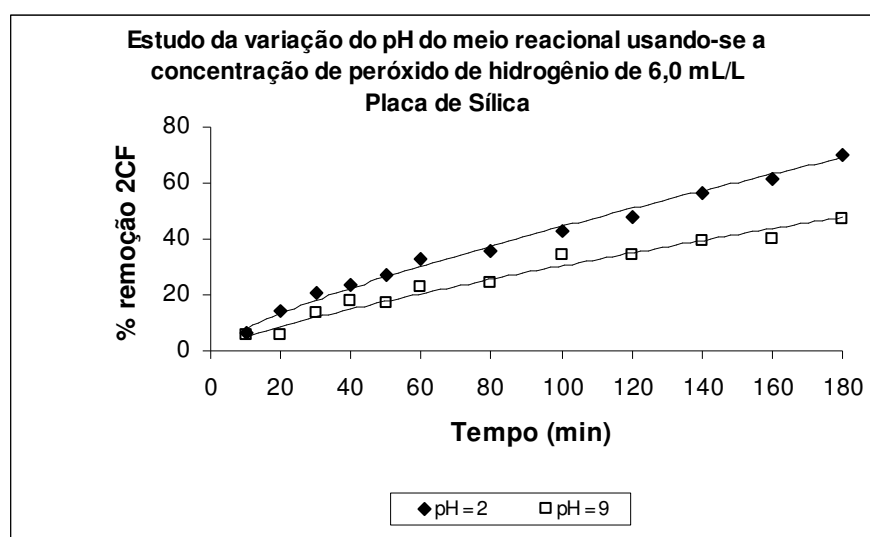


FIGURA 20. Estudo da variação do pH na placa de sílica

A figura 21 apresenta a porcentagem de remoção de 2-clorofenol com a utilização das placas com filme de dióxido de titânio nas mesmas condições acima e os resultados apresentaram melhor eficiência também em pH = 2 (82,7%) e em pH = 9, a porcentagem de degradação foi de 61,6%. Segundo Ferreira & Daniel (2004) o pH alcalino favorece a presença de íons (HCO_3^- e CO_3^{2-}) que podem ser adsorvidos pela superfície do TiO_2 e consumir radicais $\cdot\text{OH}$, prejudicando o processo de oxidação fotocatalítica.

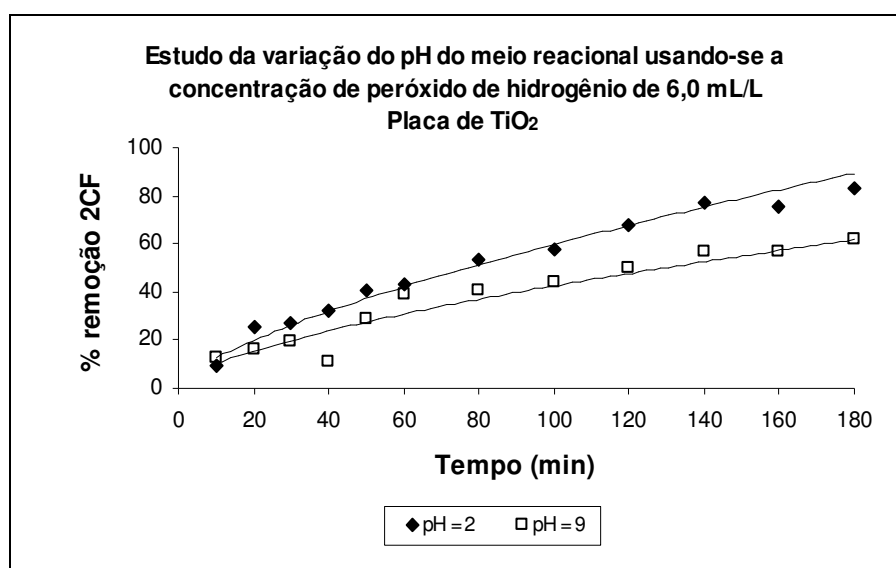


FIGURA 21. Estudo da variação do pH na placa de TiO_2

4.2.2 INFLUÊNCIA DO TIPO DE PLACA UTILIZADA NA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL

A tabela 2.19 apresenta os resultados obtidos com as placas de TiO_2 e de sílica e sua influência na degradação do 2-clorofenol. Comparando os resultados obtidos na placa de sílica com os obtidos na placa de dióxido de titânio podemos concluir que a oxidação foi visivelmente favorecida pela presença do TiO_2 (82,7%) comprovando sua boa eficiência para compostos organoclorados devido ao poder de oxidação do semicondutor quando suportado em placas de vidro.

Tabela 2.19 – Porcentagem de remoção de 2-clorofenol com 6,0 mL/L de H₂O₂ – Método HPLC

Condições UV/H ₂ O ₂ /pH2	Placa			
		1 h	2 h	3 h
UV/H ₂ O ₂ /pH9	TiO ₂	42,9	67,6	82,7
	Sílica	32,4	47,5	69,3
	TiO ₂	37,5	48,7	61,6
	Sílica	22,9	34,3	47,2

Uma explicação para a melhor degradação em presença de filmes de TiO₂ poderia ser ressaltada pelos processos de oxidação direta e indireta desse semiconductor. Segundo Freire (2000), o TiO₂ quando em presença de um composto orgânico pode agir através da oxidação direta, quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage diretamente com o substrato e também através do processo de oxidação indireto, quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor produzindo o radical hidroxila que irá acelerar a oxidação da matéria orgânica.

A figura 22 apresenta o estudo da variação do tipo de placa usando a concentração de peróxido de hidrogênio de 6,0 mL/L, em pH = 2. Após 180 minutos de tratamento observamos um aumento na degradação placa de TiO₂ de 13,4% em relação a placa de sílica.

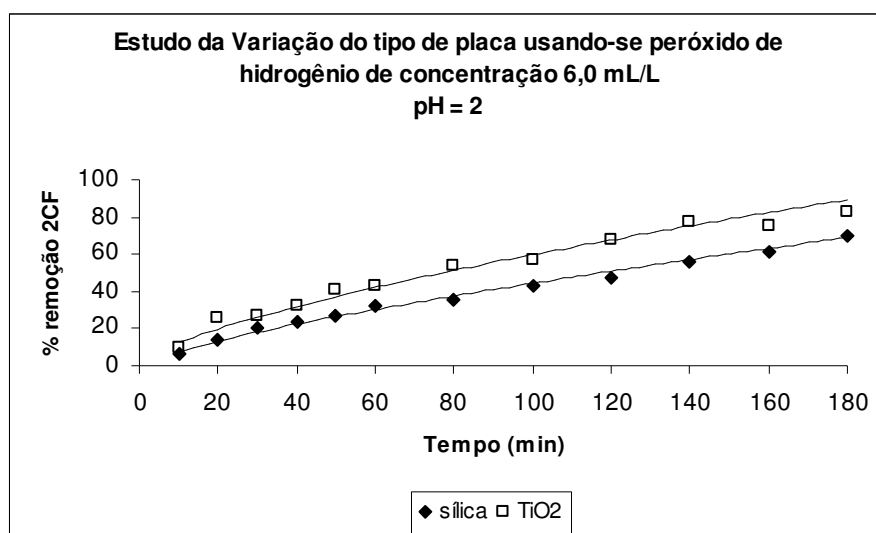


FIGURA 22. Estudo da variação das placas em função da % de remoção de 2CF em pH=2

A figura 23 apresenta o estudo da variação do tipo de placa usando a concentração de peróxido de hidrogênio de 6,0 mL/L, em pH = 9. Após 180 minutos de tratamento

observamos um aumento na degradação placa de TiO_2 de 14,4% em relação a placa de sílica.

Podemos observar que as diferenças de degradação nas duas placas se mantiveram proporcionais durante todo o experimento e que a diferença de degradação entre as duas placas foi praticamente igual.

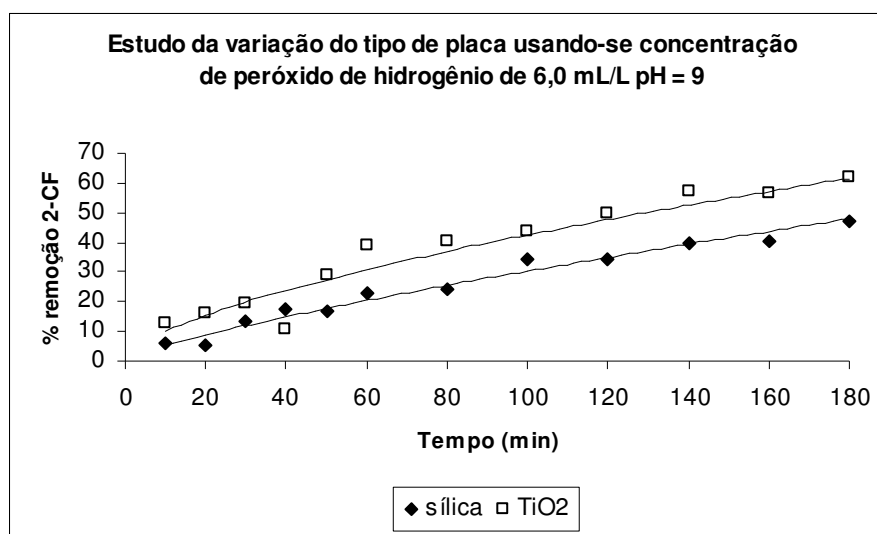


FIGURA 23. Estudo da variação das placas em função da % de remoção de 2CF em pH=9

4.2.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL

Avaliou-se a influência dos valores da concentração de peróxido de hidrogênio em pH=2 e em pH=9 usando placa de sílica impregnada com dióxido de titânio e placas de sílica não-impregnada na fotodegradação das soluções aquosas de 2-clorofenol, tabela 2.20.

A concentração de peróxido de hidrogênio tem grande importância no processo oxidativo avançado, pois está intimamente relacionada com a geração de radicais hidroxilas. Como mencionado anteriormente por Rehman (2006), o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas, equação 19, pág. 46.

De acordo com os resultados podemos analisar que a melhor concentração de H_2O_2 para a degradação em meio ácido é de 6 mL/L. Após 180 minutos de tratamento obtivemos 69,3% de degradação na placa de sílica e a placa de TiO_2 apresentou 82,7% de degradação no

mesmo pH. Analisando a tabela 2.20 verificamos que quando foi utilizada a concentração de 3,0 mL/L de H_2O_2 , a porcentagem de degradação foi praticamente igual. Podemos então sugerir um concentração de H_2O_2 ideal para as condições estudadas. Em meio alcalino só foi possível obter resultados com a placa de sílica (47,2%), pois o filme de dióxido de titânio foi removido em condições alcalinas. Podemos verificar que a variação de concentração de H_2O_2 de 0,5 a 6,0 mL/L em meio alcalino não apresentou diferenças significativas e que na concentração de H_2O_2 de 3,0 mL/L também se manteve a mesma porcentagem de degradação.

Tabela 2.20 – Porcentagem de remoção de 2-clorofenol em várias concentrações de H_2O_2 – Método HPLC

Placa	Condições	% Degradação		
	UV/ H_2O_2 /pH2	1 h	2 h	3 h
Sílica	0,5 mL/L	13,7	24,9	45,9
	1,0 mL/L	18,6	27,9	44,7
	3,0 mL/L	32,4	59,8	71,0
	6,0 mL/L	32,4	47,5	69,3
	UV/ H_2O_2 /pH9			
TiO ₂	0,5 mL/L	30,9	49,2	69,6
	1,0 mL/L	24,7	46,5	58,6
	3,0 mL/L	30,8	50,0	65,1
	6,0 mL/L	42,9	67,6	82,7
	UV/ H_2O_2 /pH9			
Sílica	0,5 mL/L	16,8	32,3	40,0
	1,0 mL/L	15,7	35,0	46,0
	3,0 mL/L	22,7	33,7	49,5
	6,0 mL/L	22,9	34,3	47,2

O efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do 2-clorofenol durante o tempo de tratamento pode ser observado nas figuras 24, 25 e 26.

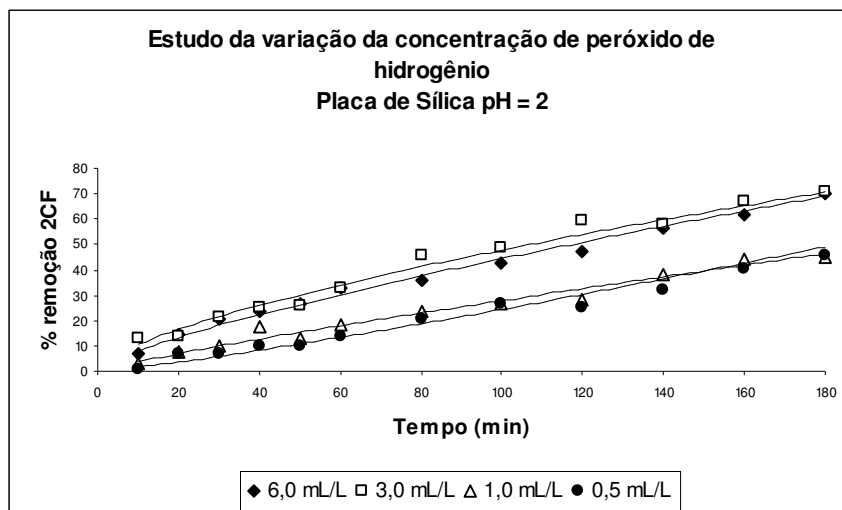


FIGURA 24. Estudo da variação da concentração de H_2O_2 em pH=2

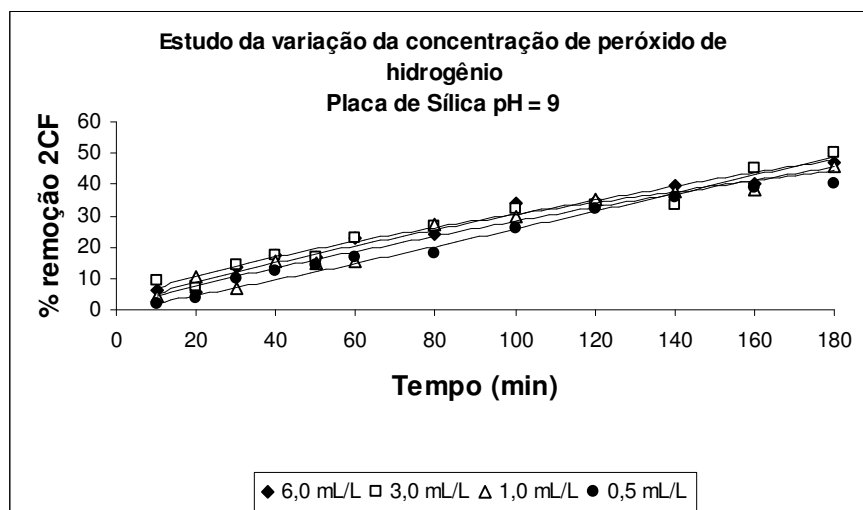


FIGURA 25. Estudo da variação da concentração de H_2O_2 em pH=9

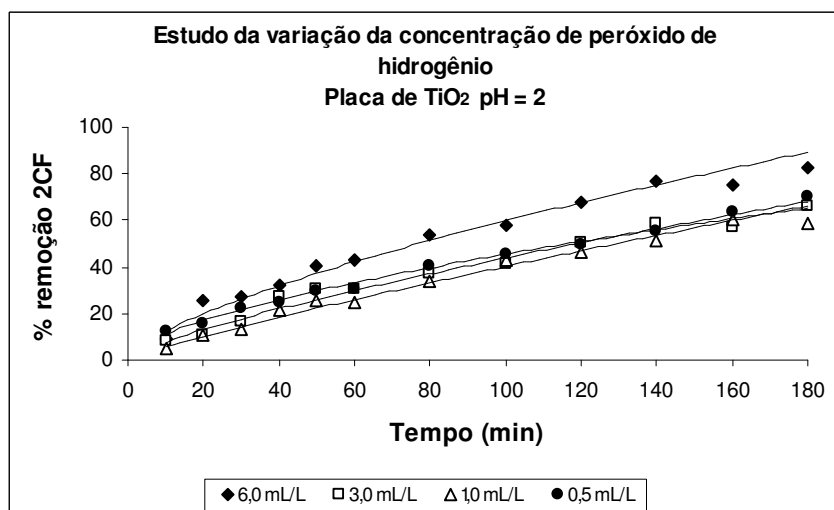


FIGURA 26. Estudo da variação da concentração de H_2O_2 em pH=2

4.2.4 TESTES DE DEGRADAÇÃO DO 2-CLOROFENOL EFETUADOS EM PLACAS CONTENDO FILMES DE ZnO, ZnO/Co E CdS

A tabela 2.21 apresenta os resultados obtidos em testes efetuados em placas contendo filmes de ZnO, ZnO/Co e CdS, em pH = 2 e em pH = 9, com 6,0 mL/L de H₂O₂.

Tabela 2.21 – Porcentagem de remoção de 2-clorofenol – Método HPLC – Placas de ZnO, ZnO/Co e CdS

Placa	Condições	% Degradação		
		1 h	2 h	3 h
ZnO	UV/H ₂ O ₂ /pH2	25,2	46,8	54,0
ZnO/Co		22,9	42,4	62,4
CdS		44,8	42,8	57,7
ZnO	UV/H ₂ O ₂ /pH9	12,2	24,6	34,3
ZnO/Co		16,3	29,0	41,9
CdS		13,0	21,7	36,2

Os resultados apresentados na tabela 2.21 mostram a influência do tipo de catalisador empregado na degradação do 2-clorofenol. Pôde-se observar a falta de uniformidade no líquido na superfície das placas de ZnO/Co, CdS, ZnO, resultados semelhantes ocorreram na placa de Fe₂O₃, o que pode ser devido à granulação dos sólidos no processo de deposição do filme de óxido durante o preparo da placa, o que não assegura uma perfeita fotodegradação, por esse motivo não prosseguimos os ensaios nestas placas.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse estudo confirmam que é possível degradar o 2-clorofenol através de processos oxidativos avançados utilizando o dióxido de titânio como semicondutor.

Os resultados demonstraram melhor eficiência de remoção de 2-clorofenol no meio ácido utilizando 6,0 mL/L de H_2O_2 para as placas de sílica não-impregnadas e placas de sílica impregnadas de dióxido de titânio.

Os testes realizados no reator fotocatalítico usando placas de sílica contendo filmes impregnados de semicondutor TiO_2 apresentaram 82,7 % de remoção do 2-clorofenol em meio ácido com concentração de peróxido de hidrogênio de 6,0 mL/L após 3 horas de tratamento, comparando-se com 71 e 69,3% de remoção em placas de sílica não-impregnadas no mesmo pH com concentração de peróxido de hidrogênio de 3,0 mL/L e 6,0 mL/L, respectivamente, o que confirma o poder de oxidação do semicondutor em presença de luz ultravioleta, comprovando sua boa eficiência para organoclorados..

É importante observar o pH do sistema a ser tratado e estabelecer uma concentração apropriada de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos demonstram que em todas as placas testadas ocorre maior degradação do 2-clorofenol em meio ácido.

De acordo com os resultados podemos analisar que a melhor concentração de H_2O_2 para a degradação em meio ácido é de 6 mL/L.

A utilização da placa de sílica com filme TiO_2 impregnado, sob irradiação ultravioleta é uma técnica adequada para o tratamento de efluentes aquosos contendo 2-clorofenol em sistemas contínuos.

REFERÊNCIAS

ABAD, E. et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/Polychlorinated dibenzofuran Releases into the Atmosphere from the Use of Secondary Fuels in Cement Kilns during Clinker Formation. **Journal of Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 18, p. 4734-4738, 2004.

ALLSOPP, M. et al. **Incineration and Human Health: State of Knowledge of the Impacts of Waste Incinerators on Human Health**. Greenpeace Research Laboratories, University of Exeter, UK. 2001.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na presença de Ozônio. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 818-824, 2004.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Dioxinas em leite humano no Brasil**. 2003. Disponível em: www.anvisa.gov.br/toxicologia/dioxina_leite.pdf. data de acesso: 06/06/2007.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com UV/H₂O₂. **Química Nova**, v. 29, n.1, p. 11-14, 2006.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L. Comparação da Eficiência do Processo de Ozonização e Ozonização Catalítica (Mn II e Cu II) na degradação do Fenol. **Química Nova**, v. 29, n.1, p. 24-27, 2006.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins**. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. 1998.

AUGUGLIARO, V. et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 7, n.4, p. 127-144, 2006.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Tradução de Maria A. L. Recio e Luiz C. M. Carrera. São Paulo: Bookman, 1999. 662p.

BANDALA, E. R. et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. **Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry**, v. 186, n.2-3, p. 357–363, 2007.

BAUMBACH, G. **Air quality control: Formation and Sources, Dispersion, characteristics and impact of air pollutants; measuring methods, techniques for reduction of emissions and regulations for air quality control.** Berlin: Springer-Verlag. 1996. 504p.

BEHNAJADY et. al. Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO_2 on glass plates. **Chemical Engineering Journal**. v. 127, n. 1-3, p. 167–176, 2007.

BELTRÁN et. al. A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 47, n. 2, p. 101–109, 2004.

BUCKLEY-GOLDER, D. et. al. **Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data: Summary Report.** European Commission DG Environment, AEA Technology plc, Oxfordshire. 1999.

[CBNS] Center for the Biology of Natural Systems, **Pulp & Paper Production – Chapter V.** Queens College, Cuny Flushing, New York, 1998.

[CCME] Canadian Council of Ministers of the Environment, **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Dioxins and Furans.** CCME, Winnipeg, 2002.

[CEIS] Center for Environmental Information Science, **Report on Tolerable Daily Intake (TDI) of Dioxin and Related Compounds (Japan)**, Tokyo, Japan, Jun. 1999.

[CEPA] Canadian Environmental Protection Act, **Priority Substances List Assessment Report nº 1: POLYCHLORINATED DIBENZODIOXINS AND POLYCHLORINATED DIBENZOFURANS.** Beauregard Printers Limited, Ottawa, Canada. 1990.

COLLINS, J. J. et al. Serum dioxin levels in former chlorophenol workers. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 16, p. 76-84, 2006a.

COLLINS, J. J. et al. Chlorinated Dioxin Serum Levels Among Workers with Trichlorophenol and Pentachlorophenol Exposures. **Organohalogen Compounds**, v. 68, p. 740-743, 2006b.

COSTNER, P. **Dioxin Elimination: a Global Imperative**, Greenpeace International, Keizersgracht, Amsterdam, The Netherlands, Mar. 2000.

DUESTERBERG, C. K. et al. pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 42, n. 22, p. 8522-8527, 2008.

ENVIRONMENT AUSTRALIA, **Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes**, consultancy report prepared by Environmental and Safety for Environmental Australia, Commonwealth Department of the Environment and Heritage, Canberra, 1999.

ENVIRONMENT CANADA's [NPRI]. **Guide for Reporting to the National Pollutant Release Inventory**, 2003, disponível em: http://www.ec.gc.ca/pdb/npri/2003Guidance/Guide2003/Guide2003_p4_e.cfm data de acesso: 23/01/06.

ESSAM, T. et. al. Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. **Water Research**, v.41, n. 8, p.1697–1704, 2007.

ESSAM, T. et. al. Sequential photochemical–biological degradation of chlorophenols. **Chemosphere**, v. 66, n. 11, p. 2201- 2209, 2007.

FARROUKHI, M. et. al. Characteristics of Fenton's Oxidation of 2, 4, 6 Trichlorophenol. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v.1, n.1, p.13-19, 2004.

FAUVARQUE, J. The chlorine industry. **Pure & Applied Chemistry**, v. 68, n. 9, p. 1713-1720, Great Britain, IUPAC, 1996.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário, **Rev. Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FREIRE, R. S. et. al. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais contendo Espécies Organocloradas, **Química Nova**, v. 23, n.4, p. 504-511, 2000.

GULLETT, B. K. et. al. PCDD/F EMISSIONS FROM UNCONTROLLED, DOMESTIC WASTE BURNING. Presented at Dioxin '00, 20th International Symposium on Halogenated and Environmental Organic Pollutants & POPs, Ago. 13-17, Monterey, CA. Revisão de **Organohalogen Compounds**, v. 46, p.193-196, 2000.

HOCHSTEIN, J. R. et al. Effects of Dietary Exposure to 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin en Adult Female Mink (*Mustela vison*). **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** v.35, p. 348-353, Springer-Verlag, New York Inc. 1998.

[HSDB] Hazardous Substances Data Bank, **2,3,7,8-TETRACHLORODIBENZO-P-DIOXIN**. disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> data de acesso: 25/10/2006.

[HSDB] Hazardous Substances Data Bank, **2-CHLOROPHENOL**. disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> data de acesso: 04/06/2007.

[IARC] International Agency for Research on Cancer, **Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans. V..69 Summary of Data Reported and Evaluation**. WHO, 1997.

[IPCS] International Programme on Chemical Safety, and the Commission of the European Communities. **O-CHLOROPHENOL**. IPCS, CEC 2001. disponível em: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0849.htm> data de acesso: 04/06/07.

[IPCS] International Programme on Chemical Safety, **CHLOROPHENOLS OTHER THAN PENTACHLOROPHENOL**. EHC 93. Geneva, WHO, 1989a.

[IPCS] International Programme on Chemical Safety, **Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans**. EHC 88. Geneva, WHO, 1989b.

KATAMI, T. et al. Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Polyvinyl Chloride during Combustion in an Incinerator. **Journal of Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1320-1324. 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P., Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis, **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78-82. 2002.

LAREBEKE, N. van, et. al. The Belgian PCB and Dioxin Incident of January-June 1999: Exposure Data and Potential Impact on Health. **Environmental Health Perspective**, v. 109, n. 3, p. 265-273. Mar. 2001.

LEGRINI, O. et. al. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Review**, v.93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LEMIEUX, P. M. et al. Emissions of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from the Open Burning of Household Waste in Barrels. **Journal of Environmental Science & Technology**, ASAP Article, Jan. 2000.

LIANG. J. et al. Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 2, p. 201-207, 2007.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. 3. ed. São Paulo: Hemus, 2004. 265p.

LOFRANO, G. et. al. Fenton's oxidation of various-based tanning materials. **Desalination**, v.211, n. 1-3, p. 10-21, 2007.

LUSCOMBE, D. **Dioxinas e Furanos: Formação** – Greenpeace Brasil, 1999. disponível em www.greenpeace.org.br, data de acesso: 06/08/05.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S., Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n.1, p. 198-205, 2007.

MOMANI, F. A. et. al. A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol, **Journal of Hazardous Materials**, v. 107, n. 3, p.123–129, 2004.

MUNTER, R., Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

[NETCEN] National Environment Technology Centre, **A Review of the Current Source Inventories for Dioxin and Dioxin-like PCBs for Air, Soil, & Water with view to updating Emission Factors/Estimates and Inclusion of New Sources'**. Netcen/ED48412/R1. AEA Technology Environment. United Kingdom. Apr. 2006.

[NHMRC] National Health & Medical Research Council, **Dioxins: Recommendation for a Tolerable Monthly Intake for Australians**, Canberra, Commonwealth of Australia, 2002.

NI et. al. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions, **Water Science & Technology**, v. 47, n. 1, p. 77–82, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F., A fotocatalise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P. et. al., Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton, **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

OLSON, J. R. et al. Toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in the Golden Syrian hamster, **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, v. 55, p. 67-78, Aug. 1980.

PERA-TITUS, M. et. al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

PEREIRA, M. S. Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB): Main Sources, Environmental, Behaviour and Risk to Man and Biota, **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 934-943, 2004.

QUICI, N. et. al. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 3-4, p. 117–124, 2007.

REHMAN, M. S. U. et al. Application of H₂O₂, UV & UV/H₂O₂ Systems for the Post Treatment of Biotreated Industrial Wastewater. **Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.** v.5, n. 6, p.1575-1582, disponível em: <http://ejeafche.uvigo.es/>, data de acesso: 06/06/08.

SANTI, A. M. M., SEVA F^o. A. O., **Resíduos Renováveis e perigosos como combustíveis industriais. Estudo sobre a difícil sustentação ambiental da fabricação de cimento no Brasil, anos 1990**. VIII CBE – Congresso Brasileiro de Energia, R.J. Dez. 1999.

SARITHA, P. et al. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 609-614, 2007.

SCHWETZ, B. A. et al. Toxicology of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins, **Environmental Health Perspective**, v. 5, p. 87-99. Sep. 1973.

STRUTT, M. **PVC What's wrong. The Science behind a phase-out of polyvinyl chloride plastics**. Greenpeace, Canonbury Villas, London UK, Oct. 1996.

SUN, J. H. et. al. A kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 148, n. 1-2, p.172–177, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático**. v. 3. Instituto de Química, UNICAMP. Campinas, 2004.

THORNTON, J. **Dioxin from Cradle to Grave**. Greenpeace International, Apr. 1997.

TROVÓ, A. G. et. al. Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, n. 3, p.1577–1582, 2006.

TYSKLIND, M. et al. Chlorophenol sites in Sweden – A major dioxin reservoir with complex contamination pattern. **Organohalogen Compounds**, v. 68. p. 895-898. 2006.

[UNEP] United Nations Environment Programme, **Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases**. UNEP Chemicals. Geneva. Ed. 2.1 Switzerland, 2005.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency, **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Office of Water. EPA 815-R-99-014. Apr. 1999.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency, **Ambient Water Quality Criteria for 2-chlorophenol**. Report. Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division, Washington DC 20460. EPA-440/5-80-034. Oct. 1980.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency, **Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans**. Report. Office of Quality Planning And Standards Office of Air And Radiation, Research Triangle Park, North Carolina. EPA-454/R-97-003. May. 1997a.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency, **The Pulp and Paper Industry, the Pulping Process, and Pollutant Releases to the Environment**. EPA-821-F-97-011, Nov. 1997b.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency, **Pulp and Paper NESHAP: A Plain English Description**. Report. Office of Air Quality Planning And Standards, Research Triangle Park, North Carolina. EPA-456/R-98-008. Nov. 1998.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency, **Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds**. 2003.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency, **An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States for the Years 1987, 1995, and 2000** National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, EPA/600/P-03/002F. Nov. 2006.

VAN den BERG, M. et. al. The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. **Toxicological Sciences**, v. 93, p. 223-241, Oct. 2006.

WANG, R. et. al. Dechlorination of chlorophenols found in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 8, p. 897–906, 2005.

WATERS CORPORATION. **Environmental & Agrochemical Applications Notebook**, Massachusetts, EUA, 2002.

WHO/ECEH/IPCS. **Assessment of health risk of dioxins: re-evaluation of daily Tolerable Daily Intake (TDI) Executive Summary**. Geneva, WHO, 1998.

WU, Z. L. et al. Degradation of Phenol under Combined Irradiation of Microwaves and Ultrasound. **Journal of Environmental Sciences**, v. 42, n. 21, p. 8083-8087, 2008.

YASUHARA, A. et al, Formation of Dioxins during the Combustion of Newspaper in the Presence of Sodium Chloride and Poly(vinyl chloride). **Journal of Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 7, p. 1373-1378, 2001.

YU, Y. et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 18, n. 6, p. 1043-1049, 2006.

ZALAZAR, C. S. et al. Comparison of H_2O_2 /UV and Heterogeneous Photocatalytic Processes for the Degradation of Dichloroacetic Acid in Water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 42, n. 16, p. 6198-6204, 2008.

ZAZO, J. A. et al. Evolution of Ecotoxicity upon Fenton's Oxidation of Phenol in Water. **Journal of Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 20, p. 7164-7170, 2007.

ZHOU, H., SMITH, D. W., Advanced technologies in water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 1, n. 4, p. 247–264, 2002.

GLOSSÁRIO

Congênere: se refere a cada composto dentro da mesma classe de substâncias. No caso existem 75 congêneres de PCDD e 135 congêneres de PCDF.

Homólogos: são compostos pertencentes à mesma classe de substâncias e que, neste caso, possuem o mesmo número de átomos de cloro.

Isômeros: são compostos diferentes que possuem a mesma fórmula molecular.