

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Avaliação do uso de processo Fenton e Foto-
Fenton para tratamento de Terra Fuller
contaminada com Óleo Mineral Isolante**

Eduardo de Oliveira Rodrigues

Itajubá, Março de 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Eduardo de Oliveira Rodrigues

**Avaliação do uso de processo Fenton e Foto-Fenton para
tratamento de Terra Fuller contaminada com Óleo Mineral
Isolante**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Materiais para Engenharia como
parte dos requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Ciências em Materiais para
Engenharia.**

Área de Concentração: Não-metals

Orientadora: Prof.^a: Dr.^a Milady Renata Apolinário da Silva

Co-orientador: Prof.: Dr. Flávio Soares Silva

Março de 2015

Itajubá - MG

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Eduardo de Oliveira Rodrigues

**Avaliação do uso de processo Fenton e Foto-Fenton para
tratamento de Terra Fuller contaminada com Óleo Mineral
Isolante**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 27 de Março de
2015, conferindo ao autor o título de **Mestre em Ciências em
Materiais para Engenharia.**

Banca Examinadora:

Prof^ª.: Dr^ª. Milady R. Apolinário da
Silva (Orientadora)

Prof.: Dr. Flavio Soares Silva
(Co-orientador)

Prof^ª.: Dr^ª. Amanda de Carvalho
Pereira Moraes

Prof^ª.: Dr^ª. Geise Ribeiro

Prof^ª.: Dr^ª. Márcia Matiko Kondo

**Itajubá
2015**

AGRADECIMENTOS

À Deus que esteve em todos os momentos me dando força e sabedoria, e me guardando e protegendo nas viagens pela MG-290 e BR-459 até Itajubá-MG.

Aos meus pais João Pedro e Benedita que nunca mediram esforços para que eu pudesse estudar.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais e a Universidade Federal de Itajubá pela oportunidade concedida e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

À minha orientadora professora Dra. Milady R. Ap. da Silva pela dedicação, apoio, amizade, confiança, e por todos os conhecimentos transmitidos.

Ao meu co-orientador professor Dr. Flavio Soares Silva pelo apoio, amizade, colaboração e conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dr. Rossano Gimenes pelo apoio, colaboração e conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos João Vitor, Raphael Felca, Marcos e a colega de pós-graduação Lidiane pela ajuda nas análises.

Aos colegas de trabalho do IFSULDEMINAS, Alordo, Ana Paula, Eustachio, Maria, Silvana e Wilson, pela ajuda sempre que possível.

Especialmente a minha esposa Larissa que esteve todo tempo ao meu lado, sempre me apoiando e me dando força, e tendo toda paciência possível, te amo de todo coração.

E as minhas filhas Beatriz e Amanda que são a razão do meu viver.

Resumo

O Óleo Mineral Isolante (OMI) é o principal isolante termo-elétrico empregado em transformadores de alta tensão. Este óleo é utilizado por longos períodos de tempo e quando suas propriedades são comprometidas este é regenerado, utilizando para isto um argilo-mineral adsorvente chamado terra *Fuller*. Dentre os compostos de degradação, encontram-se as bifenilas policloradas que são altamente carcinogênicas. Desta forma, após a terra *Fuller* estar saturada pelo óleo, deve ser substituída passando a ser em termos ambientais um poluente. O presente trabalho utilizou os processos Fenton e foto-Fenton para tratamento de terra *Fuller* contaminada com OMI. Nestes processos, a reação entre íons ferro e H_2O_2 gera radicais hidroxilas (agente altamente oxidante) os quais são responsáveis pela degradação dos compostos. Para avaliação da eficácia do processo utilizou-se a técnica de demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas e carbono total, cromatografia à gás (CG-MS). As técnicas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise de Área Superficial (BET), Difração de Raios-X (DRX) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para avaliar a estrutura da terra *Fuller* pós tratamento. A terra *Fuller* contaminada apresentou $297,0 \text{ g Kg}^{-1}$ de DQO, 34% m/m de OMI, 35% m/m de carbono total e 64 mg de PCB por Kg de terra *Fuller*. Utilizando-se a técnica de planejamento experimental fatorial com 2 níveis e 4 variáveis, utilizando concentração de H_2O_2 ($1,47 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,07 \text{ mol L}^{-1}$), Fe^{2+} ($1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e $40,0 \text{ mmol L}^{-1}$), pH (2,5 e 4,0), com radiação $UV_{\lambda_{max}}=254 \text{ nm}$ e sem radiação foram realizados os ensaios de degradação. O tempo de reação foi de 24 horas e todos os experimentos foram feitos em triplicata. O experimento cujas concentrações foram H_2O_2 ($1,47 \text{ mol L}^{-1}$), Fe^{2+} ($1,7 \text{ mmol L}^{-1}$), pH (4,0), com radiação $UV_{\lambda_{max}}=254 \text{ nm}$ foi o mais eficaz com remoção de 60% da DQO, 20 % de Óleo e graxa e 21% de Carbono Total. Determinou-se 64 mg de PCB por Kg de terra *Fuller* contaminada, e pela legislação do estado de São Paulo (Lei nº 12.288), referente a resíduos contendo PCB, deve-se considerar esse resíduo como Resíduo Perigoso classe I e descartá-lo em aterro apropriado., Após o tratamento foto-Fenton nas condições citadas houve uma redução de 90% de PCB, resultando em 6,6 mg de PCB por Kg terra *Fuller* contaminada e pela mesma legislação essa terra *Fuller* tratada poderá ser destinada a aterros comuns. Os espectros vibracionais no Infravermelho, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura confirmaram que não houve mudança na estrutura física da terra *Fuller* indicando que a recuperação e a regeneração é possível, também a análise de BET mostrou um aumento de 3,25 vezes da área superficial em relação à terra *Fuller* contaminada. Estes resultados indicam que o processo foto-Fenton se mostrou eficaz no tratamento de terra *Fuller* contaminada com OMI.

Palavras Chaves: terra *Fuller*, Processo foto-Fenton, Óleo Mineral Isolante, PCB

Abstract

The Insulating Mineral Oil (IMO) is the main insulating thermo-electric employed in high voltage transformers. This oil is used for long periods of time until it loses the insulation capacity. When this fact occurs, it is necessary to regenerate the oil. The common way to regenerate the oil is using an adsorbent called *Fuller* clay (mineral clay). The polychlorinated biphenyls (PCB) is one of oil degradation compound. This compound is carcinogenic. The saturated *Fuller* clay should be replaced and it becomes an environmental pollutant. This study used the Fenton and photo-Fenton to treat *Fuller* clay contaminated with IMO. In these processes, the reaction between iron ions and H_2O_2 generates hydroxyl radicals (highly oxidant) which are responsible for the degradation of the compounds. The process efficiency in the regeneration of *Fuller* clay was evaluated by the determination of chemical oxygen demand (COD), oil and grease, total carbon and gas chromatography (GC-MS) to determine the PCB concentration. Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FT-IR), surface analysis (BET), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were employed to verify the structure of *Fuller* clay post treatment. The contaminated *Fuller* clay presented 297.0 g Kg^{-1} of COD, 34% w/w oil and grease, 35% w/w total carbon and 64 mg of PCBs per Kg of Fuller clay. A factorial design technique was employed with 2 levels and 4 variables: H_2O_2 concentration (1.47 mol L^{-1} and $2,07 \text{ mol L}^{-1}$), Fe^{2+} (1.7 mmol L^{-1} and 40.0 mmol L^{-1}), pH (2.5 and 4.0) with or without radiation ($UV_{\lambda_{max}} = 254 \text{ nm}$) to the degradation experiments. The reaction time was 24 hours. Control experiments were performed to evaluate the influence of each parameter of Fenton reaction and ensure the efficiency of photo-Fenton process. All the experiments were performed in triplicate. The experiment with H_2O_2 (1.47 mol L^{-1}), Fe^{2+} (1.7 mmol L^{-1}) concentrations, pH value 4.0 with $UV_{\lambda_{max}} = 254\text{nm}$ radiation was the most effective reaching 60 % of COD removal, 20.% of oil and grease removal, and 21% of Total Carbon removal. The contaminated fuller clay showed 64 mg of PCB per kg and São Paulo state legislation (Law N° 12.288- about PCB destination), considers this concentration as Class I (Hazardous waste) and it should be discharge in appropriated landfill. Applying the photo-Fenton treatment under above cited conditions, this waste can be discarded in a common landfill because of PCB reached 90% removal, resulting in 6.6 mg of PCB per kg of contaminated Fuller clay. The infrared spectra, X-ray diffraction and scanning electron microscopy confirmed that there was no change in the physical structure of the *Fuller* clay indicating that recovery and regeneration is possible. Also, the BET analysis showed an increase of 3.25 times the surface area in relation to contaminated *Fuller* clay. These results indicate that the photo-Fenton process is effective in the treatment of contaminated *Fuller* clay.

Keywords: *Fuller* clay, photo-Fenton Process, insulating mineral oil, PCB

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação Esquemática de um Transformador	19
Figura 2: Transformador de energia monofásico	20
Figura 3: Transformador de Energia Trifásico.....	20
Figura 4: Máquina de recuperação ou secagem do óleo mineral isolante	24
Figura 5: Unidade regeneradora de OMI em uso, em uma empresa elétrica.	25
Figura 6: Detalhe o filtro percolador contendo terra <i>Fuller</i>	26
Figura 7: Estrutura geral de um argilo-mineral	27
Figura 8: Estrutura molecular geral de PCB, onde $X+Y \leq 10$	31
Figura 9: Evolução do Número de Áreas Contaminadas Cadastradas do Estado de São Paulo .	36
Figura 10: Principais Grupos de Contaminantes Identificados do Estado de São Paulo	37
Figura 11: Estrutura molecular de uma Dioxina (PCDD) e de um Furano (PCDF)	48
Figura 12: Difração de raios X por um cristal e equação de Bragg	55
Figura 13: Frascos utilizados nos experimentos de processo Fenton.....	66
Figura 14: Frascos utilizados nos experimentos de processo Foto-Fenton	67
Figura 15: Microscopia Eletrônica de Varredura da terra <i>Fuller</i> , ampliada 4.000 vezes: terra <i>Fuller</i> Virgem (A), terra <i>Fuller</i> Contaminada (B)	69
Figura 16: Difratoograma de raio X da terra <i>Fuller</i> virgem.....	70
Figura 17: Difratoograma de raios X da terra <i>Fuller</i> virgem e contaminada.....	71
Figura 18: Espectro Infravermelho da terra <i>Fuller</i> Virgem	71
Figura 19: Espectro de infravermelho da terra <i>Fuller</i> contaminada.....	73
Figura 20: Gráfico de concentração dos padrões de PCB por áreas cromatográficas obtidas pelo GC/MS.	77
Figura 21: Cromatograma de CG da terra <i>Fuller</i> contaminada com OMI, diluída 250 vezes	79
Figura 22: Espectro de massa do produto da terra <i>Fuller</i> contaminada (Tr=18.221 min). Em destaque o produto PCB.....	81
Figura 23: Porcentagem de remoção de DQO, da terra <i>Fuller</i> contaminada com OMI sob diferentes condições de reação de Fenton na ausência de irradiação. DQO inicial de 297,0g Kg ⁻¹ de O ₂	85
Figura 24: Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) após 24 horas de reação na ausência de irradiação na degradação de terra <i>Fuller</i> contaminada com OMI. DQO inicial de 297 g Kg ⁻¹ de O ₂	86

Figura 25: Porcentagem de remoção de DQO, da terra <i>Fuller</i> contaminada sob diferentes condições de reação de foto-Fenton sob irradiação UV ($\lambda_{\max}=254$ nm). DQO inicial de 297,0 g Kg ⁻¹ de O ₂	88
Figura 26: Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) após 24 horas de reação foto-Fenton com irradiação UV $\lambda_{\max}=254$ nm.....	90
Figura 27: Gráfico de Pareto para eficácia de remoção de DQO da terra <i>Fuller</i> contaminada com OMI usando processo Fenton ou foto-Fenton, as letras A, B, C e D representam os fatores e interações, A = H ₂ O ₂ , B=Fe ²⁺ , C=pH ; D=radiação.....	92
Figura 28: Consumo de Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) pelo Tempo de experimento foto-Fenton para regeneração da terra <i>Fuller</i> contaminada com OMI. [H ₂ O ₂]= 1,47mol L ⁻¹ ; [Fe]= 1,7 mmol L ⁻¹ ; pH= 4,0 e radiação UV _{max} =254nm.....	93
Figura 29: Porcentagem de remoção de Óleos e Graxas, na terra <i>Fuller</i> contaminada após tratamento utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton na ausência de irradiação após 24 horas de reação. Valor inicial de óleos e graxas 340 g Kg ⁻¹	94
Figura 30: Porcentagem de remoção de Óleos & Graxas, da terra <i>Fuller</i> contaminada utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton sob Radiação UV $\lambda_{\max}=254$ nm, após 24 horas de reação. Valor inicial de óleo e graxa 340 g Kg ⁻¹	95
Figura 31: Porcentagem de remoção de Carbono Total da terra <i>Fuller</i> contaminada pós-tratamento utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton na ausência de irradiação, após 24 horas de reação. Concentração de carbono inicial 350 g Kg ⁻¹	97
Figura 32: Porcentagem de remoção de Carbono Total da terra <i>Fuller</i> pós tratamento foto-Fenton utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton sob radiação UV ($\lambda_{\max}=254$ nm) , após 24 horas de reação. Concentração de carbono inicial 350 g Kg ⁻¹	97
Figura 33: Microscopia Eletrônica de Varredura da terra <i>Fuller</i> , ampliada 4.000 vezes: terra <i>Fuller</i> Virgem (A), terra Fuller Contaminada (B), terra <i>Fuller</i> Tratada (C). [H ₂ O ₂]= 1,47mol L ⁻¹ ; [Fe]= 1,7 mmol L ⁻¹ ; pH= 4,0 e radiação UV _{max} =254 nm.....	99
Figura 34: Difratoograma de raio X comparativo entre a terra <i>Fuller</i> contaminada e a terra <i>Fuller</i> tratada com processo foto-Fenton. [H ₂ O ₂]= 1,47 mol L ⁻¹ ; [Fe]=1,7 mmol L ⁻¹ ; pH= 4,0 e radiação UV _{max} = 254 nm. Picos indexados são referentes as reflexões do quartzo. * reflexões da paligorskita.....	101
Figura 35: Espectro de Infravermelho da terra <i>Fuller</i> pós-processo Foto-Fenton. [H ₂ O ₂]= 1,47mol L ⁻¹ ; [Fe]=1,7 mmol L ⁻¹ ; pH= 4,0 e radiação UV _{max} = 254 nm.....	102

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição química de diferentes terras <i>Fullers</i> e atapulgitas	28
Tabela 2: Bandas de Infravermelho do espectro da terra <i>Fuller</i>	29
Tabela 3: Possíveis congêneres de PCB, número de isômeros, massa molecular e porcentagem de cloro.....	32
Tabela 4: Propriedades Físicas e Químicas de algumas formulações de Arocloros comerciais .	34
Tabela 5: Grupos de Contaminantes Identificados em Minas Gerais até 2013.....	38
Tabela 6: Condições utilizadas no desenvolvimento do método GC-MS para determinação de PCB	61
Tabela 7: Grupos utilizados no desenvolvimento do método GC-MS para determinação de PCB	61
Tabela 8: Valores das variáveis correspondentes aos níveis baixo (-1) e alto (+1) da Tabela 9.	62
Tabela 9: Planejamento experimental para aplicação de Fenton-Foto-Fenton cujas variáveis foram: Concentração de H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂], Concentração de Fe [Fe], pH e Radiação.	63
Tabela 10: Planejamento experimental de experimentos controles de Fenton-Foto-Fenton cujas variáveis foram: Concentração de H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂], Concentração de Fe [Fe], pH e Radiação.	65
Tabela 11: Comparativo dos espectros da terra <i>Fuller</i> Virgem e valores da literatura	72
Tabela 12:Comparativo dos espectros da terra <i>Fuller</i> contaminada e valores da literatura.....	73
Tabela 13: Determinação do valor de pH da terra <i>Fuller</i> virgem, Contaminada e após adição de reagentes.....	74
Tabela 14: Concentração dos padrões de PCB e áreas cromatográficas obtidas pelo GC/MS. ..	76
Tabela 15: Quantificação de PCB em terra <i>Fuller</i> Contaminada.....	78
Tabela 16: Tempo de retenção(T _r), principais fragmentos e provável substância determinada por GC/MS do solvente utilizado (Branco) para a extração e diluição feita para as amostras de terra <i>Fuller</i> contaminada e tratada.....	79
Tabela 17: Tempo de retenção, principais fragmentos e provável substância determinada por GC/MS da terra <i>Fuller</i> contaminada com óleo mineral isolante.....	80
Tabela 18: Valores de DQO para os experimentos controles, após 24 horas de reação.	82
Tabela 19: Determinação de DQO para terra <i>Fuller</i> contaminada com OMI pós experimentos Fenton na ausência de irradiação UV, após 24 horas de reação.....	84
Tabela 20: Determinação de DQO para terra <i>Fuller</i> contaminada com OMI pós experimentos foto-Fenton sob irradiação UV (λ_{\max} =254nm), após 24 horas de reação. DQO inicial de 297,0 mg Kg ⁻¹ de O ₂	87
Tabela 21: Comparativo dos espectros da terra <i>Fuller</i> tratada e valores da literatura	102

Tabela 22: Quantificação de PCB utilizando CG da terra <i>Fuller</i> Tratada	103
Tabela 23: Tempo de retenção, principais fragmentos e provável substância determinada por GC/MS da terra <i>Fuller</i> Tratada.	104
Tabela 24: Determinação de DQO da Fase Líquida Pós Fenton Sem Radiação, após 24 horas de reação.	122
Tabela 25: Determinação de DQO da Fase Líquida Sob Radiação UV ($\lambda_{\text{max}}=254\text{nm}$) após 24 horas de reação	123

Lista de Quadros

Quadro 1: Alguns nomes comerciais de PCB	33
Quadro 2: Resumo de aplicações de grande escala para a remediação de solos e sedimentos contaminados com PCB	46
Quadro 3: Processos oxidativos avançados mais estudados.	49
Quadro 4: Resultados de processo Fenton em diferentes tipos de solos	52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Objetivos.....	18
1.1.1. Objetivo Geral	18
1.1.2. Objetivo Específico	18
2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	19
2.1. TRANSFORMADORES DE ENERGIA ELÉTRICA	19
2.2. ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI)	21
2.3. TERRA <i>FULLER</i>	26
2.4. BIFENILAS POLICLORADAS (PCB)	31
2.4.1. Características e Histórico das Bifenilas Policloradas	31
2.4.2. Efeito Bio-toxicológicos.....	40
2.4.3. Legislação Brasileira	41
2.4.4. Técnicas de Remediação de Solos e Sedimentos Contaminados com PCB.....	44
2.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	49
2.5.1. Processos Fenton e Foto-Fenton.....	50
3. MATERIAS E MÉTODOS	53
3.1. Área Superficial Específica	53
3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.3. Difração de Raios X (DRX)	54
3.4. Espectrometria Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	56
3.5. Determinação do valor de pH.....	56
3.6. Determinação de Ferro	57
3.7. Determinação de Óleos e Graxas.....	57
3.8. Determinação de Carbono Total.....	58
3.9. Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	59

3.9.1. Determinação de DQO da Fase Líquida Pós Fenton.....	59
3.10. Determinação de Peróxido de Hidrogênio.....	59
3.11. Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa.....	59
3.12. Processo Fenton-Foto-Fenton.....	62
3.12.1. Planejamento Experimental.....	62
3.12.2. Experimentos de Degradação com Reagente de Fenton.....	66
3.12.3. Experimentos de Foto-Degradação com Reagente de Fenton.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1. Área Superficial Específica (BET).....	68
4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
4.3. Difração de Raios X (DRX).....	70
4.4- Espectrometria Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	71
4.5. Determinação de pH.....	74
4.6. Determinação de Ferro.....	75
4.7. Determinação de Óleos e Graxas.....	75
4.8. Determinação de Carbono Total.....	75
4.9. Determinação de Demanda Química de Oxigênio.....	76
4.10. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS).....	76
4.11. Aplicação do Processo Fenton e foto-Fenton.....	81
4.11.1. Determinação de Demanda Química de Oxigênio.....	81
4.11.1.1. Determinação de DQO da Fase Líquida Pós Fenton.....	90
4.11.1.2. Análise da influência das variáveis.....	91
4.11.1.3. Determinação da condição ótima para a eficácia do processo.....	92
4.11.2. Determinação de Óleos e Graxas.....	93
4.11.3. Determinação de Carbono Total.....	96
4.12. Caracterização da terra <i>Fuller</i> Tratada na melhor condição de eficácia.....	98

4.12.1. Área Superficial Específica (BET).....	98
4.12.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
4.12.3. Difração de Raios X (DRX)	99
4.12.4. Espectrometria Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	101
4.12.5. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa	103
5. CONCLUSÕES.....	106
5.1. Considerações Finais	106
5.2. Trabalhos Futuros	107
6. REFERÊNCIAS	108
ANEXO A	120
Laudo terra <i>Fuller</i> virgem como recebida (terra Fuller de origen de Ochlocknee, Georgia, U.S.A).....	120
ANEXO B	122

1.INTRODUÇÃO

O ambiente econômico mundial tem sido modificado nas últimas décadas, devido ao pensamento crítico de uma sociedade cada dia mais informada e preocupada com questões outrora sem importância ou mesmo relevante. Empresas que até a década de 60 se preocupavam fundamentalmente com a produtividade passaram a se preocupar com aspectos tais como, proteção e direito do consumidor, controle da poluição, segurança e qualidade de produtos e serviços (DONAIRE, 1999).

A qualidade do ar e da água têm sido discutida a muito tempo por setores da sociedade e governos mundiais, porém a preocupação com a poluição e contaminação do solo, se evidenciou a partir de meados da década de 70, com a constatação de que alguns produtos orgânicos produzidos pelo homem são de alto potencial tóxico, mutagênico, carcinogênico e bioacumulativo (PNUD, 2013).

Empresas com alto potencial de poluição e contaminação tais como as empresas exploradoras de petróleo, de fertilizantes e pesticidas, e as empresas do setor elétrico passaram a ser influenciadas por questões ecológicas e ambientais (GALDINO et.al, 2002).

A indústria elétrica brasileira começou suas atividades a partir dos primeiros anos do século XX quer para iluminação de vias públicas ou transporte público, quer para a iluminação de residências particulares, utilização em indústrias diversas ou serviços essenciais a urbanização em curso (OLIVEIRA, 2012).

A Universidade Federal de Itajubá está diretamente ligada ao desenvolvimento e crescimento do setor elétrico, já que em 1913 foi inaugurado o Instituto Eletrotécnico de Itajubá (IEI), iniciativa da criação da escola foi do advogado Theodomiro Carneiro Santiago, que dirigiu a escola até 1930, quando foi exilado na Europa por motivos políticos (UNIFEI, 2014) ofertando o primeiro curso de engenharia elétrica do Brasil, que até o início de 1960 tinha contribuído com cerca de 40% do total de engenheiros formados no país (UNIFEI, 2014).

Contudo a grande problemática das empresas do ramo elétrico é que elas utilizam óleo mineral isolante (OMI) que em geral estão contaminados com Bifenilas Policloradas (PCB) gerando grandes quantidades de resíduos. A legislação brasileira cada dia fica mais rígida em termos ambientais, de transporte, armazenamento, disposição final de resíduos, e também ao envio de relatórios das quantidades existentes e tratadas desse tipo de resíduos (Lei nº 12.288, 2006; Lei 12.305, 2010), e por isso as empresas buscam alternativas para redução e ou tratamento desses contaminantes.

O Comitê Brasileiro de Eletricidade (COBEI), no ano de 1982, estimou que entre os anos de 1945 e 1981 foram importadas 21.000 toneladas de fluido de transformador PCB e 5.000 toneladas de fluido de capacitor. No mesmo ano a Eletrobrás fez um levantamento e verificou que cerca de 100.000 toneladas de equipamentos contendo PCB haviam sido importadas (PNUD, 2008).

A Companhia Paranaense de Energia (Copel), empresa do ramo elétrico do estado do Paraná em seu relatório anual de 2012 destinou para aterro sanitário classe 1 aproximadamente 23 toneladas de solo contaminado com OMI possivelmente terra *Fuller*, e para co-processamento em fornos de indústrias de cimento aproximadamente 89 toneladas de resíduos sólidos e líquidos contaminados com óleo (COPEL, 2012).

A Companhia Energética de Minas Gerais (Cemig), empresa do ramo elétrico do estado de Minas Gerais em seu relatório anual de 2012 destinou para incineração 66 toneladas de resíduos contaminados com OMI, e também regenerou 115 toneladas de óleo mineral isolante (CEMIG, 2012).

A Light Serviços de Eletricidade S.A., empresa do ramo elétrico do estado do Rio de Janeiro em seu relatório anual de 2013 destinou entre 2011 à 2013 aproximadamente 314 toneladas de resíduos oleosos para incineração/co-processamento (LIGHT, 2013).

A Bandeirante Energia S.A., empresa do ramo elétrico do estado de São Paulo em seu relatório anual de 2013 destinou entre 2011 à 2013 aproximadamente 29 toneladas de resíduos de materiais adsorventes e materiais filtrantes para aterro e descontaminação (BANDEIRANTE, 2013).

A Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL) empresa do ramo elétrico do estado de São Paulo em seu relatório anual de 2013 destinou em 2013 aproximadamente 27 toneladas de resíduos contaminados com PCB para aterro (CPFL, 2013)

Como pode-se constatar as empresas brasileiras do ramo elétrico geram grande quantidade desse tipo de resíduo.

O Brasil como signatário da convenção de Estocolmo, comprometeu-se com a completa eliminação e destruição de PCB até 2028 (PNUD, 2013), e analisando os relatórios anuais das empresas do ramo elétrico disponíveis nos sites das empresas, verifica-se a crescente quantidade de resíduos contaminados gerados por essas empresas. Em geral a principal fonte de descarte desse material tem sido aterros especializados e/ou incineração.

Nestes processos há apenas a transferência de fase. Além disso, a incineração se não for uma queima completa, pode gerar subprodutos ainda mais tóxicos. Nesta forma, há a

necessidade de um tratamento eficaz para terra *Fuller* contaminada, que destrua o principal contaminante desse resíduo, PCB.

Os processos oxidativos avançados tem mostrado eficiência no tratamento de resíduos tóxicos e recalcitrantes (FIOREZE et.al., 2014), e o processo Fenton tem sido eficiente na degradação de PCB (VENNY et.al., 2012).

No entanto, até o presente momento não se verificou a aplicação do processo Fenton e foto-Fenton para o tratamento da terra *Fuller* contaminada com OMI.

O desenvolvimento de novas técnicas, processos e procedimentos para o tratamento de água, ar e principalmente solo e resíduos contaminados com tais produtos se faz necessário uma vez que as técnicas ou processos existentes dão ênfase na minimização de resíduos, reciclagem ou tratamentos que somente transferem de fase o contaminante ao invés de eliminá-lo.

Assim no presente trabalho aplicou-se os processos Fenton e Foto-Fenton para o tratamento de terra *Fuller* contaminada com OMI proveniente de uma empresa do ramo elétrico do sul do Brasil, visando sua recuperação/regeneração e remoção de PCB, minimizando o impacto ambiental com disposição final desse resíduo.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo aplicar e avaliar o processo Fenton e foto-Fenton na degradação de compostos orgânicos presentes na terra *Fuller*, visando sua regeneração.

1.1.2. Objetivo Específico

-Após aplicar o processo, pretende-se diminuir a demanda química de oxigênio da terra *Fuller* contaminada com OMI;

- Após o tratamento pretende-se a remover a matéria orgânica presente na terra *Fuller* contaminada com OMI;

- Identificar, quantificar e degradar PCB presente na terra *Fuller* contaminada com OMI;

-Avaliar os parâmetros físico-químico-estruturais da terra *Fuller* e da condição experimental que resultar em melhor degradação;

2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.TRANSFORMADORES DE ENERGIA ELÉTRICA

Transformador de Energia Elétrica (Figura 1) é um aparelho estático que transporta energia elétrica, por indução eletromagnética, do primário (entrada) para secundário (saída), as principais variáveis que definem o dimensionamento de um transformador são a bitola dos condutores (corrente) e o material isolante utilizado (tensão), (NEVES e MUNCHOW, 2015).

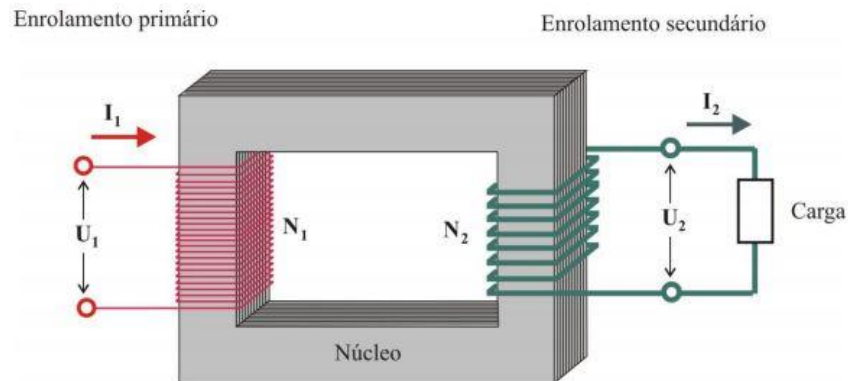


Figura 1: Representação Esquemática de um Transformador

Fonte: NEVES e MUNCHOW, 2015

Os transformadores de distribuição ou de potência são o elo entre a concessionária de energia elétrica e o consumidor. É uma máquina elétrica que é utilizada em diversas instalações, com corrente alternada e sua principal função é transformar um nível de tensão elétrica maior em outro menor acessível ao consumidor. Um transformador é formado por um núcleo de chapas de aço-silício, enrolamentos de cobre ou alumínio, materiais isolantes sintéticos, papel isolante, óleo mineral isolante (OMI), um tanque metálico estanque que confina o conjunto e buchas de porcelana de alta e baixa tensão (GALESI NETO, 1997).

Segundo MILASCH (1984) os transformadores tem potência variando de 5kVA a 500kVA e tensão nominal primária de 13,2 kV a 34,5 kV, podendo ser monofásicos ou trifásicos, Figuras 2 e 3, respectivamente.



Figura 2: Transformador de energia monofásico

Fonte: BEZERRA, 2009



Figura 3: Transformador de Energia Trifásico

Fonte: BEZERRA, 2009

Segundo Granato (1992), após sua energização um transformador pode ser utilizado por, em média, 40 anos.

Os transformadores têm como meio isolante principal o sistema óleo-papel, sendo que o papel utilizado é o papel tipo Kraft, e o óleo é constituído de óleo mineral isolante.

A temperatura de operação dos equipamentos determina a velocidade de deterioração termo-oxidativa do OMI que juntamente com a água auxiliam na degradação da celulose do papel. Portanto a condição de funcionamento do equipamento está ligada a deterioração do papel, pela ação do calor e ataque químico dos produtos de oxidação do OMI (FERNANDES, 1987).

O reparo desse papel deteriorado é oneroso e se não realizado causa a interrupção do funcionamento do equipamento (GRANATO, 1992).

A partir do momento inicial de funcionamento do equipamento o processo de degradação tanto da parte líquida quanto da parte sólida também se inicia (FERNANDES, 1987).

De acordo com (BEZERRA, 2009) a avaliação da condição do OMI em uso é feito coletando amostras de óleo nos equipamentos para análise de parâmetros físico-químicos específicos em laboratório, pois é possível calcular o custo para o tratamento do óleo, que em muitos casos não necessita a troca, mas pode ser feito um tratamento de recuperação ou de regeneração deste OMI.

A manutenção do transformador de energia é onerosa, mas necessária, fazendo com que as empresas tenham uma rotina de organização, cronogramas de manutenção e reparo periódicos desses equipamentos.

2.2.ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI)

O óleo mineral isolante para ser usado na indústria elétrica deve apresentar boa condutividade térmica, boas características de isolamento elétrico, baixa viscosidade, boa estabilidade térmica, baixa reatividade química e resistência ao fogo (ABNT NBR 10576, 2012).

Para tanto o líquido isolante predominantemente utilizado em transformadores se tornou o OMI que apresenta as características exigidas para atuar em um transformador.

O OMI é obtido da destilação do petróleo na fração de 300 a 400°C e são chamados de hidrocarbonetos (LIPSTEIN; SHAKNOVISH, 1970 e CLARK, 1962), pois é formado principalmente de carbono e hidrogênio, mas também pode conter compostos que apresentam enxofre, nitrogênio e oxigênio, sendo que os hidrocarbonetos aromáticos são os utilizados como OMI (WILSON, 1980; CASTRO, 2005).

Por volta do ano de 1800 na Alemanha foi sintetizado pela primeira vez um composto aromático novo, que inaugurava uma nova classe de compostos aromáticos, os

compostos organoclorados, feitos a partir da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de um catalisador (HUTZINGER, 1974). Esse novo composto recebeu o nome de Bifenila Policlorada (do inglês Polychlorinated Biphenyls) mas sua produção industrial só se iniciou a partir de 1920, e com nomes comerciais como Aroclor marca registrada da multinacional Monsanto - USA (HUTZINGER, 1974) e passou a ser o isolante dielétrico mais utilizado em transformadores e outros equipamentos elétricos.

O óleo isolante utilizado no Brasil é o óleo Ascarel (que é uma mistura de 60% de PCB e 40% de Triclorobenzeno) (PNUD, 2013), o tema Bifenila Policlorada (PCB) será amplamente discutido no capítulo 3.

A qualidade do OMI sofre alterações devido à oxidação, umidade, instabilidade termoelétrica e contato das partes constituintes do sistema de isolamento. A degradação do OMI é lenta, mas pode ser acelerada em casos de distúrbios termoelétricos no transformador (ABNT NBR 10576, 2012).

Segundo LAURENTINO (2005) a qualidade e estabilidade à oxidação do OMI estão diretamente relacionadas com a parte do petróleo utilizada para produzir o óleo. A oxidação do OMI gera subprodutos como, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos, sabões metálicos e água, que são formados das reações entre o oxigênio e hidrocarbonetos instáveis, hidroperóxidos e peróxidos (BASSETTO FILHO, 1988).

A presença de contaminantes oriundos dos materiais constituintes do equipamento ou de qualquer produto da oxidação do óleo é indicada por uma ou mais alterações das propriedades do OMI (ABNT NBR 10576, 2012).

Ainda segundo a mesma norma (ABNT NBR 10576, 2012) um grande número de ensaios pode ser aplicado para determinação da qualidade do OMI que são:

- Cor e Aparência;
- Rigidez dielétrica;
- Fator de potência;
- Teor de água;
- Índice de neutralização (acidez);
- Tensão interfacial;
- Fator de perdas dielétricas;
- Resistividade;
- Teor de inibidor;
- Sedimentos e Borra;

- Partículas (contagem de partículas);
- Estabilidade à oxidação;
- Ponto de fulgor;
- Compatibilidade;
- Densidade;
- Ponto de fluidez;
- Viscosidade;
- Bifenilas Policloradas (PCB);
- Enxofre corrosivo.

Segundo BEZERRA (2009) na prática os fatores controlados para aferição da qualidade do OMI são a tensão interfacial, o teor de água, o fator de potência, o índice de neutralização e a rigidez dielétrica, pois estes fatores mostram as condições do óleo em uso e caso algum parâmetro saia da especificação ensaios específicos são feitos posteriormente, tendo em vista que as boas condições de operação e vida útil do transformador estão diretamente relacionadas com a qualidade do OMI.

Quando a qualidade do OMI está comprometida, para garantir o aumento da vida útil do transformador e minimizar o descarte de resíduos, é necessária a regeneração ou recuperação do óleo para recompor as propriedades físico-químicas necessárias para sua utilização como isolante (BASSETTO, et al., 1991).

A regeneração do OMI em uso é o processo que visa a remoção de produtos da oxidação, já a recuperação ou também chamado de secagem é o processo de remoção da água livre (BEZERRA, 2009).

O método tradicionalmente mais empregado para recuperação ou secagem do OMI é o termovácuo onde ocorre a retirada da água e gases dissolvidos utilizando para isso um equipamento (Figura 4) onde o óleo passa por um sistema de filtros de celulose em seguida por aquecimento direto por resistências, após essas duas etapas o óleo é encaminhado para uma câmara de vácuo onde são retirados os gases dissolvidos e umidade. Esta ação corretiva aumenta a rigidez dielétrica, pois a água, partículas e gases dissolvidos são reduzidos a valores dentro da especificação (LORENCINI BRASIL, 2014).



Figura 4: Máquina de recuperação ou secagem do óleo mineral isolante

Fonte: LORENCINI BRASIL, 2014

Recentemente foi introduzido no mercado um processo alternativo de secagem ao termo vácuo, onde o óleo é continuamente tratado, ao passar por um sistema de filtros especiais, contendo material adsorvente, que retém a umidade (MELLO et al, 2011).

O processo de regeneração é aplicado quando o OMI não atende as especificações de qualidade, e quando a equipe de manutenção opta pela não substituição do óleo por um óleo novo, levando em consideração o custo-benefício do processo (BEZERRA, 2009).

Existem 2 processos tradicionais de regeneração do OMI (VASCONSELOS, 2001):

1-Processo por contato: Batelada de OMI quente é misturada com material adsorvente chamado terra *Fuller* por certo tempo, posteriormente sendo filtrado para separação da terra *Fuller* após decantação, esse procedimento é repetido até que se atinja o grau de regeneração desejado;

2-Processo por percolação por pressão: O OMI é forçado, com o auxílio de bombas, a passar por um leito que contém material adsorvente chamada terra *Fuller*.

O processo por percolação por pressão é mais eficiente e rápido regenerando volumes maiores de óleo em um curto espaço de tempo (VASCONSELOS, 2001).

Uma unidade regeneradora de OMI em uso é apresentada na Figura 5, para realização do processo o equipamento capta o óleo na válvula inferior do tanque do transformador energizado, utilizando para isso uma bomba com motor elétrico, e faz o óleo passar por três filtros em sequência, a saber pelo filtro percolador, filtro particulado e filtro desumidificador, e o devolve na válvula superior do equipamento (THOMAZ et al., 2005).



Figura 5: Unidade regeneradora de OMI em uso, em uma empresa elétrica.

Fonte: BEZERRA, 2009

Os filtros utilizados são de três tipos:

1-Filtro Percolador, que é composto por material adsorvente chamado terra *Fuller*, que atrai eletricamente os contaminantes polares do óleo, que fica adsorvido nos poros;

2-Filtro Particulado, que tem a função de reter partículas que possam ficar no óleo depois de passar pelo filtro percolador;

3-Filtro Desidratador, que tem a função de reter a umidade excessiva, contém filtros adsorventes de água (THOMAZ et al., 2005).

A Figura 6 apresenta em detalhe o filtro percolador que contém a terra *Fuller*, que após atingir certo grau de saturação de retenção de contaminantes, deve ser substituída por uma nova, a capacidade de cada filtro percolador é de 160 Kg de terra *Fuller* (THOMAZ et al., 2005).



Figura 6: Detalhe o filtro percolador contendo terra *Fuller*

Fonte: BEZERRA, 2009

2.3. TERRA *FULLER*

O material adsorvente mais utilizado na regeneração de OMI, é a terra *Fuller* (MARTINS, 2007), é uma terra natural, constituída principalmente por silicatos de alumínio hidratados, composta por cerca de 70% de sílica (SiO_2), entre 10 à 15% de óxido de alumínio (Al_2O_3), entre 10 à 13% de óxido de magnésio (MgO), entre 2 à 4% de óxido ferro (Fe_2O_3), entre 4 à 7% óxido de cálcio (CaO), entre outras substâncias em menor quantidade (SBRT, 2014).

Terra *Fuller* é o nome comercial da Atapulgita, um argilo-mineral que apresenta estrutura cristalina em camadas, constituído por cristais alongados (COELHO et al., 2007). Os argilo-minerais são classificados de acordo com suas composições químicas e estruturas cristalinas (ARAÚJO, 2009), conforme Figura w que representa uma estrutura geral de um argilo-mineral.

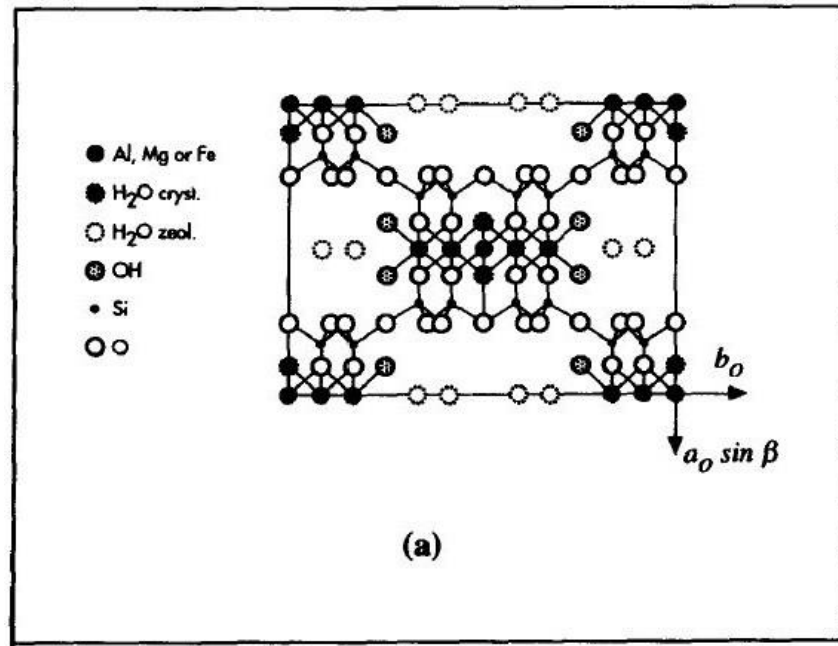


Figura 7: Estrutura geral de um argilo-mineral

Fonte: AUGSBURGER et al. (1998)

Foi descoberta em 1861 nos Montes Urais na antiga União Soviética, e denominada paligosquita, e em 1935 um argilo-mineral com características muito semelhantes foram descobertas em Attapulgis (EUA) e Mormoiron (França) e receberam o nome de Atapulgita. Anos mais tarde com análises instrumentais, descobriu-se que se tratava do mesmo material (LUZ e ALMEIDA, 2005).

Por volta do ano de 1982 foi descoberto um sítio de Atapulgita de aproximadamente 70 Km² na cidade de Guadalupe-PI, e desde então pesquisas vem sendo realizadas para diferentes utilizações tais como fluido de perfuração de poços de petróleo, descoramento de óleos minerais, vegetais e animais, indústria farmacêutica entre outras (LUZ e ALMEIDA, 2005; OLIVEIRA, 2010).

A literatura classifica como terra *Fuller* as atapulgitas americanas de Attapulgis, Geórgia e de Quincy no estado da Florida (SOUZA SANTOS, 1992) que possuem naturalmente a capacidade de descorar óleos sem nenhuma ativação térmica ou química (LUZ et al., 1988).

As principais propriedades da terra *Fuller* são:

- 1-Alta superfície específica;
- 2- Alta capacidade de adsorção;
- 3-Poder descorante;
- 4- Inércia química;

- 5-Propriedades tixotrópicas em presença de eletrólitos;
- 6- Não intumescce em água, mas é dispersável;
- 7- Baixa carga superficial, decorrente de pequena substituição isomórfica;
- 8- Capacidade de troca catiônica (BALTAR et al., 2003; MURRAY, 2000).

Segundo BELTAR et. al. (2003) apud LUZ e ALMEIDA (2005) a composição química de diferentes terras *Fullers* e atapulgitas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química de diferentes terras *Fullers* e atapulgitas

Teor (%)	Nizhnii-Novgorod Rússia	Taodeni Saara Argélia	Nerchinsk Sibéria Rússia	Attapulgius Geórgia EUA	Attapulgius Geórgia EUA	Padrão CMS Flórida	Padrão OECD Flórida	Atapulgiita (PI) São Pedro Clara	Atapulgiita (PI) São Pedro Escura	Atapulgiita (PB) Boa Vista
SiO ₂	51,17	54,71	46,67	55,03	57,85	60,9	75,2	68,5	66,7	57,9
Al ₂ O ₃	13,73	13,48	9,84	10,24	7,89	10,4	9,7	10,3	9,1	12,1
Fe ₂ O ₃	1,55	2,1	0,93	3,53	2,82	3,4	3,1	4	3,7	7,2
FeO	0,31		1,22							
MgO	6,4	5,44	8,94	0,49	13,44	10,2	8,35	5,6	7,4	4,9
CaO	2,89	2,79	8,36		0,3	1,98	2,03	0,17	0,17	0,1
K ₂ O				0,47	0,08	0,8	0,74	1,2	0,83	2,2
Na ₂ O					0,53	0,06	0,14	0,1	0,11	0,14
H ₂ O	10,29	8,65	8,29	9,73	16,95					
P.F.	13,24	12,63	15,84	10,13		10,31		10,35	12,79	14,53

Fonte: BELTAR et. al. (2003) apud LUZ e ALMEIDA (2005)

A difração de raios X na terra *Fuller* mostra que as principais fases encontradas são a atapulgita a dolomita e o quartzo (OLIVEIRA, 2010; COSTA, 2011; MENDELOVIC e PORTILLO, 1976).

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresenta morfologia fibrosa característica de argilo-minerais como a atapulgita, com área superficial de 80 m² g⁻¹ até 200 m² g⁻¹ (OLIVEIRA, 2010; COSTA, 2011; BALTAR et al., 2003)

Em geral a análise de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho fornece dados sobre as vibrações internas dos grupos O-Si-O₃, Si-O-Si e M-OH, onde M = Mg, Fe ou Al e das vibrações das moléculas de água, segundo AUGSBURGER et al. (1998) apud OLIVEIRA (2010), as bandas características da terra *Fuller* são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Bandas de Infravermelho do espectro da terra *Fuller*

Modos	Bandas (cm⁻¹)
M2 -OH M=Mg, Al, Fe	3614
Água de Coordenação	3580, 3543
Água Zeolítica	3395, 3269
Água Total	1650
Si-O-Si	1189
SiO₃	1120, 1087, 1036, 983
SiO₃ + Al₂-OH + (Al, Fe)-OH	910
Fe-OH + (Mg, Al)-OH + (Mg, Fe)-OH	800
(Al, Mg-O)	730
(Si-O-Si)	642
(Mg,Al-O)	642
SiO₃ + (Si-O-Si)	511, 481
Fe-O	438, 411

Fonte: AUGSBURGER et al. (1998) apud OLIVEIRA (2010)

A principal função da terra *Fuller* é fazer a adsorção seletiva de produtos polares (ácidos orgânicos, álcoois, tióis, aldeídos, cetonas, ésteres e certos produtos aromáticos, entre outros), oriundos dos processos de oxidação química do OMI (NORMA CEI 60422, 2005).

A capacidade de adsorção da terra *Fuller* é diretamente proporcional à sua área superficial, e esta depende do método de preparação da terra *Fuller* e também da origem da terra, chegando a proporção de 1kg de terra *Fuller* para 10 kg de OMI, ou seja cerca de 10% em peso do óleo. (MARTINS, 2007).

Ainda segundo MARTINS (2007) após chegar ao ponto de saturação de contaminantes, a terra *Fuller*, deve ser retirada e substituída por outra, tornando-se então em termos ambientais um resíduo perigoso. Pois ela contém óleo, PCB, diversos contaminantes metálicos, produtos da degradação, não só do óleo, mas também dos outros materiais do transformador.

Sendo as bifenilas policloradas produtos perigosos ao ambiente e à saúde, é dever e obrigação dos detentores desses produtos ou resíduos adotar uma gestão socioambiental

correta e adequada, tendo responsabilidade civil, administrativa e penal sobre os mesmos (PNUD, 2013).

A Instrução Normativa SEMA/STC/CRS/ N° 001 de 10/06/83, que é um documento com força de lei, regula as condições de Manuseio, Armazenagem, Transporte e Primeiros socorros referente a PCB e seus resíduos, como é o caso da terra *Fuller*.

Juntamente com a norma NBR 8371 de 30/05/2005, que descreve o OMI para transformadores e capacitores, suas características e riscos, e estabelece orientação para seu manuseio, acondicionamento, rotulagem, armazenamento, transporte, procedimento para equipamentos em operação e a eliminação de PCB e seus resíduos.

A lei n° 12.288 de 22/02/2006 válida para todo o Estado de São Paulo, trata da obrigatoriedade da destinação final controlada dos resíduos de PCB, em conformidade ao Decreto 5.472/2005, apresenta algumas definições e determinações para resíduos de PCB ou qualquer material com teor de PCB superior a 50 mg/Kg (50 ppm) que terão como destinação final a incineração, reciclagem ou armazenamento tal como resíduo perigoso classe I.

Em conformidade com a norma a NBR 10.004 que trata de resíduos sólidos: Classificando os materiais sólidos contaminados com PCB, procedentes de capacitores e transformadores, que são classificados como resíduo Classe I, por apresentarem um constituinte classificado como perigoso (Bifenila policlorada). O código de periculosidade atribuído a estes resíduos nesta Norma é (T) tóxico.

Assim como visto, a terra *Fuller* é um resíduo tóxico que exige manuseio e descarte específico. O presente trabalho propõe a reciclagem e ou a regeneração da terra *Fuller* contaminada com PCB, visando a minimização do impacto ambiental, pelo aumento do tempo de vida útil do material.

2.4. BIFENILAS POLICLORADAS (PCB)

2.4.1. Características e Histórico das Bifenilas Policloradas

Bifenilas policloradas (PCB) são uma classe de hidrocarbonetos aromáticos formados por dois anéis de benzeno unidos por uma ligação carbono-carbono, tendo de 1 a 10 átomos de cloro substituindo os átomos de hidrogênio nas posições 2-6 e 2'-6' dos anéis aromáticos, Figura 7, a fórmula geral é $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ sendo $1 \leq n \leq 10$ (WHO, 1992, 2003).

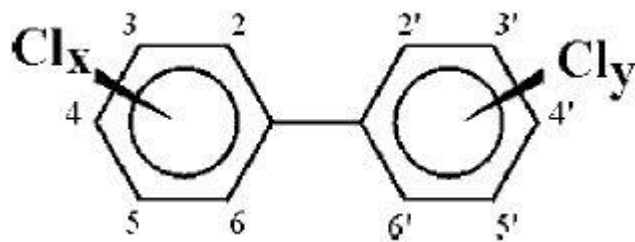


Figura 8: Estrutura molecular geral de PCB, onde $X+Y \leq 10$

Fonte: PENTEADO e VAZ, 2001

São sintetizadas pela desidrogenação de duas moléculas de benzeno à 800°C seguido de cloração do núcleo da bifenila com cloro gasoso anidro a 100°C catalisada por cloreto férrico ou limalha de ferro. Ocorre então o aumento do volume da massa da mistura e quando o volume chega ao teor de cloro desejado, interrompe-se a reação (MESQUITA, 2004).

São chamados de congêneres os compostos pertencentes à classe da PCB, dependente da posição ou quantidade de átomos de cloro, quando o número de cloro é o mesmo denomina-se essa sub-classe de homólogos sendo seus membros chamados de isômeros (NORSTROM, 1986).

Existem 209 possíveis congêneres de PCB que são formados pelo número e posição dos átomos de cloro na molécula da bifenila, conforme essa variação o composto PCB pode apresentar-se na forma líquida ou sólida (resinas/graxas), com peso molecular variando de 188 à 498 g mol⁻¹, Tabela 3 (PNUD, 2013).

Tabela 3: Possíveis congêneres de PCB, número de isômeros, massa molecular e porcentagem de cloro

Bifenil	Nº de Isômeros	Massa Molecular	% Cloro
Monocloro	3	188,7	18,8
Dicloro	12	223,1	21,8
Tricloro	24	257,5	41,3
Tetracloro	42	292,0	48,6
Pentacloro	46	326,4	54,3
Hexacloro	42	360,9	58,9
Heptacloro	24	395,3	62,8
Octacloro	12	429,8	66,0
Nonacloro	3	464,2	68,7
Decacloro	1	498,7	71,2
Total	209		

Fonte: AFGHAN e CHAU, 1989 apud PENTEADO e VAZ, 2001

A nomenclatura oficial utilizada segue as regras propostas pela União Internacional para Química Pura e Aplicada (*International Union for Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), considera a posição relativa dos átomos de cloro na estrutura bifenila Figura 14, sendo a posição 1 reservada para a ligação entre os anéis. A partir desta, no anel da esquerda, as posições são numeradas em ordem crescente no sentido anti-horário. No outro anel as posições são numeradas da mesma forma, mas em sentido horário, adicionando-se um índice para diferenciar do outro anel (BALLSCHMITER et al., 1980 e 1987 apud PENTEADO e VAZ, 2001).

Contudo, devido à dificuldade de classificação destes compostos através do método proposto pela IUPAC, Ballschmiter e Zell (1980) propuseram uma nova sistemática onde os congêneres são dispostos em ordem numérica ascendente, baseada no número de substituintes dos núcleos fenílicos e no padrão de substituição, em que cada congênera recebe um número de 1 a 209, precedido e separado por hífen da sigla PCB (PEREIRA, 2002).

Essa denominação é reconhecida pela IUPAC, e aceita também pela *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA).

Do total de 209 congêneres possíveis por volta de 130 podem estar presentes em misturas ou formulações comerciais. A partir de 1920 a produção de PCB para fins de óleo

mineral isolante se inicia recebendo diversos nomes, em diferentes países como se pode verificar no Quadro1 (WHO, 1990).

Quadro 1: Alguns nomes comerciais de PCB

Marca	Fabricante	País de Origem
Aroclor	Monsanto	EUA
Piranol	General Eletric	EUA
Clophen	Bayer	Alemanha
Aceclor	ACEC	Bélgica
Piroclor	Monsanto	Reino Unido
Kaneclor	Kanegafuch/Mitsubichi	Japão
Piralene	Prodelec	França
Phenoclor	Prodelec	França

Fonte: PNUD, 2013

O maior produtor mundial de PCB foi a Monsanto americana, com auge de produção no ano de 1970 com aproximadamente 50.000 toneladas consumida em grande parte pela indústria eletroeletrônica (PENTEADO e VAZ, 2001; EPA, 1983).

Devido ao grande número de possíveis congêneres, em termos de praticidade as bifenilas policloradas foram misturadas com outros fluidos tais como clorobenzenos ou outros óleos minerais sintéticos (KEUPER et al.,2003).No caso das misturas denominadas Aroclor a identificação é feita por 4 dígitos, os dois primeiros representam a estrutura central: 12 para bifenilas policloradas (PCB), os dois últimos dígitos representam a quantidade de cloro existente na mistura. Desta forma a mistura denominada por Aroclor 1242 contém bifenilas policloradas (12) com 42% de cloro em massa (HUTZINGER, 1974).

No Brasil toda bifenila policlorada foi importada da Alemanha e dos Estados Unidos da multinacional Monsanto, que no Brasil recebeu o nome comercial de Ascarel[®], e era composto aproximadamente de 60% de Aroclor 1254 e de 40% de TricloroBenzeno (TCB) (PNUD, 2013; ANTONELLO et al., 2007).

A densidade específica das formulações mais comuns de PCB encontra-se na faixa de 1,3 a 1,5 e a viscosidade a 25 Celsius, na ordem de 10 a 20 cSt (centistokes), algumas das principais propriedades de misturas de PCB estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades Físicas e Químicas de algumas formulações de Arocloros comerciais

Propriedade/ Tipo de Arocloro	1242	1254	1260
Pressão de vapor (mmHg, 20°C)	$9,0 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$
Solubilidade em água ($\mu\text{g L}^{-1}$)	200-700	12-70	3-25
Massa Molar Média	261	327	372
Número de Átomos de Cloro	2-4	4-6	5-7

Fonte: DEL GRANDE, 2003

Em geral também apresentam: -Ponto de ebulição compreendido entre 300 e 400⁰C; - Ponto de congelamento perto de -51°C; - Condutividade térmica de aproximadamente 0,10 W m⁻¹ K⁻¹; - Calor específico entre 1,05 e 1,10 J g⁻¹ K⁻¹; - Rigidez dielétrica a 250 °C de 50 kV (VALENTE, 2011).

PCB existe na forma líquida e sólida (resinas ou graxas), com a cor variando de incolor a amarelo claro, não possuem sabor nem cheiro. São compostos de elevada estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor à temperatura ambiente e alta constante dielétrica. São pouco solúveis em água, porém muito solúveis em óleos vegetais, gorduras animais e solventes orgânicos (BORJA et al., 2005).

Também possuem baixa inflamabilidade e condutividade, são extremamente resistentes à degradação natural ou química. Na presença de oxigênio em temperaturas de 400°C à 1000°C oxidam-se parcialmente gerando produtos da classe de PCDDs (Dibenzo-dioxinas-policloradas) e PCDFs (Dibenzo-furanos-policlorados) que são substâncias altamente tóxicas (MMA, 2014).

Do ponto de vista químico são extremamente estáveis, resistentes a degradação química (PNUD, 2013).

Tendo em vista o crescente número de áreas contaminadas identificadas e ao grande número de resíduos PCB, e também ao estoque atual de PCB estimado, possivelmente ser maior ao que se conhece nos dias atuais, há a necessidade de se desenvolver métodos eficientes para a destruição desse tipo de resíduo.

2.4.2. PCB *versus* Ambiente

Para entender a dinâmica de PCB no ambiente deve-se salientar algumas características desse contaminante, como cita PNUD, 2012:

- São persistentes com tempo de meia vida superior a dois meses na água e seis meses no solo;
- São semi-voláteis, o que permite sua vaporização, ou adsorção as partículas atmosféricas suspensas;
- São pouco solúveis em água e altamente solúveis em óleos vegetais, gorduras animais e solventes orgânicos;
- São bioacumulativas, se acumulando nos organismos até uma concentração que cause danos perceptíveis;
- São biomagnificantes, as concentrações aumentam em relação a um nível trófico inferior para um superior.

Tendo em vista a grande estabilidade química e a ampla disseminação de produtos contendo PCB, em especial a indústria elétrica, é possível encontrar esse contaminante em altas concentrações em diferentes matrizes fato ocasionado por atividades antrópicas (LOURENCETTI, 2004).

As prováveis rotas de contaminação do ambiente advêm de acidentes e/ou manuseios de PCB e/ou fluidos contendo PCB, vaporização de compostos contaminados com PCB, vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor, vazamentos de fluidos hidráulicos contendo PCB, armazenamento irregular de resíduos contendo PCB ou resíduo contaminado, fumaça decorrente da incineração de produtos e/ou resíduos contendo PCB e efluentes industriais e/ou esgotos despejados em rios e lagos (PENTEADO e VAZ, 2001).

No Brasil a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) do estado de São Paulo, e a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) do estado de Minas Gerais, vem há anos identificando e mapeando áreas contaminadas por poluentes diversos.

No ano de 2002 quando a CETESB divulgou seu primeiro relatório de áreas contaminadas e o número era de 255 áreas contaminadas, já em dezembro de 2013 quando divulgou seu último relatório o número de áreas contaminadas saltou para 4.771, conforme mostra a Figura 8 da evolução de áreas contaminadas cadastradas (CETESB, 2013).

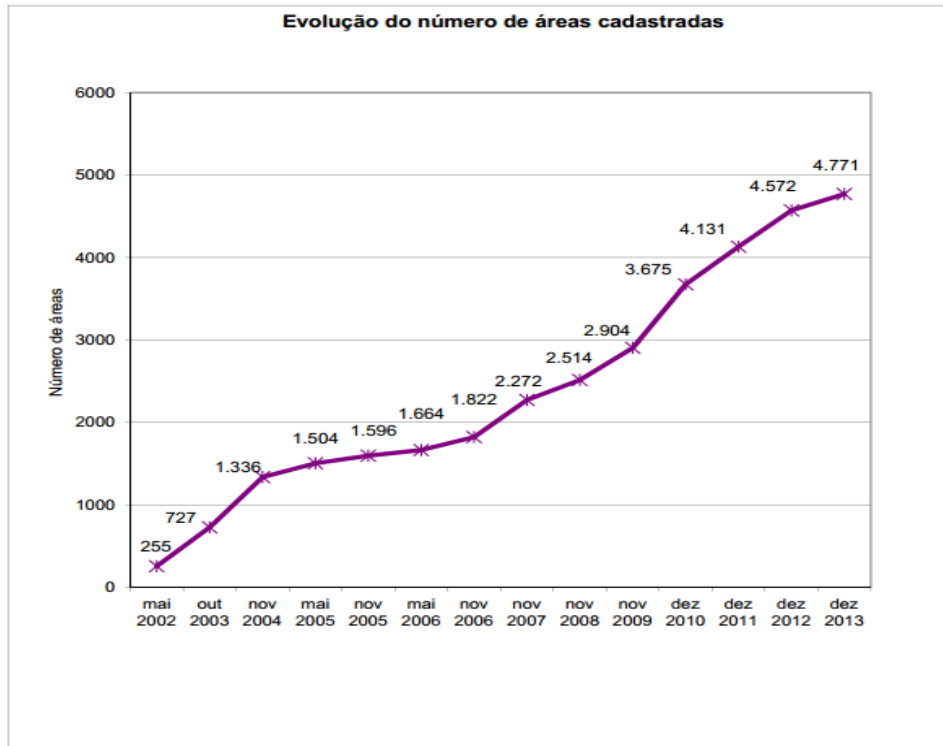


Figura 9: Evolução do Número de Áreas Contaminadas Cadastradas do Estado de São Paulo

Fonte: CETESB, 2013

O mesmo órgão também cita que os principais contaminantes são: solventes aromáticos e ou halogenados, metais, combustíveis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's), conforme Figura 9. Salienta-se que do total, 68 áreas estão contaminadas com PCB (CETESB, 2013).

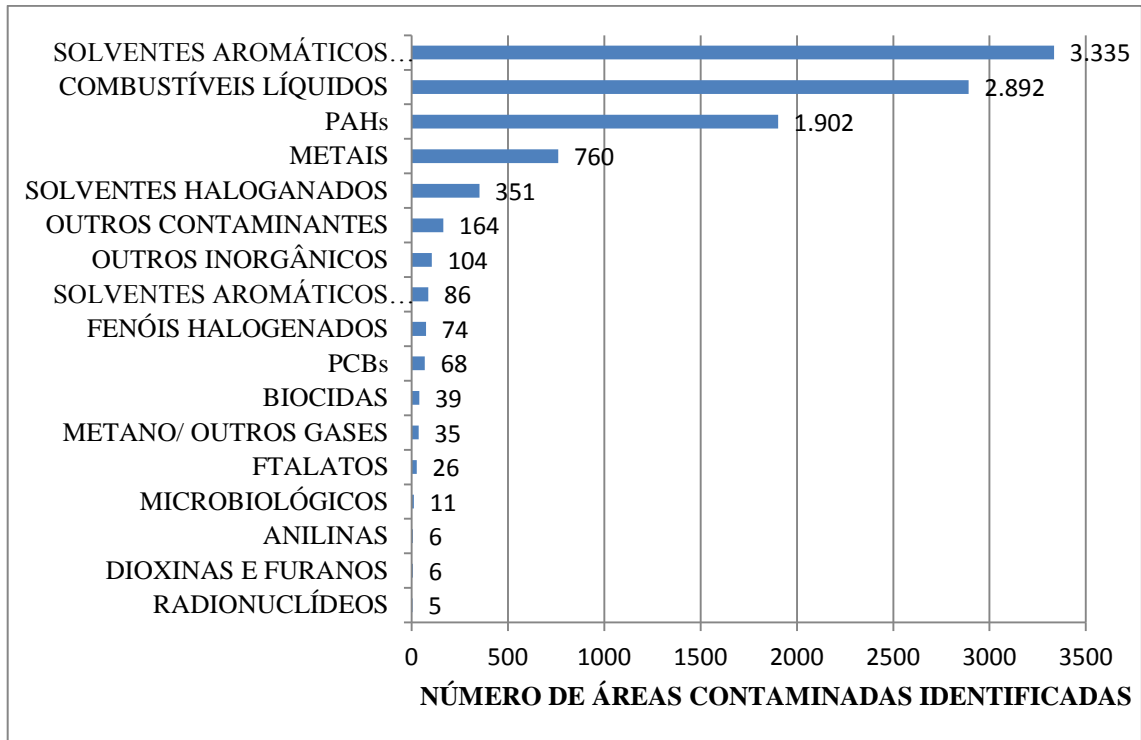


Figura 10: Principais Grupos de Contaminantes Identificados do Estado de São Paulo

Fonte: CETESB, 2013

A Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) divulgou seu primeiro relatório de áreas contaminadas no ano de 2007, contando 56 áreas, enquanto que o último relatório publicado em dezembro de 2013 esse número passou para 554 áreas, sendo os principais contaminantes os hidrocarbonetos e metais, mas não cita nenhuma referência de contaminação por PCB no estado de Minas Gerais, conforme Tabela 5 (FEAM, 2013).

Tabela 5: Grupos de Contaminantes Identificados em Minas Gerais até 2013

CONTAMINANTES	NÚMERO DE ÁREAS
HIDROCARBONETOS	296
CHUMBO	32
ARSÊNIO	16
COBALTO	14
MANGANÊS	14
ZINCO	14
ALUMÍNIO	12
BÁRIO	12
CÁDMIO	12
CROMO	12
METAIS	10
FENÓIS	3
HIDRÓXIDO DE AMÔNIA	1
MOLIBDÊNIO	1
NITROGÊNIO AMONICAL	1
SOLVENTE CLORADO	1

Fonte: FEAM, 2013

Alguns casos de contaminação por OMI (mistura comercial de PCB) no Brasil e no mundo se tornaram notórios na mídia como:

- Contaminação de rio em Florianópolis-SC (DIÁRIO CATARINENSE, 2013);
- Caso da doação de terreno contaminado em Volta Redonda-RJ (JUSBRASIL, 2013);
- Caso Gerdau em Sapucaia do Sul-RS (GREENPEACE, 2001);
- Caso Yusho no Japão, onde ocorreu a contaminação de aproximadamente 1600 pessoas após consumirem óleo de arroz que fora contaminado por acidente por PCB (PENTEADO e VAZ, 2001);
- Contaminação do rio Hudson nos USA, por mais de 30 anos pela General Electric Company (GE) que despejava efluentes contaminados com PCB no rio, empresa esta que produzia fluídos dielétricos para capacitores (Aroclor 1242 e 1016) (PENTEADO e VAZ, 2001);
- Vazamento de OMI de transformadores e capacitores no estado americano de Illinois contaminou cerca de 8500 toneladas de solos (LEUSER et al., 1990)

A toxicidade do congênera aumenta com o número de cloração da molécula, tal como sua persistência no ambiente, devido a suas propriedades físico-químicas e

principalmente a sua pressão de vapor, solubilidade em água e lipofilicidade (PENTEADO e VAZ, 2001).

Em 1966 foi descoberta por Soren e Jensen através de uma investigação de acúmulo de inseticida p,p'DDT a presença de PCB na biota (BOON, 1986).

A partir dessa descoberta, o meio acadêmico vem fazendo diversas investigações e constatações da distribuição desse contaminante em uma ampla gama de matrizes ambientais, sendo o transporte atmosférico o maior disseminador, através da volatilização do PCB (LANG, 1992; TANABE et al., 1987).

Na atmosfera o PCB atinge ambientes globais como, por exemplo, o Antártico e Ártico (RAHUMAN et al., 2000; MONTONE, 1995; OEHME, 1991), por meio de um ciclo de volatilização, condensação, deposição formando um gradiente conhecido como “Efeito de destilação global” (ATSDR, 2000), sendo que quando o PCB tem até 5 átomos de cloro ele está na fase de vapor, e quando tem mais de 5 átomos de cloro ele está adsorvido em material particulado (ECKHARDT et al., 2007; VORHEES, 2004; IWATA et al., 1994).

Devido a baixa solubilidade de PCB em água, quando uma certa quantidade de PCB atinge um corpo aquático somente uma pequena parcela é dissolvida, enquanto que o restante fica aderido à partículas orgânicas, sedimentos e animais aquáticos (KILE et al., 1995).

Enquanto que no ambiente a contaminação se dá pelo despejo direto, ou escoamento continental, ou precipitação atmosférica, nos seres vivos a entrada de PCB nos organismos se dá pela cadeia alimentar, devido ao sua baixa solubilidade em água e alta solubilidade nos tecidos gordurosos (AZEVEDO e SILVA, 2007; PENTEADO e VAZ, 2001).

Muitos autores enfatizam que o perigo de PCB está não só na sua alta resistência à degradação, mas principalmente nas suas características de bioconcentração, que é o mecanismo pelo qual ocorre o acúmulo do contaminante resultante da adsorção e eliminação simultâneas, e biomagnificação, que consiste no processo de acúmulo da concentração do contaminante nos tecidos dos organismos vivos na passagem de cada nível trófico da cadeia alimentar (HOIVIK& SAFE 1998, EPA 1999, FROESCHEIS et al. 2000).

Um estudo de bioma significação de PCB foi feito no lago Ontário onde o fitoplâncton que consome água acumula 250 vezes a concentração de PCB presente na água, o zooplâncton que ingere ambas as fontes acumula 500 vezes a concentração de PCB da água, uma espécie de crustáceo cuja dieta é de zooplâncton acumula 45.000 vezes a concentração de PCB na água, o peixe que ingere esse crustáceo acumula 835.000 a concentração de PCB da água (PNUD, 2012).

Deve-se ter especial atenção a este contaminante uma vez que o ser humano está no topo da cadeia trófica, estando sujeito a um maior risco de exposição, seja por ingestão de alimentos contaminados (especialmente carne, peixe e frango), ou via inalatória ou dérmica (PNUD, 2012; PENTEADO e VAZ, 2001).

2.4.2. Efeito Bio-toxicológicos

Sendo considerado um poluente orgânico do ambiente, a partir de 1966 os efeitos toxicológicos e bioquímicos de todos os congêneres de PCB vêm sendo estudados em peixes (BILSSON et al., 1998), mamíferos (MESSERI et. al., 1997) e principalmente no ser humano (EPA, 1983).

Segundo PENTEADO e VAZ (2001) o potencial genotóxico de PCB aumenta com a presença de átomos de cloro, e para alguns congêneres depende da conformação espacial, e esta se classifica em planar e coplanar sendo essa última a mais tóxica. A conformação é definida pelo número e posição do átomo de cloro na molécula, possuindo ação semelhante a da tetraclorodibenzodioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológica. A bioacumulação depende da capacidade de absorção e eliminação de um organismo e das propriedades físico-químicas do congêneres.

Do ponto de vista do ser humano, sua principal característica é a acumulação nas células renais, hepáticas, adiposas e epiteliais, podendo provocar disfunções nestes órgãos após longos períodos de exposição. Sua interferência nos tecidos nervosos e células reprodutoras é ainda objeto de estudo (PNUD, 2013).

Alguns congêneres de PCB provocam grande variedade de efeitos incluindo hepatomegalia, atrofia do timo, imunossupressão, neurotoxicidade, toxicidade dérmica entre outras. Estas várias respostas tóxicas são dependentes da via e duração de exposição da mistura de PCB; da espécie utilizada considerando a idade e sexo do indivíduo e das características da mistura, o que inclui a sua pureza, a quantidade de cloro e a distribuição relativa de congêneres (Hoivik e Safe 1998; AZEVEDO e SILVA e TORRES, 2007).

2.4.3. Legislação Brasileira

A revolução industrial trouxe diversos benefícios sociais e econômicos, porém alguns inconvenientes também se estabeleceram e tornaram realidade, como a contaminação ampla e maciça do ambiente com substâncias nocivas à saúde do planeta e de todos os seres vivos (PNI-CE, 2007).

Várias substâncias tem destaque devido a suas características físico-químicas como:

- Alta toxicidade;
- Baixa solubilidade em água;
- Lipossolúbilidade;
- Bioacumulante;
- Carcinogênicas;
- Resistência natural à degradação biológica e química;

Devido a essas características esses produtos são conhecidos como, Produtos Orgânicos Persistentes (POP's), pois permanecem no ambiente por longos períodos de tempo, e podem ser transportados para lugares distantes da sua fonte emissora pelo ar, água e solo (PNI-CE, 2007).

Os POP's são compostos orgânicos sintéticos, altamente estáveis, semi-voláteis, representados por compostos aromáticos, poli aromáticos e alicíclicos clorados. Estão inseridos nesse conjunto de substâncias alguns agrotóxicos, alguns produtos industriais e alguns produtos secundários de origem industrial também chamado de não intencional por serem subprodutos formados em consequência de um processo químico de síntese (MMA, 2013).

Fazem parte desse grupo 12 compostos: Dioxinas, Furanos, Bifenilas Policloradas (PCB), Hexaclorobenzenos (HCB's), Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, Toxafeno, Mirex, Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT) e Heptacloro (GREENPEACE, 2014).

Essas substâncias surgem de processos industriais como:

- Produção de PVC (Cloro de Polivinila): Plástico utilizado em embalagens de alimentos, brinquedos, utensílios domésticos, tubos e conexões;
- Produção de papel: Através do processo de branqueamento com cloro;
- Geração e composição de produtos agrícolas: um grande numero de herbicidas, fungicidas e inseticidas;
- Incineração de lixo: Industrial, hospitalar e doméstico;

- Processos industriais: todos que empregam cloro e derivados do petróleo (GREENPEACE, 2014).

Em contato com o ambiente, os POP's através de transformações físicas, químicas e biológicas sofrem processos de volatilização, magnificação, transferência para organismos, ligações entre partículas de solos e percolação para o lençol freático (MESQUITA, 2004).

Ao ser identificado e quantificado em regiões remotas do mundo (como regiões polares) que nunca entraram em contato direto com tais substâncias sua eliminação se tornou um problema mundial (BREIVIK et al., 2004).

Nesse horizonte para proibir o uso e produção dos POP's e sua redução no ambiente, em 2001 em Estocolmo na Suécia foi proposto um acordo sobre proibição da fabricação e redução dos estoques dos POP's no mundo (UNEP, 2006).

Numa posição preventiva, a Convenção determina que os governos promovam as melhores tecnologias e práticas no seu campo tecnológico e previnam o desenvolvimento de novos POP's em suas plantas industriais. Indo mais além, define como seu objetivo final a eliminação total dos POP's, além de apresentar opções inovadoras e objetivas de ações em prol do desenvolvimento sustentável (VALENTE, 2011).

A Convenção de Estocolmo abrange também a identificação e eliminação de estoques de produtos agrotóxicos abrangidos pela mesma, bem como um inventário dos estoques de PCB e equipamentos contaminados por este produto (SOUZA, SMITH, 2013).

Finalmente, a Convenção de Estocolmo sela o compromisso das partes em identificar áreas contaminadas por POP's e promover sua reabilitação desde que entrou em vigor em 2004, após 152 países a ratificarem. Os países deverão, ainda, elaborar Planos Nacionais de Implementação da Convenção (NIP), identificando prioridades, prazos e estratégias de cumprimento das obrigações constantes da Convenção (UNEP, 2014).

O compromisso brasileiro com a gestão saudável de produtos químicos é notável devido a seu contínuo apoio a todos os esforços internacionais relacionados à questão. Especificamente em relação a POP's, o país avançou no sentido de cumprir os compromissos da Convenção de Estocolmo (como exemplo, a proibição da maior parte dos POP's e o desenvolvimento do NIP) e ativamente busca apoio ao desenvolvimento de projetos relacionados a eliminação de POP's (PNUD, 2013).

Como já citado anteriormente segundo o Comitê Brasileiro de Eletricidade (COBEI), no ano de 1982, estimou que entre os anos de 1945 e 1981 foram importados 21.000 toneladas de fluido de transformador PCB e 5.000 toneladas de fluido de capacitor, no mesmo ano a

Eletróbrás fez um levantamento que cerca de 100.000 toneladas de equipamentos com PCB haviam sido importadas (PNUD, 2008).

Estima-se que ainda existam cerca de 70.000 toneladas de material PCB no Brasil, sendo em sua maior parte de concentração média e baixa. Porém não há um inventário completo e detalhado de PCB devido ao tamanho do país e ao grande número de equipamentos a ser inspecionado, como por exemplo a região metropolitana do estado de São Paulo que tem uma rede com cerca de 500.000 transformadores de distribuição cujo conteúdo de PCB no óleo isolante não é conhecido (PNUD, 2008).

No Brasil as normas e leis referentes ao PCB teve início com a Portaria Interministerial nº 19 entre o Ministério do Meio Ambiente, IBAMA e o Ministério de Minas e Energia, no ano de 1981 (PNUD, 2013), com a total proibição de fabricação e comercialização de OMI no país, mas ainda permite a utilização dos estoques de equipamentos e óleos já existentes até sua troca.

A instrução normativa SEMA STC/CRS-001 estabelece os procedimentos para manuseio, primeiros socorros, transporte e armazenamento de materiais contendo PCB.

Em 1986 foi criada a norma ABNT/NBR-8371 sendo mais completa quanto à rotulagem, transporte e armazenamento e também descreve os procedimentos para manuseio de PCB de uma forma geral, além de fornecer instruções para a operação e a manutenção de equipamentos elétricos PCB. Além de estabelecer critérios para a classificação de equipamentos elétricos em função do teor de PCB, e indicações de destinação final de equipamentos e resíduos (PNUD, 2013).

No ano de 2002 a resolução nº 313 do CONAMA faz com que todas as concessionárias de energia enviem aos órgãos estaduais de meio ambiente um inventário do seu estoque de PCB (UNEP, 2006; PNUD, 2013).

A lei mais específica foi promulgada no estado de São Paulo, no ano de 2006, a Lei nº 12.288 regulamenta a eliminação controlada de PCB e seus resíduos. Considerando para tanto como material PCB qualquer material que contenha acima de 50mg por kilo de PCB, e também fala da descontaminação e eliminação de equipamentos elétricos e seus resíduos, e traz outras providências correlatas.

O Brasil ratificou a Convenção de Estocolmo em 24 de fevereiro de 2004, pelo Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005, assumindo o compromisso internacional da retirada de uso de PCB até 2025 e sua completa destruição até 2028. Para elaboração de um Plano de Ação, coordenado pelo governo, para que os compromissos assumidos da Convenção de

Estocolmo sejam atendidos, se faz necessária a realização do inventário nacional de PCB(PNUD, 2013).

No que diz respeito a resíduos foi promulgada a Lei 12.305, de 2/8/2010: institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluído os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. Mas essa lei não é específica para PCB cabendo aos estados e municípios legislar a cerca do PCB e outros poluentes.

A CETESB, órgão ambiental do estado de São Paulo adota valores rigorosos no que diz respeito a prevenção e intervenção de PCB tais como (CETESB, 2014):

Prevenção: 0,0003 mg de PCB kg⁻¹de solo seco;

- Intervenção: 0,01mg de PCB kg⁻¹de solo seco em área agrícola, 0,03 mg de PCB kg⁻¹ de solo seco em área residencial e 0,12 mg de PCB kg⁻¹de solo seco em área industrial.

Inventários de PCB e materiais elétricos ainda são pouco realistas tendo em vista a vasta imensidão do Brasil e sua rede de distribuição elétrica, salientando-se a necessidade de novas técnicas de reciclagem, eliminação e destruição de óleos a base de PCB e seus resíduos.

2.4.4. Técnicas de Remediação de Solos e Sedimentos Contaminados com PCB

O processo de remediação de solos e meios porosos de adsorção é uma tarefa difícil tendo em vista as inúmeras variáveis que envolvem os processos de transformações biogeoquímicas do ambiente e seres vivos (NOBRE e NOBRE, 2003).

Portanto faz-se necessário o conhecimento das tecnologias de tratamento disponíveis, suas limitações, relação custo-benefício, aplicabilidade quanto a hidrogeologia do sítio e da natureza do contaminante-matriz, para uma remediação que trate e atenda a legislação ambiental (CASTELO-GRANDE et al., 2007).

Ainda segundo EPA (2007) as técnicas de remediação podem ser divididas em:

- Tecnologia de destruição;
- Tecnologias de separação física

Ou mesmo podem ser separadas em:

- Técnicas *ex-situ*, em que se deve escavar o local e depois realizar o tratamento, ou tratamento do material ou resíduo fora do local da contaminação.
- Técnicas *in-situ*, em que a remediação ocorre no local contaminado.

Ambas as técnicas tem vantagens e desvantagens, mas a vantagem da *ex-situ* em relação à *in-situ* é o tempo de remediação menor em relação ao *in-situ*, porém tem um custo maior em relação ao transporte (EPA, 2007).

Para CASTELO-GRANDE et al., 2007 as tecnologias de destruição se baseiam no uso de altas temperaturas e métodos químicos, e pode-se separá-las em:

- Incineração;
- Redução Química;
- Vitrificação *in situ*;
- Oxidação Química;
- Fotólise;
- Bioremediação, entre outras.

Já a separação física tem como objetivo reter ou isolar a área contaminada. Como exemplo dessa técnica tem-se a dessorção térmica, lavagem do solo, extração por solventes, extração supercrítica, entre outras.

Em relação aos custos de tratamento de solos e sedimentos contaminados por PCB GOMES et al. (2013), apresentam um levantamento em grande escala de remediação de solos e sedimentos contaminados com PCB (Quadro 2).

Quadro 2: Resumo de aplicações de grande escala para a remediação de solos e sedimentos contaminados com PCB

LOCAL	MEIO	VOLUME TOTAL m ³	TECNOLOGIA APLICADA	DATA	CUSTO DOLAR US \$
Rio Shiawassee, MI, USA	Solo	1.341	Escavação, dragagem e deposição em aterro	1981-1982	13,558,000.00
	Sedimento	1.216		2004-2005	
LaSalle Electrical Utilities, IL, USA	Solo	17.782	Escavação e incineração	1983-1985	ND
		51.225		1994	ND
Re-Solve, Inc., MA, USA	Solo	12.233	Escavação e deposição em aterro	1985-1986	ND
	Solo	2.294	Escavação e oxidação química no local	1992-1994	ND
Douglassville e Disposal, PA, USA	Solo	ND	Escavação e incineração	1989	13,400,000.00
Porto de New Bedford, MA, USA	Sedimento	152.911	Dragagem e deposição em aterro	1994-1995	ND
Florida Steel Corporation, FL, USA	Solo	28.747	Escavação, incineração e deposição em aterro	1987-1988 1995-1996	ND
General Electric Co. (Spokane Shop) WA, USA	Solo	ND	Vitrificação	1991-1994	ND
Rose Township Dump Superfund Site Holly, MI, USA	Solo	34.000	Escavação e incineração	1992-1993	12,000,000.00
Rio Maumee, OH, USA	Sedimento	6.100	Dragagem e deposição em aterro	1994-1998	5,000,000.00

Rio Manistique, MI, USA	Sedimento	44.100	Dragagem e deposição em aterro	1994-2000	50,000,000.00
Rio Raisin, MI, USA	Sedimento	20.000	Dragagem e deposição em aterro	1997	6,000,000.00
Estação de radar militar, ártico canadense	Solo	20.000	Escavação e incineração	1999-2006	64,750,000.00
Despejo ilegal de capacitores PCB em Kobe Japão	Solo	68	Extração por Solventes	2002-2003	ND
North Adams, MA, USA	Solo	7.646	Escavação e deposição em aterro	ND	850,000.00
Área industrial, Avilés, Astúrias, Espanha	Solo	10.000	Dessorção Térmica	2003	ND
Rio Hudson PCB Superfund Site NY, USA	Sedimento	2.000.000	Dragagem e deposição em aterro	2009-2012	500,000,000.00
GE-Pittsfield e Rio Housatonic, MA, USA	Solo e Sedimento	183.875	Escavação, dragagem e deposição em aterro	2000-2015	ND

ND: Não Disponível

Fonte: Adaptado GOMES et al.(2013)

No caso de PCB e seus resíduos o processo de incineração ainda é a técnica mais utilizada para destruição dos contaminantes. Apesar de ser relativamente caro, o processo opera em temperaturas de 1100°C a 1300°C, porém em temperaturas da ordem de 400°C a 1000°C em presença de oxigênio, oxidam-se de forma parcial, gerando compostos da classe das Dibenzodioxinas-policloradas (PCDDs) Figura 10 e Dibenzo-furanos-policlorados

(PCDFs) Figura 10, que apresentam elevada toxicidade, e também fazem parte dos 12 poluentes orgânicos persistentes banidos do mundo (STOW, 1997; TOOGE, 2004; PNUD, 2013).

Portanto apesar de ser o processo mais utilizado deve-se ter especial atenção para a não geração dos subprodutos da queima incompleta de PCB, para tanto esse motivo impulsionou o desenvolvimento de outras tecnologias mais limpas de tratamento desse contaminante.

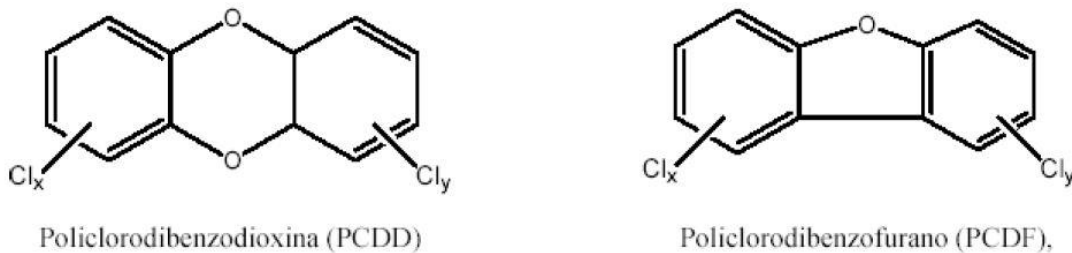


Figura 11: Estrutura molecular de uma Dioxina (PCDD) e de um Furano (PCDF)

Fonte: RIVERA e ABAD, 2003

A bioremediação é uma técnica muito utilizada e estudada, podendo ser aplicada em via aeróbica e anaeróbica. Dependendo da extensão dos danos da área e do contaminante os microrganismos utilizados pode ser os pré-existentes no ambiente (BORJA et al., 2005).

As principais condições para que ocorra a bioremediação são: pH, a disponibilidade de nutrientes, a temperatura e a presença de outros contaminantes (OTTEN, 1997).

Outra técnica de tratamento de solos contaminados com PCB utilizados foi apresentado por VALENTIN (2000) em que o contaminante foi extraído do solo *in situ* por solventes como o etil acetato e metil isobutil acetona em que a remoção atingiu 99%.

A oxidação química é uma técnica de remediação de solos contaminados já estabelecida se baseando na aplicação de agentes oxidantes fortes para degradar os produtos orgânicos (WATTS e TEEL, 2006).

Especial ênfase tem sido dada para essas técnicas tanto que em 1990 foi criada uma nova classe de técnica a *In Situ Chemical Oxidation* (ISCO). Neste caso deve-se estudar a reatividade do agente oxidante com o contaminante e a transferência de massas entre as fases adsorvidas e aquosas que é onde ocorre a reação de oxidação (WATTS, 1998).

Os agentes oxidantes mais utilizados na ISCO são: Ozônio (O₃); Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂); Permanganato de Potássio (KMnO₄); Cloro (Cl₂). Cada qual com suas vantagens e desvantagens, com aplicação dependendo do local e do contaminante a ser degradado (WATTS e TEEL, 2006).

2.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Pesquisas recentes têm mostrado que os processos mais eficazes e eficientes na degradação/oxidação de poluentes orgânicos como PCB são os denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) (VENNY et al., 2012; AHMAD et al., 2011; PRZADO, 2007; MANZANO et al., 2003) que são caracterizados, principalmente pela geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que por sua vez apresentam alto potencial padrão de oxidação ($E_0=2,8\text{ V}$), superior aos de outras espécies oxidantes, tais como O_3 ($E_0=2,1\text{ V}$), H_2O_2 ($E_0=1,77\text{ V}$), Cl_2 ($E_0= 1,5\text{ V}$) e podem ser utilizados no tratamento de águas, efluentes, sedimentos e solos (SAFARZADEH-AMIRI, et al., 1996; ANDREOZZI, 1999; MATTOS et al., 2003; NOGUEIRA, et al., 2007; GARRIDO-RAMÍREZ, 2010).

Devido principalmente as características de gerar uma grande mudança na estrutura do contaminante alcançando, na maioria dos casos, a mineralização completa gerando como produtos água, dióxido de carbono e ânions inorgânicos (GARRIDO-RAMIREZ, 2010) e também vantagens como a possibilidade de uso de baixas concentrações de reagentes com um bom custo-benefício, os POAs passaram a ser os processos mais estudados na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes (BRITO e SILVA, 2012; FIOREZE et al., 2014, ARAÚJO, K. et al., 2014).

O Quadro 3 representa os POAs mais estudados, diferenciados pela forma de gerar o radical hidroxila responsável pela oxidação do contaminante e pelo uso ou não de reações fotoquímicas. (YING-SHIH, 2010; BABUPONNUSAMIA, 2012).

Quadro 3: Processos oxidativos avançados mais estudados.

Não Fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonização	Fotólises no ultravioleta de vácuo
Fenton	UV/Ozônio
Oxidação eletrolítica	UV/ peróxido
Ultrassom	Foto-Fenton
	Fotocatálises TiO_2

Fonte: BABUPONNUSAMIA, 2012.

O presente trabalho utilizou os processos Fenton e foto-Fenton pelo seu destaque em degradar eficientemente compostos alifáticos clorados, aromáticos clorados, PCB, nitroaromáticos, azo corantes, clorobenzeno, fenóis (MANZANO et al., 2003; PIGNATELLO

et al, 2006; NOGUEIRA et al, 2007; PRZADO, 2007; POLICARPO, 2008, AHMAD et al., 2011; VENNY et al., 2012) para avaliar a remoção da matéria orgânica da terra *Fuller* contaminada.

2.5.1. Processos Fenton e Foto-Fenton

O processo Fenton é conhecido desde 1894, quando se descobriu que o íon ferro promove a oxidação do ácido tartárico na presença do peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894), mas só anos mais tarde foi atribuída à atividade oxidante ao radical hidroxila (HABER, 1934).

O início do estudo do processo Fenton como POA para degradação de poluentes foi feito por PIGNATELLO (1992) e continua sendo estudado por vários pesquisadores (YEH et al., 2002; MESQUITA, 2004; VILLA; NOGUEIRA, 2006; NOGUEIRA, et al., 2007; BRITO e SILVA, 2012; SACAMOTO, 2014).

A equação 1 representa o processo Fenton (NOGUEIRA et al, 2007):



Em meios ácidos os íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, e aumentando-se o pH surgem novas espécies hidroxiladas, cujo primeiro equilíbrio de hidrólise está representado na equação 2 (NOGUEIRA et al, 2007):



Para simplificar o aquo complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ será representado por Fe^{3+} ou $\text{Fe}(\text{III})$, quando complexos de $\text{Fe}(\text{III})$ são expostos a radiação UV, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de $\text{Fe}(\text{III})$ a $\text{Fe}(\text{II})$ e oxidação do ligante (Equação 3), formando radical hidroxila (NOGUEIRA et.al, 2007).



O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton (Equação 3). Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. A utilização de $\text{Fe}^{2+/3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é chamada de reação foto-Fenton (NOGUEIRA et al, 2007).

Os mecanismos para a reação do radical hidroxila com moléculas orgânicas vem sendo discutido por pesquisadores (LEGRINI, et al. 1993; MANZANO, 2003; NOGUEIRA et al, 2007; SILVA, 2007; AHMAD, 2011) e os mais aceitos são (Equação 4 e 5):

I-Abstração de hidrogênio



II-Adição eletrofílica



III-Transferência de elétron



A eficiência e eficácia do POA em solos, sedimentos e material adsorvente dependem de fatores como: tipo e concentração de ferro, concentração de peróxido, presença de outros compostos orgânicos competitivos pela hidroxila, pH (WATTS et al., 1994).

MANZANO et al., (2003), contaminou uma amostra de solo arenoso do sudoeste da península Ibérica, com 100 mg Kg^{-1} de Aroclor 1242. Utilizando o processo Fenton, por experimentação após 72 horas de reação, com agitação constante, temperatura ambiente e pH próximo à 2,7 obteve 98% de eliminação da estrutura original do PCB, usando para isso uma concentração de $\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}=1,7 \text{ mmol L}^{-1}$.

POLICARPO (2008), contaminou um solo da cidade de São Bernardo do Campo-SP, com 6000 mg Kg^{-1} de OMI (mistura comercial de PCB), utilizando o processo Fenton, por experimentação após 24 horas de reação, com agitação constante, temperatura ambiente e pH sem alteração, obteve em torno de 90% de eliminação das espécies penta-hexa-heptaclorobifenila, usando para isso uma concentração de $\text{H}_2\text{O}_2= 2,07 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}= 40,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

VENNY et al.(2012) apresenta uma revisão da aplicação de Fenton em diversos tipos de solo (Quadro 4) .

Quadro 4: Resultados de processo Fenton em diferentes tipos de solos

Tipo de Solo Contaminado	Congêneres PCB/ % ou Conc.	Relação H ₂ O ₂ / Ferro	[H ₂ O ₂] em mol L ⁻¹	Condições Experimentais	Parâmetro Estudado	% Remoção	Obs
Lixão Alta Carga Orgânica	PCB 47/ 6,57%	6-20%/ 2-12mM	1,96-6,53	pH 2-3; Temp. 20°C; Tempo=8h	Dosagem de H ₂ O ₂ e remoção PCB	FeII=38% FeIII=46%	Eficiência do Fenton influenciada por propriedades do solo.
Solo Argilo-Arenoso	PCB 58-130/ não tem	1 para 1	0,65-6,32	<i>ex situ</i> Temp. 20°C ± 2	Efeito da temperatura na reação de Fenton, <i>ex situ</i> > 40°C	<i>ex situ</i> 89-98%	Tratamento <i>ex situ</i> foi mais eficiente com Fe ₂ O ₃ MgO
Solo Arenoso	PCB 100/ não tem	1-10%/ 0-1500ppm	0,33-3,26	pH 2,65-2,85 Temp. 15°-25°C Tempo=72h com agitação	Conc. de H ₂ O ₂ e Fe, Temperatura agitação	52-100	Maior concentração de H ₂ O ₂ = maior degradação PCB

Fonte: Adaptado de VENNY et al., 2012

Salienta-se que todos os textos encontrados referentes a aplicação de processo Fenton em solo, ocorreram com contaminações experimentais em solos específicos, até dezembro de 2014 em pesquisa nas bases de dados científicas não foi encontrado nenhum trabalho que aplicou o processo Foto-Fenton em terra *Fuller* contaminada com OMI.

O presente trabalho utilizou uma matriz que por definição é uma terra adsorvente, utilizada para reter contaminantes de degradação do OMI (mistura comercial de PCB), e não foi encontrado na literatura trabalhos com este tipo de material usando Fenton e foto-Fenton e pode contribuir de forma significativa com a redução do impacto ambiental, por promover o aumento da vida útil do material.

3. MATERIAS E MÉTODOS

A terra *Fuller* virgem como recebida é original de Ochlocknee, Georgia, U.S.A, como pode-se verificar no anexo A.

3.1. Área Superficial Específica

Como visto anteriormente terra *Fuller* é o material adsorvente mais utilizado para regeneração de OMI, um dos fenômenos que rege a disponibilidade do contaminante para um tratamento efetivo de degradação é a adsorção. Este fenômeno depende da área superficial da terra *Fuller* pois indica a área disponível para adsorção do contaminante.

A área superficial da terra *Fuller* virgem, contaminada e tratada foi determinada utilizando-se um equipamento da Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System, por adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso na amostra, sob temperatura de -198°C (nitrogênio líquido) e vácuo.

As amostras foram secas, a 60°C por 12 horas, em estufa de circulação de ar marca Quimis modelo Q314M, posteriormente foram pesados 0,2 g da amostra e colocada no sistema, que permanece em equilíbrio térmico durante 600 segundos. As medidas de BET da terra *Fuller* virgem, contaminada e pós-tratamento foram feitas no Complexo Laboratorial de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI-Campus Itajubá).

A área superficial específica foi determinada automaticamente pelo equipamento que gera o valor pelo ajuste do modelo de Brunauer Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938).

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x). As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados (KLAUSS, 2003).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo (KLAUSS, 2003).

A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Então, o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra e provoca uma série de irradiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, elétrons auger, fótons e raios X. Estas informações podem ser captadas por detectores e assim fornecer informações da topografia, composição ou cristalografia do material, com aparência tridimensional e resolução da ordem de 1 a 5 nm (CALLISTER JUNIOR, 2008).

As imagens geradas por detectores de elétrons secundários possibilitaram observar a morfologia e a microestrutura da terra *Fuller* virgem, contaminada e pós-tratamento. Para as análises de MEV utilizou-se o microscópio Shimadzu, modelo SS-550, do Complexo Laboratorial de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI-Campus Itajubá).

O procedimento operacional consistiu na deposição da terra *Fuller* virgem, contaminada e pós-tratamento sobre fitas de carbono, e o equipamento gerava as imagens.

3.3. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X em policristais é muito utilizada para identificação e caracterização de compostos cristalinos. Informações como as fases presentes, tamanho das partículas e alguns parâmetros estruturais como geometria de rede, orientação de um simples cristal e defeitos podem ser obtidas. Quando raios X de comprimento de onda bem determinados difratam em um cristal desconhecido, a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina (CULLITY, 1978).

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raio X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da

diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (Equação 7):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Equação 7})$$

Apresentada na Figura 11, em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (VAN VLACK, 1984).

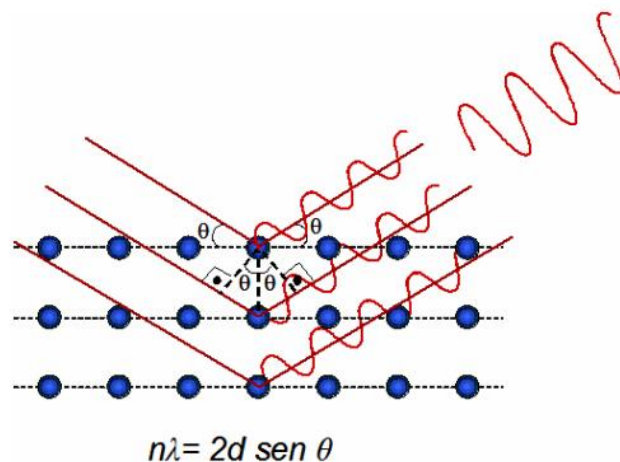


Figura 12: Difração de raios X por um cristal e equação de Bragg

Fonte: KLUG; ALEXANDER, 1974

O feixe difratado pode ser expresso por picos registrados num difratograma. O padrão difratométrico pode ser observado como uma coleção de perfis de reflexões, cada qual com sua altura de pico, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} . As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou a distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, que permite a sua identificação pelas posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (KLUG; ALEXANDER, 1974).

A terra *Fuller* virgem, contaminada e pós-tratamento foram submetidas às análises de difração de raios X feitas no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI-campus Itajubá). Os difratogramas de raios X foram feitos em um difratômetro com anodo rotatório da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro, empregando as

condições experimentais de radiação $\text{CuK}\alpha$, $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$, tempo de contagem por ponto de 0,5s, tensão do filamento 42kV e passo de $0,02^\circ$.

3.4. Espectrometria Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de IV é uma técnica analítica rápida e versátil, além de ser não destrutiva, não invasiva, de baixo custo, permite a análise de parâmetros não químicos e pode ser utilizada em amostras líquidas e sólidas (NUNES, 2008).

Os equipamentos existentes, em geral, têm como princípio o interferômetro de Michelson, atuando em sistema de mono ou duplo feixe. Assim como qualquer técnica espectroscópica, a espectroscopia no IV é devida à interação da radiação, no caso IV, com a matéria, e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. A faixa de radiação do infravermelho, no espectro eletromagnético, ocorre na faixa entre o visível e microondas, sendo que a faixa de maior interesse se encontra na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (CANTOR e SCHIMMEL, 1980).

Para que uma determinada molécula apresente absorção no IV, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos são as alterações da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, alternadamente. Já as deformações angulares podem consistir de uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula (SIESLER, 2008).

Uma porção muito pequena da amostra seca foi colocada no equipamento (Spectrum 100, FT-IR Spectrometer, Perkin Elmer) no modo de leitura de meios sólidos, para leitura nas faixas compreendidas entre 1 a $10^3 \mu\text{m}$. A terra *Fuller* virgem, contaminada e pós-tratamento foram submetidas às análises de IV, feitas na Central Analítica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI-Campus Itajubá).

3.5. Determinação do valor de pH

O valor de pH da terra *Fuller* virgem e contaminada foi determinado utilizando a metodologia Embrapa (EMBRAPA, 2009). O procedimento consistia em adicionar à 10 g de terra *Fuller* (Virgem ou Contaminada) 100 mL de água destilada, sob agitação manual e após

repouso de uma hora, a leitura foi feita com pHgâmetro digital, marca Digimed. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

O valor de pH para início do processo Fenton e Foto-Fenton, consistia em pesar 10 g de terra *Fuller* Contaminada, pesagem da quantidade de sulfato férrico correspondente a concentração pré-determinada, adição da água destilada no volume correspondente as concentrações dos reagentes pré-determinadas, ajuste do pH nos casos já pré determinados e posterior adição do volume de peróxido de hidrogênio concentrado com medição do pH em pHgâmetro digital marca Digimed, no Laboratório de Análise de Solos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes). O pH foi ajustado para 2,5 com ácido sulfúrico concentrado ou o experimento foi iniciado sem ajuste de pH.

3.6. Determinação de Ferro

A quantidade de ferro total presente na terra *Fuller* virgem foi determinada utilizando a metodologia Embrapa (EMBRAPA, 2009). O procedimento consistia em adicionar em um erlenmeyer 10 cm³ de terra *Fuller* virgem, 100 ml de solução extratora mehlich 1 (ácido sulfúrico 0,0125 mol L⁻¹ e ácido clorídrico 0,05 mol L⁻¹), agitação rápida por 5 minutos com posterior repouso por 16 horas. Após o repouso o líquido sobrenadante foi retirado e analisado por um espectrofotômetro de absorção atômica marca GBC, modelo Avanta, no Laboratório de Análise de Solos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes).

3.7. Determinação de Óleos e Graxas

A determinação de Óleos e Graxas foi feita pelo método de extração em soxhlet, em massa bruta de terra *Fuller*, Método 9071B Environmental Protection Agency (EPA, 1998).

Foram pesados em balança semi analítica marca Bel modelo M503i, 5 g de terra *Fuller* Virgem, contaminada e tratada em cartuxo confeccionado com papel de filtro, depois o conjunto foi levado para equipamento de extração tipo Soxhlet marca Marconi modelo MA447, no Laboratório de Bromatologia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes), o solvente utilizado foi o hexano, com tempo de extração de 7 horas, após

extração as amostras foram secas em estufa de secagem com circulação de ar marca Quimis modelo Q314M, à 60°C, por 30 minutos, e pesadas novamente para cálculo pela Equação 8:

$$\% \text{ Óleos e Graxas} = [(M_i - M_f) / M_p] * 100 \quad (8)$$

Onde:

M_i = Massa conjunto (cartucho + amostra) antes da extração;

M_f = Massa conjunto (cartucho + amostra) depois da extração e secagem;

M_p = Massa de terra *Fuller* pesada;

Os extratos gerados foram armazenados em frasco âmbar para posterior utilização na determinação de produtos orgânicos como bifenilas policloradas (PCB).

A porcentagem de remoção de óleos e graxas foi calculada pela diferença do valor inicial de óleos e graxas e o valor final de óleos (pós-tratamento) Equação (9).

$$\% \text{ Remoção} = \{ 100 - [(V_f * 100 / V_i)] \} \quad (9)$$

V_i = valor inicial de óleo (antes do tratamento)

V_f = valor final de óleo (pós-tratamento)

3.8. Determinação de Carbono Total

Devido a alta carga orgânica adsorvida na terra *Fuller*, foi determinado o teor de carbono total. Para tal 1 g de terra virgem, contaminada ou pós-tratamento, foram pesados em balança semi analítica marca Bel modelo M503i, em seguida essas amostras foram colocadas em estufa de secagem a 100°C por uma hora, após a secagem as amostras ficaram em dessecador até temperatura ambiente e foram pesadas novamente, para determinação do teor de umidade.

Posteriormente essas mesmas amostras foram colocadas em forno tipo mufla marca Quimis, modelo Q318M, a 1000°C por uma hora. Após calcinação as amostras foram colocadas em dessecador até temperatura ambiente, e pesadas novamente para cálculo de carbono total, o valor foi calculado através da média simples da diferença gravimétrica, as análises foram feitas no Laboratório de Bromatologia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS-Campus Inconfidentes).

3.9. Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio é definida como a quantidade de um oxidante específico que reage com a amostra em condições controladas, sendo que a quantidade de oxidante consumida é expressa em termos de equivalentes de oxigênio.

Tanto os componentes orgânicos quanto os inorgânicos estão sujeitos a oxidação, mas os componentes orgânicos são predominantemente o de maior interesse.

Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio utilizou-se o método de refluxo fechado, método 5220D (ASTM, 2005), com 1 g de terra *Fuller* contaminada e tratada, e as devidas diluições para leitura no equipamento (Espectrofotômetro marca FENTO, modelo 600S), no Laboratório de Análise de Solos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes).

3.9.1. Determinação de DQO da Fase Líquida Pós Fenton

Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio utilizou-se o método de refluxo fechado, método 5220D (ASTM, 2005), espectrofotometricamente (Espectrofotômetro marca FENTO, modelo 600S) no Laboratório de Análise de Solos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes).

3.10. Determinação de Peróxido de Hidrogênio

Durante os experimentos a concentração de peróxido de hidrogênio presente no meio reacional foi monitorada espectrofotometricamente (Espectrofotômetro marca FENTO, modelo 600S, no Laboratório de Análise de Solos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes)), pela formação de peroxovanádio gerado pela reação de peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).

3.11. Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa

A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), foi a escolhida devido a poderosa capacidade que esta técnica possui para separação dos

compostos, e também ao fato da norma ABNT-NBR 13882-2008 especificar que a determinação e quantificação de PCB deve ser feita por esta técnica.

A técnica de GC/MS possui ainda precisão e a possibilidade de identificar cada substância por sua fragmentação característica, além da possibilidade de quantificá-las. Uma vez definida a técnica, todo o método foi adaptado para que as análises fossem efetuadas, com os extratos concentrados e com a adequada limpeza, diluição e filtração destes para posterior injeção no sistema de análise.

Os extratos gerados na determinação de óleos e graxas da amostra contaminada e da amostra tratada (experimento de melhor eficácia) foram os utilizados para determinar a concentração de PCB.

Antes da injeção da amostra no cromatógrafo foi necessário um tratamento da amostra, pois como o procedimento de extração não é seletivo, as amostras podem conter outros produtos orgânicos que prejudicariam a análise, por isto foi necessário realizar o clean-up das amostras utilizando o método proposto pelo Departamento de Alimentos e Agricultura da Califórnia (USA).

Este método consistiu de adsorção das substâncias polares utilizando Florisil 100 – 200 mesh com sulfato de sódio anidro (Merck). Para isto, foi necessária a ativação do Florisil a 130°C por 1 hora e a desidratação do sulfato de sódio à 105°C por 1 hora.

Posteriormente foram adicionados 3,5 cm de Florisil e 1,0 cm de sulfato de sódio anidro ao topo em uma coluna de vidro (1,0 cm de diâmetro interno x 28,0 cm de comprimento).

Com a coluna já preparada, as fases estacionárias foram ativadas com 5,0 mL de solução de 10 % (v/v) de acetona em n-hexano deixando eluir o solvente até 1,0 cm acima da camada de Florisil sendo adicionado mais 5,0 mL de n-hexano. Salienta-se que para cada extrato foi feita uma coluna diferente e aplicado o método descrito anteriormente.

Os solventes de lavagem foram descartados conforme as normas para descartes de resíduos químicos do IFSULDEMINAS-campus Inconfidentes.

O extrato obtido na fase da determinação de óleos e graxas da terra *Fuller* contaminada e da terra *Fuller* tratada (no tratamento mais eficaz) que por sua vez foram concentrados até um volume de 10 mL e armazenado em frasco âmbar, sob refrigeração até a análise.

As amostras foram diluídas de acordo com a faixa de trabalho com mistura de Acetona (Dinâmica) e n-hexano (Vetec), na proporção de 1:1, filtradas em membrana de 0,45 µm e injeção no GC/MS.

O cromatógrafo utilizado foi da marca Agilent, modelo 7890^a, Autosample 7693, Detector 5975C, com uma Coluna cromatográfica com fase estacionária 5% Fenil-95 % Dimetilpolisiloxano [HP – 5MS (30m X 0.250mm X 0.25 μ m)].

O método cromatográfico consistiu nas condições otimizadas no GC/MS, Tabela 6, volume de injeção 1 μ L, vazão de hélio (99,999%) foi de 1,00 mL/min, temperatura do Quadrupolo – 150°C, com impacto de elétron de 70 e.V.

Tabela 6: Condições utilizadas no desenvolvimento do método GC-MS para determinação de PCB

Injetor	300°C
Forno	110°C por 1 min
	110°C-200°C à 25°C/min
	200°C por 1 min
	200°C-260°C à 2°C/min

Fonte: Próprio Autor

Os íons analisados no modo Monitoramento Seletivo de Íons (SIM) foram divididos em grupos de acordo com o perfil de fragmentação (m/Z) de PCB similares. Os grupos foram:

Tabela 7: Grupos utilizados no desenvolvimento do método GC-MS para determinação de PCB

Grupo1	152	186	222
Grupo2	186	221	256
Grupo3	220	256	292
Grupo4	254	292	326
Grupo5	254	358	394
Grupo6	281	355	429

Fonte: Próprio Autor

A quantificação utilizada foi por padronização externa. Injeções em triplicata de 1,00 μ L de uma solução que consistia na mistura de congêneres de PCB1242, 1254 e 1260(Sigma-Aldrich) e concentrações variando de 0,7 a 2,5 μ g/mL.

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados a partir dos dados da curva analítica (Equação 10 e 11), conforme recomendado pela IUPAC (CURRIE, 1994, 1999).

$$LD = 3,3 \text{ s/b}$$

(10)

$$LQ = 3 \times LD \quad (11)$$

onde, s é o desvio padrão da curva analítica e b é o coeficiente angular da curva analítica.

3.12. Processo Fenton e Foto-Fenton

3.12.1. Planejamento Experimental

Com a pesquisa bibliográfica estabelecida foi realizada uma série de experimentos de acordo com a técnica de planejamento experimental fatorial completo 2^4 (dois níveis, quatro variáveis), os valores estabelecidos foram os dois melhores experimentos dos trabalhos de POLICARPO (2008) e MANZANO et al. (2003). A Tabela 8 relaciona os valores das variáveis níveis -1 e +1, da Tabela 9.

Tabela 8: Valores das variáveis correspondentes aos níveis baixo (-1) e alto (+1) da Tabela 9.

Fator	Nível Inferior (-1)	Nível Superior (+1)
[H ₂ O ₂]	1,47 mol L ⁻¹	2,07 mol L ⁻¹
[Fe]	1,7 mmol L ⁻¹	40 mmol L ⁻¹
pH	2,5	4,0
Radiação	Sem	Com

Fonte: Próprio Autor

As condições do planejamento experimental são apresentados na Tabela 9, e as condições dos experimentos controles são apresentados na Tabela 10.

Tabela 9: Planejamento experimental para aplicação de Fenton-Foto-Fenton cujas variáveis foram: Concentração de H_2O_2 [H_2O_2], Concentração de Fe [Fe], pH e Radiação.

Experimento	[H_2O_2]	[Fe]	pH	Radiação
1	+1	+1	+1	+1
2	-1	-1	-1	-1
3	-1	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1	-1
5	-1	-1	-1	-1
6	-1	-1	-1	+1
7	+1	-1	-1	-1
8	+1	-1	-1	+1
9	-1	+1	-1	+1
10	-1	-1	+1	+1
11	+1	+1	+1	-1
12	-1	-1	+1	-1
13	+1	-1	-1	-1
14	-1	+1	-1	+1
15	-1	+1	-1	+1
16	+1	-1	+1	+1
17	-1	-1	-1	+1
18	-1	+1	-1	-1
19	-1	-1	-1	+1
20	-1	-1	+1	+1
21	-1	+1	+1	+1
22	-1	+1	+1	-1
23	+1	+1	+1	+1
24	-1	+1	-1	-1

25	+1	+1	-1	+1
26	+1	-1	-1	+1
27	+1	+1	+1	+1
28	+1	-1	+1	-1
29	+1	-1	-1	+1
30	+1	-1	+1	+1
31	+1	-1	-1	-1
32	-1	-1	+1	-1
33	+1	+1	-1	+1
34	-1	+1	-1	-1
35	-1	+1	+1	+1
36	+1	+1	-1	+1
37	+1	+1	-1	-1
38	+1	-1	+1	+1
39	+1	+1	+1	-1
40	-1	-1	-1	-1
41	-1	+1	+1	+1
42	+1	-1	+1	-1
43	+1	+1	-1	-1
44	+1	+1	+1	-1
45	-1	+1	+1	-1
46	+1	-1	+1	-1
47	+1	+1	-1	-1
48	-1	-1	+1	+1

Fonte: Próprio Autor

São apresentados na Tabela 10 as condições para os experimentos controles.

Tabela 10: Planejamento experimental de experimentos controles de Fenton-Foto-Fenton cujas variáveis foram: Concentração de H_2O_2 [H_2O_2], Concentração de Fe [Fe], pH e Radiação.

Experimento	[H_2O_2]	[Fe]	pH	Radiação
1	0	0	+1	-1
2	0	0	+1	+1
3	0	0	-1	-1
4	0	0	-1	+1
5	-1	0	+1	-1
6	-1	0	+1	+1
7	-1	0	-1	-1
8	-1	0	-1	+1
9	+1	0	+1	-1
10	+1	0	+1	+1
11	+1	0	-1	-1
12	+1	0	-1	+1
13	0	-1	+1	-1
14	0	-1	+1	+1
15	0	-1	-1	-1
16	0	-1	-1	+1
17	0	+1	+1	-1
18	0	+1	+1	+1
19	0	+1	-1	-1
20	0	+1	-1	+1

Fonte: Próprio Autor

3.12.2. Experimentos de Degradação com Reagente de Fenton

A etapa de degradação com os reagentes de Fenton foi definida a partir das condições disponíveis em escala de laboratório, tomando como referência os trabalhos de POLICARPO et al.,(2008) e MANZANO et al., (2003). O sistema operacional foi em batelada com uma única adição de reagentes, cujas concentrações variaram de acordo com as condições experimentais impostas no planejamento experimental (Tabela 8).

A terra *Fuller* contaminada foi pesada em alíquotas de 10 g em erlemeyer de 125 mL, totalmente vedado com papel alumínio (Figura 12) para que o sistema não recebesse radiação exterior. Em cada erlenmeyer foram adicionados 30 mL de água destilada (volume total de reação) e só depois foram adicionados os reagentes de Fenton na quantidade segundo as condições experimentais pré-estabelecidas, após a adição dos reagentes os frascos eram colocados na mesa agitadora por 24 horas, todos os experimentos foram feitos em triplicata. Os experimentos foram feitos no Laboratório de Análise de Solos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes).



Figura 13: Frascos utilizados nos experimentos de processo Fenton

Fonte: Próprio Autor

3.12.3. Experimentos de Foto-Degradação com Reagente de Fenton

A terra *Fuller* contaminada foi pesada em alíquotas de 10 g em erlenmeyer de 125 mL, em cada erlenmeyer foi adicionado 30 mL de água destilada (volume Total de reação) e só depois foram adicionados os reagentes de Fenton na quantidade segundo as condições experimentais pré-estabelecidas, após a adição dos reagentes o erlenmeyer era colocado na mesa agitadora por 24 horas sob radiação UV $\lambda_{\max}=254$ nm (Figura 13), foi utilizada 1 (uma) lâmpada germicida de 15 watts com comprimento de onda $\lambda_{\max}=254$ nm , instalada a 20 cm de altura em relação aos erlenmeyers, todos os experimentos foram feitos em triplicata. Os experimentos de foto-degradação foram feitos no Laboratório de Análise de Solos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais campus Inconfidentes (IFSULDEMINAS- Campus Inconfidentes).



Figura 14: Frascos utilizados nos experimentos de processo Foto-Fenton

Fonte: Próprio Autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos em 3 etapas fundamentais:

- 1- Etapa: Consistiu em caracterizar a terra Fuller virgem e contaminada;
- 2- Etapa: Consistiu em aplicar o processo Fenton e foto-Fenton, e determinar a melhor condição de eficácia;
- 3- Etapa: Consistiu em caracterizar a terra Fuller Tratada na melhor condição de eficácia.

4.1. Área Superficial Específica (BET)

O valor da área superficial da terra virgem foi de $88,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ valor próximo ao encontrado por Oliveira (2010) que foi de $84,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em material semelhante a terra *Fuller* (atapulgita de Guadalupe-PI).

A Terra *Fuller* Contaminada a qual foi saturada com OMI apresentou área superficial de $4,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ que representa 4,7% da área inicial, ou seja 95,3% da área superficial da terra *Fuller* virgem foi preenchida com OMI.

4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a MEV Figura 14, verifica-se que a terra *Fuller* virgem (Figura 14 A) apresenta uma superfície acidentada, com grânulos, interstícios e uma imagem “limpa” ao contrário da terra *Fuller* contaminada (Figura 14 B) que apresenta uma superfície compactada, lisa, sem grânulos.

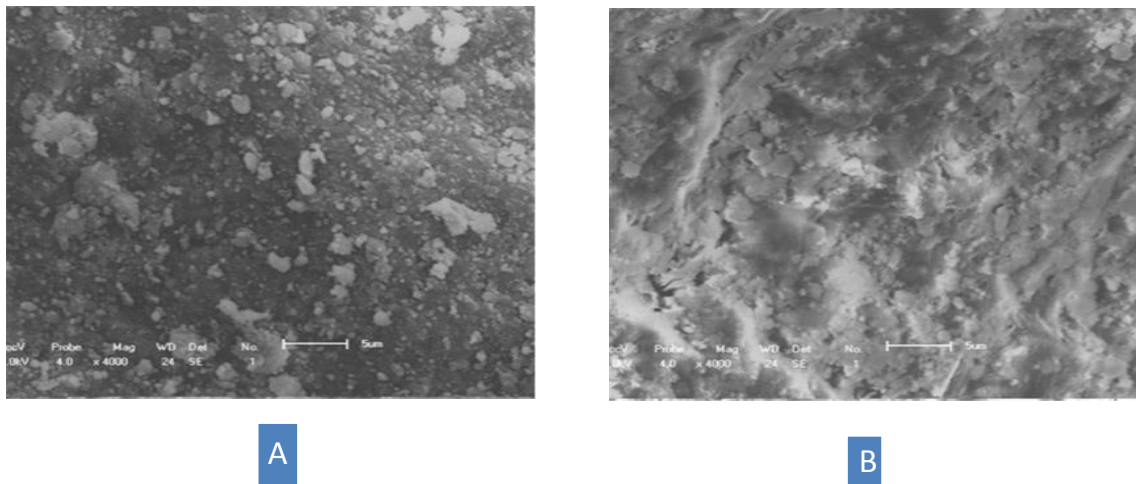


Figura 15: Microscopia Eletrônica de Varredura da terra *Fuller*, ampliada 4.000 vezes: terra *Fuller* Virgem (A), terra *Fuller* Contaminada (B)

Ao se realizar as análises de MEV do presente trabalho foi definida uma escala de ampliação onde nas três amostras (Virgem, Contaminada e Tratada) fosse visualizada a mudança na superfície, pelo fato da amostra contaminada ter grande quantidade de matéria orgânica, optou-se por uma escala de ampliação menor, mas que fosse possível visualização das mudanças, por fim definiu-se a escala de ampliação em 4000 vezes.

A Figura 14 A que representa a terra *Fuller* Virgem apresenta uma estrutura granular diferente da relatada por COSTA (2011) e OLIVEIRA (2010) que encontraram uma estrutura fibrosa, porém esses autores usaram a atapulgita de Guadalupe-PI que é uma matriz semelhante a terra Fuller virgem do presente trabalho.

Na Figura 14 B, terra *Fuller* contaminada, não é possível visualizar os grânulos, os quais devem estar encobertos pelo óleo que prejudica a nitidez da imagem.

Em relação a terra *Fuller* virgem o presente trabalho aplicou-se uma ampliação de 4000 vezes e escala de 5 µm, COSTA (2011) trabalhou com uma ampliação de 20000 vezes e escala 500 nm enquanto que OLIVEIRA (2010) trabalhou com uma ampliação de 10000 vezes e escala de 1µm, o presente trabalho tinha que definir uma ampliação básica para todas as amostra (virgem, contaminada e tratada) por isso optou-se por essa ampliação.

4.3. Difração de Raios X (DRX)

A terra *Fuller* virgem como recebida foi caracterizada por difração de raio X (Figura 15).

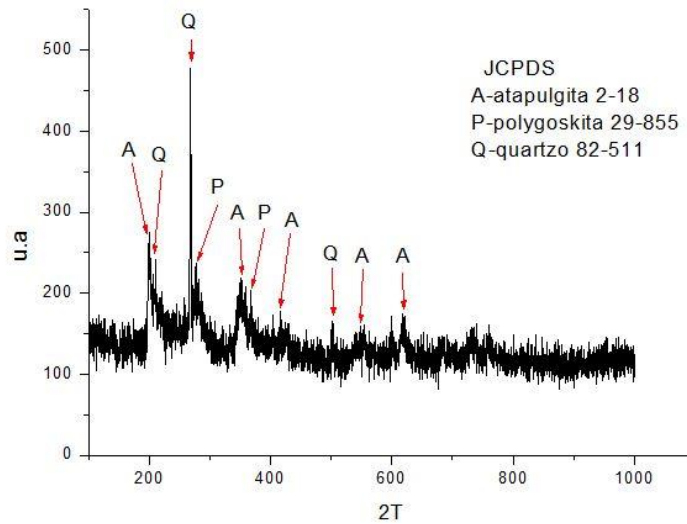


Figura 16: Difratograma de raio X da terra *Fuller* virgem

Fonte: Próprio Autor

Analisando o difratograma foram encontradas três fases, Atapulgita, Polygoskita e Quartzo, cujas respectivas fichas são: JCPDS 2-18, JCPDS 29-855, JCPDS 82-511. O difratograma encontrado no presente trabalho está de acordo com os trabalhos de OLIVEIRA (2010) e COSTA (2011), quando se referem a atapulgita de Guadalupe-PI que é semelhante a terra *Fuller* virgem utilizada neste trabalho.

Quando se compara a terra *Fuller* virgem com a terra *Fuller* contaminada (Figura 16) pouca mudança no difratograma. Indicando que a presença de matéria orgânica não interfere na estrutura do material, sendo que o processo de interação do material e do óleo deve ser adsorção.

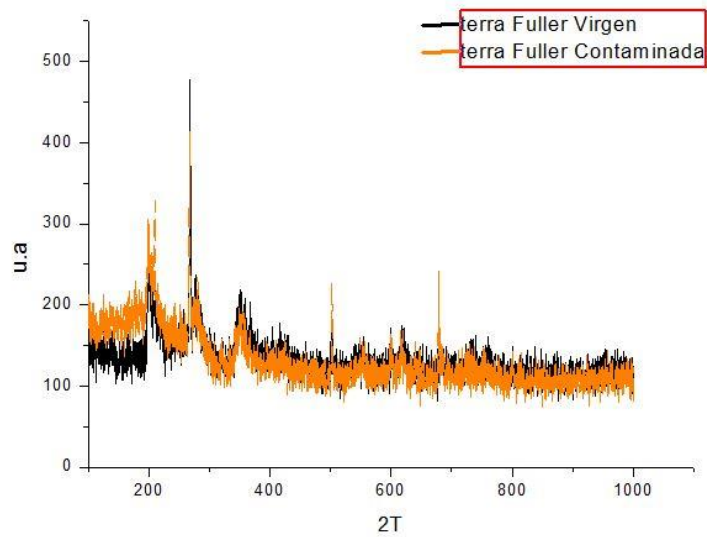


Figura 17: Difratoograma de raios X da terra *Fuller* virgem e contaminada

4.4- Espectrometria Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Pela análise Espectrometria Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier, foram feitos os experimentos, primeiramente com a terra *Fuller* virgem (Figura 17), sem contaminantes, para servir de comparação com a terra *Fuller* contaminada.

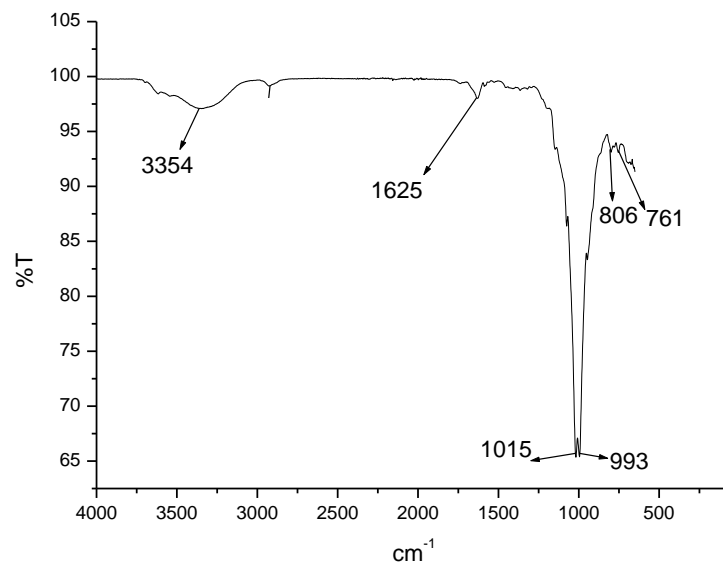


Figura 18: Espectro Infravermelho da terra *Fuller* Virgem

Fonte: Próprio Autor

Avaliando-se a Figura 17, pode-se comparar os resultados com os valores obtidos da literatura na Tabela 11, que representam os principais picos da terra *Fuller*.

Tabela 11: Comparativo dos espectros da terra *Fuller* Virgem e valores da literatura

BANDA (cm ⁻¹)	LITERATURA (cm ⁻¹) AUGSBURGER et al. (1998) apud OLIVEIRA (2010)	VIBRAÇÕES DAS LIGAÇÕES
3354	3395, 3269	v Água Zeolítica
1625	1650	δ Água Total
1015	1036	v SiO ₃
993	983	v SiO ₃
806	800	δ Fe ⁺² -OH + (Mg, Al)-OH + (Mg, Fe)- OH
761	730	v (Al, Mg-O)

Fonte: Próprio Autor

Observa-se na terra *Fuller* Virgem a presença de bandas em 3354 cm⁻¹ que é característico de estiramento vibracional de grupos OH referentes às hidroxilas da água presentes na superfície da argila. A água coordenada ao Mg é confirmada pela banda em 1625 cm⁻¹, e as bandas 1015 cm⁻¹ e 993 cm⁻¹ são características de estiramento vibracional Si – O, a banda 806 corresponde a flexão do grupo OH ligado ao alumínio, o modo de flexão M-OH (M= Al, Fe, Mg) aparece nas frequências mais baixas (800-900 cm⁻¹), enquanto que modos M-O aparecem em frequências inferiores misturados com modos de deformação na banda em 761cm⁻¹ (AUGSBURGER et al. 1998; SHEN et al., 2005; FROST; MENDELOVICI, 2006; OLIVEIRA, 2010).

Pela análise da Tabela 11 verifica-se que as bandas encontradas no presente trabalho correspondem de forma similar às relatadas em outros trabalhos (AUGSBURGER et al. 1998; SHEN et al., 2005; FROST; MENDELOVICI, 2006; OLIVEIRA, 2010) para este tipo de material, especialmente as bandas 3354, 1625, 1015, 993 e 806 cm⁻¹. Para a amostra contaminada com PCB provenientes de uma empresa do setor elétrico obteve-se o espectro de infra-vermelho apresentado na Figura 18.

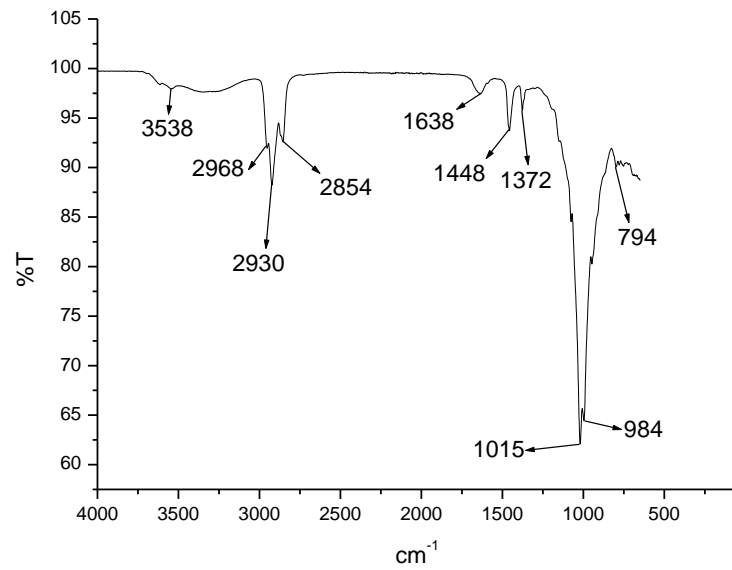


Figura 19: Espectro de infravermelho da terra *Fuller* contaminada

Fonte: Próprio Autor

A partir da Figura 18 foi proposta a Tabela 12 de espectros da terra *Fuller* contaminada.

Tabela 12: Comparativo dos espectros da terra *Fuller* contaminada e valores da literatura

BANDA (cm ⁻¹)	LITERATURA (cm ⁻¹) AUGSBURGER et al. (1998) apud OLIVEIRA (2010)	VIBRAÇÕES DAS LIGAÇÕES
3538	3543	v Água Zeolítica
1638	1650	δ Água Total
1448	1457	PCB
1372	1377	PCB
1015	1036	v SiO ₃
984	983	v SiO ₃
794	800	δ Fe ²⁺ -OH + (Mg, Al)-OH + (Mg, Fe)-OH

Fonte: Próprio Autor

Analisando a Tabela 12 e a Figura 18, pode-se verificar que as bandas características da terra *Fuller* virgem foram mantidas (Bandas 3538, 1638, 1015, 984 e 794 cm^{-1}), porém novas bandas surgiram (Bandas 2968, 2930, 2854, 1448 e 1372 cm^{-1}), as bandas 1448 cm^{-1} e 1372 cm^{-1} , podem corresponder a PCB, pois STANCULESCU et al. (2010) em seu estudo com uma mistura de PCB, extraída a partir de óleo de transformador, com 3 a 8 átomos de cloro verificou que as bandas 1457 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} eram específicas da mistura de PCB.

4.5. Determinação de pH

A medida de pH é de suma importância nas reações de Fenton (Watts, 1970), relata que o pH ótimo de reação é 2,5 para tanto foi feito a determinação de pH na Terra Virgem utilizando-se o método Embrapa (2009) que apresentou um valor médio de 6,83 (Tabela 13), valor este dentro da faixa de pH que é de 5,0 à 7,5 segundo laudo técnico fornecido pela empresa de energia elétrica (anexo A).

Por a terra *Fuller* contaminada conter alta quantidade de OMI adsorvido, e por esse óleo ser hidrofóbico e pouco solúvel em água, praticamente não houve alteração do valor de pH do meio em relação à terra virgem.

Contudo quando no tempo inicial, assim que se adicionava o reagente de Fenton, verificou-se que o pH alcançava o valor de 4,00, devido a adição do sulfato ferroso que em meio aquoso apresenta característica ácida o que ocasionou sua adição.

A literatura indica que o melhor valor de pH para a reação de Fenton é de 2,8 (PIGNATELLO 1992), optou-se por trabalhar com experimentos com pH ótimo de reação, adicionando ácido concentrado até pH=2,5, e também com experimentos em pH sem alteração, ou seja pH=4,0 natural do meio reacional.

Tabela 13: Determinação do valor de pH da terra *Fuller* virgem, Contaminada e após adição de reagentes

	pH				
	1	2	3	Média	Desvio
terra <i>Fuller</i> Virgem	6,85	6,81	6,84	6,83	0,02
terra <i>Fuller</i> Contaminada	6,34	6,37	6,32	6,34	0,03
terra <i>Fuller</i> Contaminada + H_2O_2 + Fe^{++} Tempo Inicial = 0	4,03	4,08	4,07	4,06	0,03

4.6. Determinação de Ferro

A determinação de ferro total utilizando solução extratora mehlich-1, via absorção atômica da terra *Fuller* virgem apresentou $93,35 \pm 3,30$ mg Kg⁻¹ de ferro, este dado foi importante para se entender o quanto de ferro estaria disponível em meio ácido, tendo em vista que é difícil extrair o elemento ferro em ligações mais estáveis, principalmente em óxidos de ferro (MELO et al., 2001).

Na terra *Fuller* contaminada não foi determinado o teor de ferro devido a quantidade de óleo presente na matriz ser incompatível com o método de extração (meio aquoso).

A Tabela 1 mostra valores de óxido de ferro em diversas terras *Fullers*, e especificamente a terra *Fuller* da Geórgia USA apresenta valores de 3,53% e 2,82% em massa. O anexo A, que é o laudo da terra *Fuller* virgem (que é natural da Geórgia USA) como recebida apresenta um valor de óxido de ferro de 5,34% em massa (ou seja 3,7 g de ferro por 100 g de terra Fuller Virgem).

Contudo mesmo a matriz apresentando alto teor de ferro, este está na forma ligada (como por exemplo, óxido de Ferro) e não disponível para o meio reacional, como mostrado via extração ácida. Dessa forma, para os experimentos de degradação foi necessário a adição de ferro.

4.7. Determinação de Óleos e Graxas

Inicialmente a determinação de óleos e graxas na terra *Fuller* contaminada apresentou $34 \pm 1\%$ (m/m) de óleo (ou seja, 340 g de óleo por kg de terra *Fuller* contaminada), valor alto, demonstrando que a terra Fuller é um ótimo material adsorvente, enquanto que a terra Fuller virgem apresentou $2 \pm 0,10\%$ de óleo, devido a vestígios de matéria orgânica presente nos poros, e ao próprio sistema de extração utilizado.

4.8. Determinação de Carbono Total

Inicialmente a terra *Fuller* contaminada continha 350 ± 10 g de carbono por Kg de terra *Fuller* contaminada, este valor reforça e confirma a quantidade de óleo adsorvido na terra Fuller, e a terra *Fuller* virgem apresentou $15,0 \pm 2,0$ g de carbono por Kg de terra *Fuller* virgem, devido provavelmente à resíduos de matéria orgânica.

4.9. Determinação de Demanda Química de Oxigênio

Inicialmente a terra *Fuller* contaminada apresentou $297,0 \pm 8,3$ g Kg^{-1} de oxigênio de DQO, valor muito alto demonstrando que a matriz contaminada é um poluente extremamente perigoso em relação a carga orgânica, enquanto que a terra *Fuller* virgem apresentou $0,3 \pm 0,1$ g Kg^{-1} de oxigênio de DQO.

4.10. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)

O método utilizado e validado no presente trabalho utilizou como base diferentes métodos cromatográficos da literatura a fim de se obter o maior número de bifenilas policloradas detectadas com resolução cromatográfica satisfatória para quantificação analítica, para tanto os trabalhos que embasaram o presente trabalho foram POLICARPO (2008), BAKER (2008) e EPA (1996).

Para isto foi otimizado o método para que as análises fossem efetuadas, com os padrões analíticos de alta pureza ($>99,8\%$).

Para a determinação da concentração de PCB nas amostras de terra *Fuller* contaminadas, que não se conhecia o valor, foi necessário a construção de uma curva de padrões analíticos (Figura 19) através da resposta em área da injeção de padrões com concentrações conhecidas (Tabela 14).

Gerando assim uma equação para quantificação de PCB, segundo as mesmas condições cromatográficas.

Tabela 14: Concentração dos padrões de PCB e áreas cromatográficas obtidas pelo GC/MS.

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Área 1	Área 2	Área 3	Média	Desvio Padrão	CV(%)
0	-	204.137	185.107	194.622	13.456,24	6,91
0,73	10.719.673	9.013.564	10.065.736	10.392.705	462.403,29	4,45
1,31	20.230.117	19.488.404	21.469.225	19.839.261	552.754,56	2,79
1,78	30.200.455	30.208.383	33.715.578	30.204.419	5.605,94	0,02
2,18	42.091.807	40.582.239	42.353.559	42.222.683	185.086,61	0,44

Os limites de detecção e de quantificação foram de 0,19 e 0,64 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente.

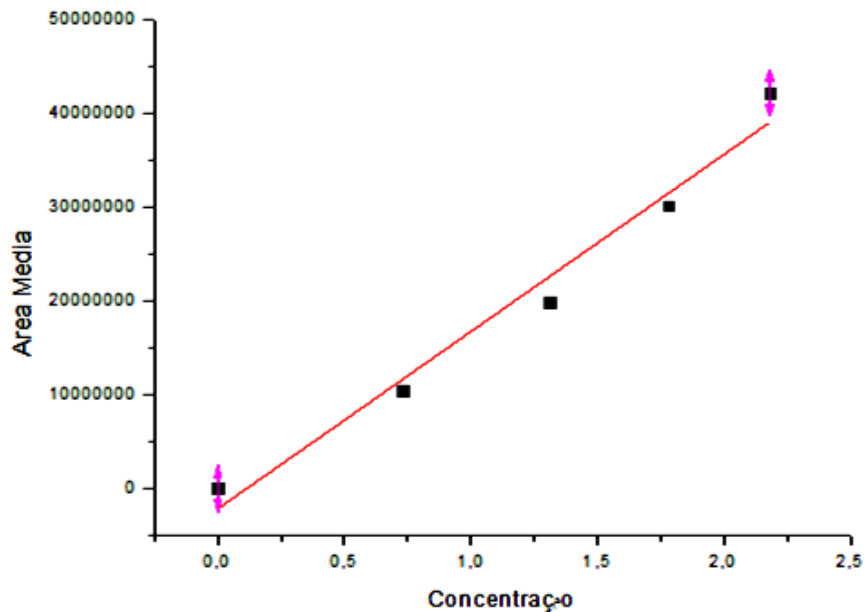


Figura 20: Gráfico de concentração dos padrões de PCB por áreas cromatográficas obtidas pelo GC/MS.

Após a análise da Figura 19 foi possível determinar a equação da reta (Equação 12), utilizando o método dos mínimos quadrados:

$$Y = 18922000X - 2175800 \quad (12)$$

$$r^2 = 0,9687$$

A suposição clássica do gráfico de calibração é que a resposta instrumental (Y) está linearmente relacionada com a concentração do padrão (X), tal como:

$$y = ax + b \quad (13)$$

No qual:

y = resposta medida (área média do pico);

x = concentração da solução;

a = intersecção com o eixo x, quando y = 0;

b = inclinação da curva analítica (sensibilidade de calibração);

Pela equação de reta pode-se chegar as concentrações de PCB da terra *Fuller* contaminada.

Sendo assim redimensionando a Equação 12 obteve-se a Equação 14, que determina a concentração de PCB somente substituindo o valor da área obtida pós-análise cromatográfica das amostras contaminadas, corrigindo com os respectivos fatores de diluição.

$$X = (Y + 2175800) / 18922000 \quad (14)$$

Tabela 15: Quantificação de PCB em terra *Fuller* Contaminada

Experimento	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$ de PCB)	Concentração (mg de PCB Kg Terra ⁻¹)
Branco	0	0
Terra <i>Fuller</i> Contaminada	321,9741	64,3305

Pela análise da Tabela 15 verifica-se a amostra contaminada com OMI continha 64 mg de PCB por Kg terra *Fuller* contaminada, e pela legislação vigente no estado de São Paulo (Lei nº 12.288), referente a resíduos contendo PCB, deve-se considerar esse resíduo como Resíduo Perigoso classe I, sendo que deve-se destinar esse resíduo para aterro controlado para este tipo de contaminante.

Da amostra contaminada, foram obtidos vários picos cromatográficos (Figura 20), onde estes foram identificados a partir do fragmentograma de cada substância eluída em um tempo de retenção (Tabela 17). Os valores de m/z (massa/carga) além das intensidades dos fragmentos de cada pico cromatográfico foram comparadas com a biblioteca NIST[®] versão 2011, e uma proposta de identificação dos intermediários é feita na Tabela 17.

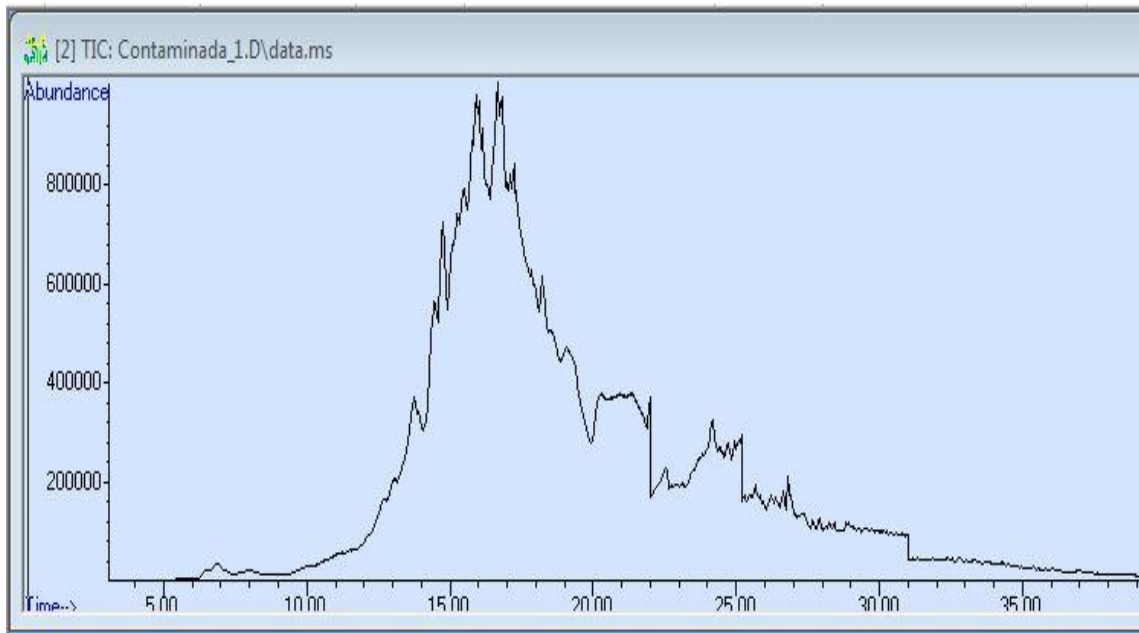


Figura 21: Cromatograma de CG da terra *Fuller* contaminada com OMI, diluída 250 vezes

Fonte: Próprio Autor

Tabela 16: Tempo de retenção(T_r), principais fragmentos e provável substância determinada por GC/MS do solvente utilizado (Branco) para a extração e diluição feita para as amostras de terra *Fuller* contaminada e tratada.

Resultados		
TR (min)	Fragmentos (m/Z)	Provável Substância
Branco (10%(v/v) acetona em n-hexano)		
14.917	152.0	4 (1H) -pirimidinona, 6-metil-2- (1-metiletil)
15.194	152.0; 188.0; 222.0	2,2-Dimetil-1- (2-vinilfenil) propan-1-ona
15.559	152.0; 188.0; 222.0	5-fenetil-1H- [1,2,4] triazol-3-ilamina
15752	152.0; 187.0; 222.0	4 (1H) -pirimidinona, 6-metil-2- (1-metil-etil)
15907	152.0; 187.0; 222.0	4 (1H) -pirimidinona, 6-metil-2- (1-metil-etil)

Fonte: Próprio Autor

Tabela 17: Tempo de retenção, principais fragmentos e provável substância determinada por GC/MS da terra *Fuller* contaminada com OMI.

Resultados		
Tr(min)	Fragmentos (m/Z)	Provável Substância
Terra Fuller Contaminada		
12.946	152.0; 188.0; 222.0	1,1'-bifenil, 2-cloro
13.745	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
14.757	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
15.290	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
15.502	152.0; 188.0; 222.0	3-benzilideno-2,4-pentanodiona
15.877	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
16.037	152.0; 187.0; 222.0	2,2'-Tiodipiridina
16.674	152.0; 187.0; 222.0	2-furanocarboxílico, éster 2-clorofenil
17.261	152.0; 187.0; 222.0	2-furanocarboxílico, éster 2-clorofenil
18.221	152.0; 187.0; 222.0	1,1'-bifenilo, 2,2'-dicloro
24.186	186.0; 220.0; 256.0; 292.0	1,3-benzenodiol, O-metoxiacetil-O '- (2-metoxietoxicarbonil)
26.854	254.0; 290.0; 326.0; 360.0	Ácido isoftálico, éster de butil 2- formilfenil

Fonte: Próprio Autor

Na Tabela 17, observa-se que aos 18 minutos foi detectado o PCB 1,1'-Biphenyl, 2,2'-dichloro (Figura 21), contudo deve salientar que devido a alta concentração do extrato gerado da extração e purificação da terra *Fuller* contaminada, teve-se que diluir 250 vezes este extrato até ficar na faixa de detecção do equipamento.

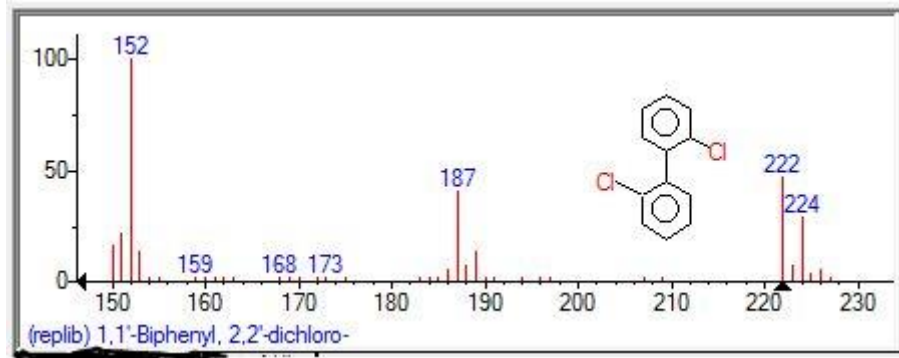


Figura 22: Espectro de massa do produto da terra *Fuller* contaminada (Tr=18.221 min). Em destaque o produto PCB

Fonte: Próprio Autor

4.11. Aplicação do Processo Fenton e foto-Fenton

Os experimentos de oxidação com reagentes de Fenton e foto-Fenton foram executados conforme planejamento experimental, e os resultados foram analisados em termos dos parâmetros DQO, Óleos e Graxas e Carbono Total, para determinação do experimento de melhor eficácia.

4.11.1. Determinação de Demanda Química de Oxigênio

Primeiramente foram feitos experimentos controles a fim de determinar como cada parâmetro influencia na reação. Os valores de DQO são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Valores de DQO para os experimentos controles, após 24 horas de reação.

Nº Exp.	[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	[Fe] mmol L ⁻¹	pH	Rad.	DQO ₁ g Kg ⁻¹	DQO ₂ g Kg ⁻¹	DQO ₃ g Kg ⁻¹	Média g Kg ⁻¹	REMOÇÃO %
01	0	0	6,3	SEM	289,8	295,2	306,0	297,0	0,0
02	0	0	6,3	COM	295,0	293,0	295,0	294,3	0,9
03	0	0	2,5	SEM	300,5	290,2	294,0	294,9	0,7
04	0	0	2,5	COM	283,3	298,6	293,1	291,6	1,8
05	1,47	0	4,0	SEM	282,0	279,9	285,4	282,4	4,9
06	1,47	0	4,0	COM	275,0	278,9	278,0	277,3	6,6
07	1,47	0	2,5	SEM	279,0	275,8	276,0	276,9	6,8
08	1,47	0	2,5	COM	268,9	271,0	273,0	270,9	8,8
09	2,07	0	4,0	SEM	282,0	279,8	284,5	282,1	5,0
10	2,07	0	4,0	COM	268,0	269,8	271,0	269,6	9,2
11	2,07	0	2,5	SEM	273,0	270,1	266,7	269,9	9,1
12	2,07	0	2,5	COM	258,0	267,0	252,0	259,0	12,8
13	0	1,7	4,0	SEM	293,0	296,0	295,0	294,6	0,8
14	0	1,7	4,0	COM	295,7	289,9	298,9	294,8	0,7
15	0	1,7	2,5	SEM	297,0	293,0	292,0	294,0	1,0
16	0	1,7	2,5	COM	297,0	292,0	296,3	295,1	0,6
17	0	40	4,0	SEM	296,6	300,0	307,9	301,5	0,0
18	0	40	4,0	COM	297,0	294,0	298,9	296,6	0,1
19	0	40	2,5	SEM	298,0	291,0	296,0	295,0	0,7
20	0	40	2,5	COM	298,0	296,7	294,5	296,4	0,2

Tendo em vista que o valor de DQO da terra *Fuller* contaminada é de 297,0 g Kg⁻¹, os experimentos que continham peróxido apresentaram uma remoção em torno de 5%, com destaque para o experimento nº 12 (H₂O₂= 2,07 mol L⁻¹; Fe= 0,0 mmol L⁻¹; com radiação e

pH= 2,5) que apresentou uma remoção de 12,8%, devido ao peróxido ser um forte oxidante por definição.

Somente a radiação não foi suficiente para degradar a matéria orgânica da terra *Fuller* contaminada, como pode ser verificado no experimento 02, com uma remoção de 0,9%, valor este próximo a zero.

A questão do ferro existente na terra *Fuller* virgem não estar disponível no meio reacional pode ser verificado nos experimentos nº 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11 e 12, onde houve pouca remoção da matéria orgânica, indicando que esta pouca remoção é devida ao peróxido de hidrogênio.

Somente o ferro, ou a combinação de ferro e radiação também não foram suficientes para degradar a matéria orgânica, como pode ser verificado nos experimentos nº 13 e 14 respectivamente. Bem como a combinação de ferro, radiação e pH também não foram suficientes para remoção da matéria orgânica, como pode ser verificado no experimento nº 20.

Fica evidente que somente a variação da concentração de peróxido, ferro, pH ou de radiação não é suficiente para uma remoção efetiva, mas sim um conjunto de condições, pois todos os experimentos que não continham peróxido apresentaram remoção próximo a zero

Depois de realizados os experimentos controles, e verificado a influência de cada parâmetro foram iniciados os experimentos com reagentes Fenton e foto-Fenton.

PROCESSO FENTON

Tendo em vista o planejamento experimental, foram realizados os experimentos com reagente de Fenton e os resultados são mostrados nas Tabelas 19, salienta-se que em cada experimento foi determinado os valores de DQO em triplicata para se obter homogeneidade e representatividade dos resultados. Os valores de DQO sem o uso radiação UV ($\lambda_{\text{max}}=254$ nm) são apresentado na Tabela 19.

Tabela 19: Determinação de DQO para terra *Fuller* contaminada com OMI pós experimentos Fenton na ausência de irradiação UV, após 24 horas de reação

Nº Exp	[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	[Fe] mmol L ⁻¹	pH	DQO ₁ g Kg ⁻¹	DQO ₂ g Kg ⁻¹	DQO ₃ g Kg ⁻¹	Média g Kg ⁻¹	S g Kg ⁻¹
11	2,07	40	4	159,3	184,5	188,1	177,3	15,69
39	2,07	40	4	162,9	173,7	159,3	165,3	7,49
44	2,07	40	4	152,1	173,7	188,1	171,3	18,12
37	2,07	40	2,5	144,0	140,4	159,3	147,9	10,04
43	2,07	40	2,5	159,3	126,0	136,8	140,7	16,99
47	2,07	40	2,5	118,8	111,6	115,2	115,2	3,60
28	2,07	1,7	4,0	173,7	133,2	140,4	149,1	21,61
42	2,07	1,7	4,0	159,3	162,9	170,1	164,1	5,50
46	2,07	1,7	4,0	147,6	173,7	188,1	169,8	20,53
07	2,07	1,7	2,5	155,7	191,7	202,5	183,3	24,50
13	2,07	1,7	2,5	134,1	140,4	147,6	140,7	6,75
31	2,07	1,7	2,5	162,9	170,1	173,7	166,5	5,51
04	1,47	40	4	177,3	166,5	180,9	174,9	7,49
22	1,47	40	4	159,3	191,7	137,0	162,6	27,50
45	1,47	40	4	144,0	188,1	195,3	175,8	27,77
18	1,47	40	2,5	140,4	147,6	152,1	146,7	5,90
24	1,47	40	2,5	144,0	166,5	170,1	160,2	14,14
34	1,47	40	2,5	170,1	162,9	173,7	168,9	5,50
03	1,47	1,7	4	147,6	126,0	159,3	144,3	16,89
12	1,47	1,7	4	162,9	159,3	162,9	161,7	2,08
32	1,47	1,7	4	166,5	144,0	155,7	155,4	11,25
02	1,47	1,7	2,5	147,6	173,7	180,9	167,4	17,52

05	1,47	1,7	2,5	122,4	144,0	155,7	140,7	16,89
40	1,47	1,7	2,5	159,3	180,9	195,3	178,5	18,12

DQO – Demanda Química de Oxigênio s- Desvio padrão

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 19 foi feito um gráfico (Figura 22) com as porcentagens de remoção de matéria orgânica e as respectivas barras de erros.

Os experimentos na ausência de irradiação Figura 22, atingiram uma taxa de remoção média de 42%, com máximo em 54% ($\text{H}_2\text{O}_2=2,07 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}=40,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$) de remoção máxima, para as concentrações propostas, após 24 horas de reação, sob agitação rápida e temperatura ambiente.

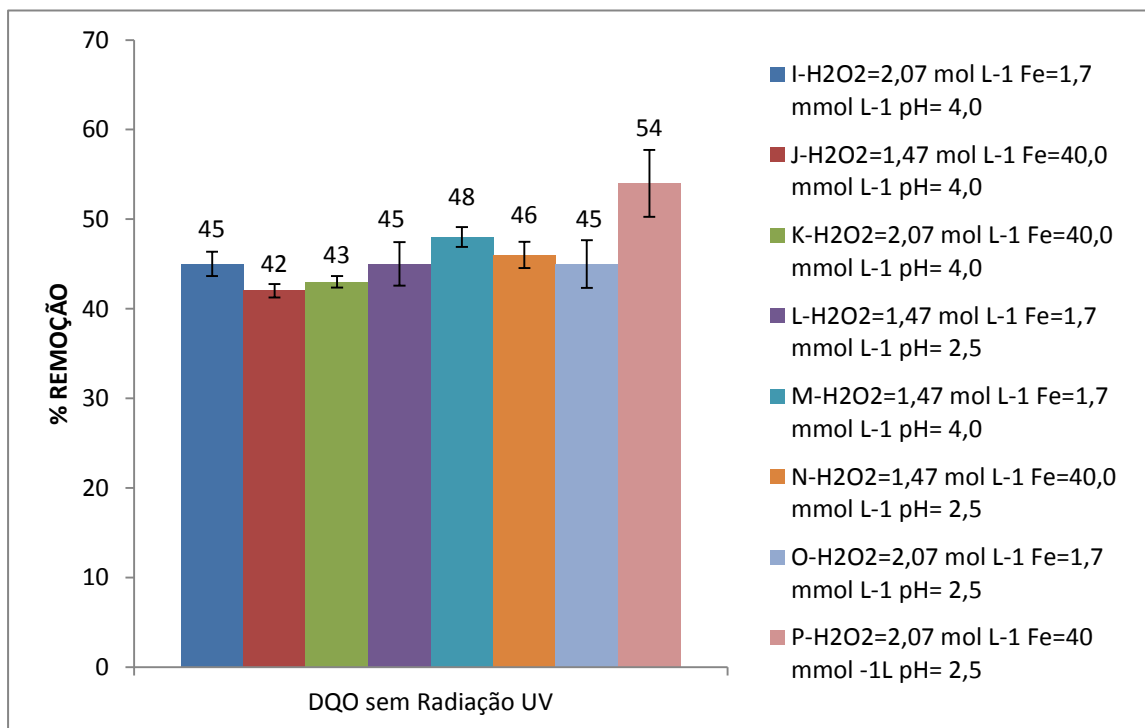


Figura 23: Porcentagem de remoção de DQO, da terra *Fuller* contaminada com OMI sob diferentes condições de reação de Fenton na ausência de irradiação. DQO inicial de $297,0 \text{ g Kg}^{-1}$ de O_2

Fonte: Próprio Autor

Em relação ao valor de pH, comparando a coluna I com a coluna O onde variou-se o valor de pH de 4,0 para 2,5, verifica-se que o sistema não é dependente do pH pois obteve-se o mesmo valor de remoção de DQO 45%.

Quando se compara a coluna I com a coluna K verifica-se que em baixas concentrações de ferro o sistema também não é dependente do ferro pois mesmo aumentando a concentração de ferro em 23 vezes não houve aumento significativo na remoção de DQO.

Porém quando se associou aumento da concentração de ferro com pH ótimo de reação (2,5) (coluna P em relação K) obteve-se alta de remoção de DQO alcançando 54% , aumento em torno de 10%, quando comparados com as mesmas concentrações mas em pH=4,0 (coluna K). A extinção do H₂O₂ pode ter sido o limitante para se atingir apenas 54%, após 24 horas de reação.

Pois a concentração final de peróxido de hidrogênio como se pode verificar pela Figura 23 coluna P foi de 0,05 mol L⁻¹.

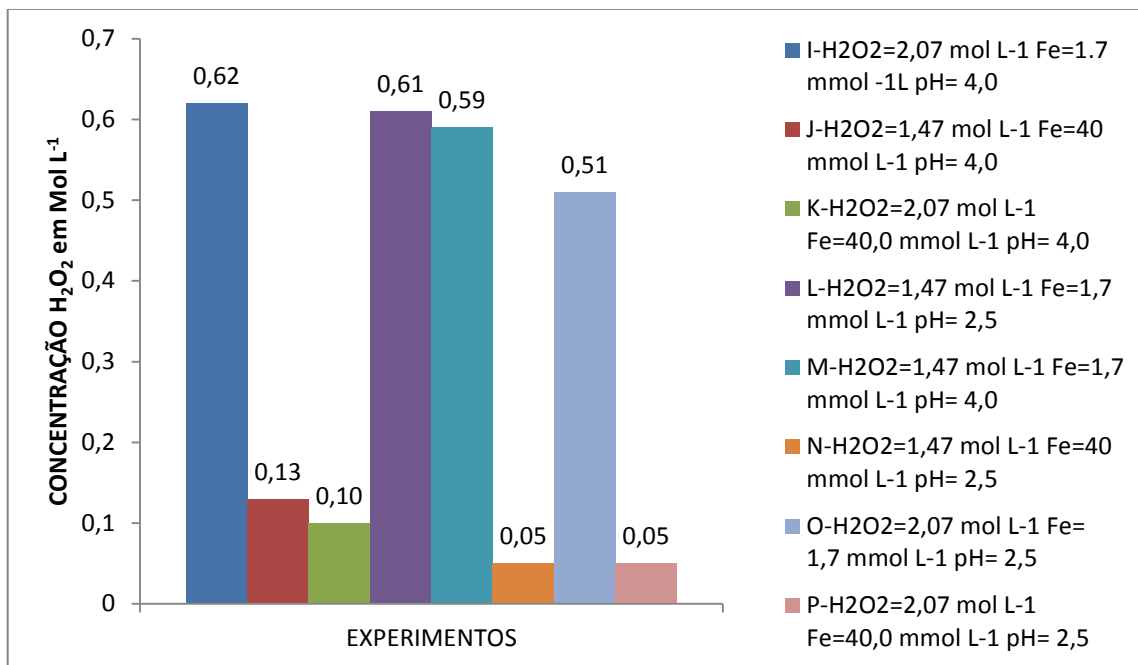


Figura 24: Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) após 24 horas de reação na ausência de irradiação na degradação de terra Fuller contaminada com OMI. DQO inicial de 297 g Kg⁻¹ de O₂

PROCESSO FOTO-FENTON

Também foram realizados os experimentos de foto-Fenton e os resultados são mostrados na Tabela 20, salienta-se que em cada experimento foi determinado os valores de DQO em triplicata para se obter homogeneidade e representatividade dos resultados. Os valores de DQO obtidos após o tratamento com foto-Fenton são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Determinação de DQO para terra *Fuller* contaminada com OMI pós experimentos foto-Fenton sob irradiação UV ($\lambda_{\max}=254\text{nm}$), após 24 horas de reação. DQO inicial de $297,0 \text{ mg Kg}^{-1}$ de O_2

Nº Exp.	[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	[Fe] mmol L ⁻¹	pH	DQO ₁ g Kg ⁻¹	DQO ₂ g Kg ⁻¹	DQO ₃ g Kg ⁻¹	Média g Kg ⁻¹	s g Kg ⁻¹
01	2,07	40	4	101,4	118,2	106,2	108,6	8,65
23	2,07	40	4	115,8	130,2	127,8	124,6	7,71
27	2,07	40	4	113,4	130,2	111,0	118,2	10,46
25	2,07	40	2,5	132,6	125,4	127,8	128,6	3,67
33	2,07	40	2,5	130,2	163,8	137,4	143,8	17,69
36	2,07	40	2,5	96,0	113,4	113,4	107,6	10,05
16	2,07	1,7	4,0	115,8	113,4	101,4	110,2	7,71
30	2,07	1,7	4,0	91,2	127,8	106,8	108,6	18,37
38	2,07	1,7	4,0	106,2	108,6	109,8	108,2	18,30
08	2,07	1,7	2,5	113,4	130,2	108,0	117,2	11,58
26	2,07	1,7	2,5	120,6	123,0	119,4	121,0	18,30
29	2,07	1,7	2,5	115,8	144,6	147,0	135,8	17,36
21	1,47	40	4	120,6	94,2	130,2	115,0	18,64
35	1,47	40	4	88,0	101,4	103,8	97,73	8,51
41	1,47	40	4	123,0	113,4	108,0	114,8	7,60
09	1,47	40	2,5	135,0	130,2	111,0	125,4	12,70
14	1,47	40	2,5	115,8	111,0	109,2	112,0	3,41
15	1,47	40	2,5	113,4	132,6	133,2	126,4	11,26
10	1,47	1,7	4	108,2	118,2	116,4	114,2	5,33
20	1,47	1,7	4	108,6	127,8	123,0	119,8	9,99
48	1,47	1,7	4	115,8	125,4	118,2	119,8	5,00
06	1,47	1,7	2,5	101,4	118,2	91,2	103,6	13,63
17	1,47	1,7	2,5	108,6	120,6	111,0	113,4	6,35

19 1,47 1,7 2,5 135,0 135,0 138,0 136,0 1,73

DQO – Demanda Química de Oxigênio s- Desvio padrão

Fonte: Próprio Autor

A partir da Tabela 20 foi feito um gráfico com as porcentagens de remoção de DQO e as respectivas barras de erros (Figura 24).

Analisando-se a Figura 24 todos os experimentos sob irradiação foram alcançadas taxas de remoção acima de 50%, com máximo em 63% ($188,0 \text{ g Kg}^{-1}$ de O_2) de remoção de DQO para as concentrações propostas ($\text{H}_2\text{O}_2=2,07 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}=1,7 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,0$; $\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}=40 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,0$), após 24 horas de reação, sob agitação rápida e temperatura ambiente.

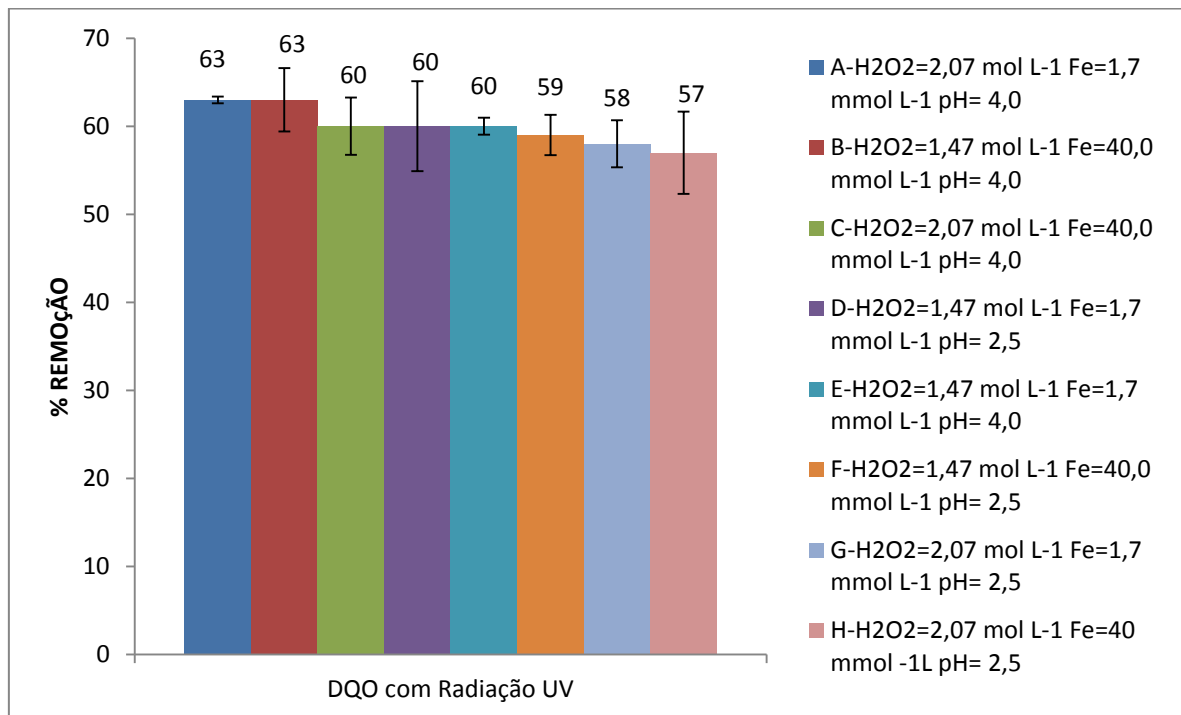


Figura 25: Porcentagem de remoção de DQO, da terra *Fuller* contaminada sob diferentes condições de reação de foto-Fenton sob irradiação UV ($\lambda_{\text{max}}=254 \text{ nm}$). DQO inicial de $297,0 \text{ g Kg}^{-1}$ de O_2

Fonte: Próprio Autor

Ao se observar a Figura 24 verifica-se que ao se fixar o valor de pH em 4,0 e concentração ferro (Fe^{2+}) em 1,7 (coluna A e E), mas variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio de $1,47 \text{ mol L}^{-1}$ para $2,07 \text{ mol L}^{-1}$, não ocorreu um aumento significativo de remoção de DQO, evidenciando que a concentração $1,47 \text{ mol L}^{-1}$ é o melhor valor para ser utilizado nessas concentrações de ferro e pH. A menor remoção de DQO com uma concentração maior de peróxido de hidrogênio pode ser explicada com as observações de NOGUEIRA et al. (2007), em com alta concentração de peróxido de hidrogênio radicais

hidroxilas podem atacar a molécula de peróxido de hidrogênio ou ainda reagirem entre si formando radicais hidroperoxilas que tem menor potencial de oxidação que o radical hidroxila, o que pode ter ocorrido nesse caso.

Pela Figura 24 quando fixa-se o valor de pH e a concentração de peróxido de hidrogênio (coluna G e H) e varia-se a concentração de ferro (Fe^{2+}) de $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ para 40 mmol L^{-1} (23 vezes) não ocorreu um aumento da remoção de DQO, logo o sistema não é dependente da concentração de ferro nesse valor de pH.

Ainda analisando-se a Figura 24 quando fixa-se a concentração de peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} (coluna D e E) variando-se o pH de 4,0 para 2,5 não ocorreu um aumento da remoção de DQO, logo o sistema não é dependente do pH nessas concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro.

Após a apresentação dos resultados dos experimentos de Fenton e dos experimentos de foto-Fenton, pode-se compará-los.

Ao se observar a Figura 22 coluna J ($\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}=40 \text{ mmol L}^{-1}$, pH= 4,0) com a Figura 24 coluna B ($\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}=40 \text{ mmol L}^{-1}$, pH= 4,0) obteve-se um aumento de 21% de remoção com consumo acima de 90% do peróxido de hidrogênio, como pode ser verificado na Figura 25 coluna B que mostra a concentração de peróxido de hidrogênio após as 24 horas de reação em que restava $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido (ou seja restando 6,1% do total da concentração de peróxido de hidrogênio inicial), mostrando que a radiação UV ($\lambda_{\text{max}}=254 \text{ nm}$) também foto regenera o Fe^{3+} em Fe^{2+} , e este volta para o sistema reacional aumentando a velocidade de reação, sendo mais eficaz e rápida, continuando enquanto havia peróxido de hidrogênio.

Na Figura 25 são apresentados os valores finais de H_2O_2 após 24 horas de reação sob radiação UV.

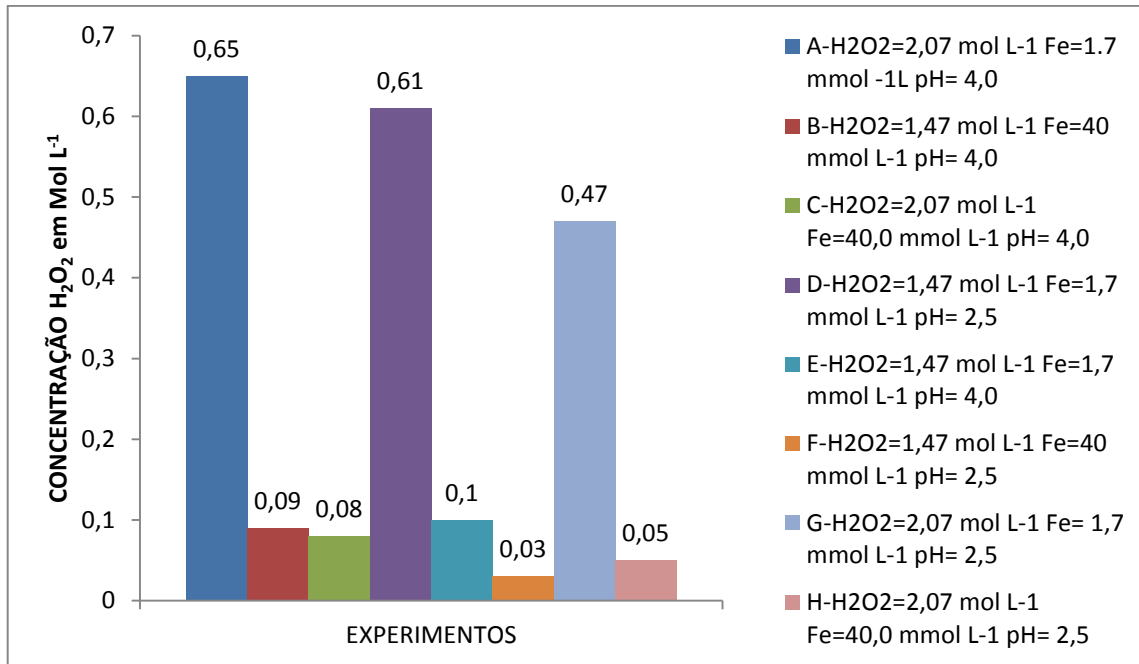


Figura 26: Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) após 24 horas de reação foto-Fenton com irradiação UV $\lambda_{max}=254 nm$

Fonte: Próprio Autor

Analisando-se a Figura 24 (experimentos sob irradiação) os dois melhores resultados de remoção de DQO são coluna A ($H_2O_2=2,07 mol L^{-1}$, $Fe^{2+}=1,7 mmol L^{-1}$, $pH= 4,0$) com 63%, e coluna B ($H_2O_2=1,47 mol L^{-1}$, $Fe^{2+}=40 mmol L^{-1}$, $pH=4,0$) com 63%, mas comparando-se com o Figura 22 (experimentos na ausência de irradiação) a taxa de remoção de DQO da coluna I ($H_2O_2=2,07 mol L^{-1}$, $Fe^{2+}=1,7 mmol L^{-1}$, $pH= 4,0$) foi de 45%, e da coluna J ($H_2O_2=1,47 mol L^{-1}$, $Fe^{2+}=40 mmol L^{-1}$, $pH=4,0$) foi de 42%, ou seja quando se incide UV no sistema houve um aumento de 17% de remoção de DQO em relação a coluna A, da Figura 24 para coluna I, da Figura 22. Enquanto que em relação a coluna B, da Figura 24 houve um aumento de 21% de remoção em relação a coluna J, da Figura 22, mostrando que a radiação UV aumenta a taxa de remoção de DQO no meio reacional.

4.11.1.1. Determinação de DQO da Fase Líquida Pós Fenton

Como o processo é feito em lama, resolveu-se então fazer a determinação de DQO da fase líquida do processo, para avaliar a percolação dos contaminantes do sólido para a fase líquida.

Verifica-se pela Tabela 24 Anexo B que os valores de DQO da fase líquida após os experimentos de oxidação com reagente de Fenton na ausência de irradiação, houve pouca

transferência da matéria orgânica da matriz sólida para matriz líquida após o processo de degradação, tendo em vista que o maior valor médio de DQO foi de $9,86 \text{ g Kg}^{-1}$ no experimento com $\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Fe}=1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{pH}=2,5$ que apresentou uma remoção de DQO de 45%, ou seja desse valor final de remoção de DQO 3% foi a quantidade que foi para fase líquida, mas em termos gerais o valor é pequeno perto da terra *Fuller* contaminada que é de $297,0 \text{ g Kg}^{-1}$.

Verifica-se pela Tabela 25 do Anexo B que os valores de DQO da fase líquida após os experimentos de oxidação com reagente de foto-Fenton sob radiação UV houve pequena transferência da matéria orgânica da matriz sólida para matriz líquida após o processo de degradação, o valor é superior quando comparado ao sistema que utilizou reagente Fenton na ausência de irradiação, chegando ao valor médio de $11,84 \text{ g Kg}^{-1}$ de DQO no experimento com $\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Fe}=1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{pH}=4,0$ que apresentou uma remoção de DQO de 60%, ou seja desse valor final de remoção de DQO 4,0% foi a quantidade que foi para fase líquida, indicando que com o aumento da eficácia promovido pela radiação nos experimentos também aumentou a fração de matéria orgânica solúvel em água com conseqüente aumento da DQO.

4.11.1.2. Análise da influência das variáveis

A significância das variáveis além do efeito das interações foi averiguada por meio da análise de variância (ANOVA) e representada pelo diagrama de Pareto (Figura 26), utilizando intervalo de confiança de 99%. A avaliação da significância das variáveis ocorre quando o comprimento das barras horizontais é superior à linha vertical em vermelho (nível de significância de 1%, $p=0,01$).

A influência de radiação UV no sistema foto-Fenton é confirmada quando se utiliza o método estatístico, como pode ser observado no Gráfico de Pareto (Figura 26), onde a radiação teve efeito mais significativo em relação aos outros parâmetros.

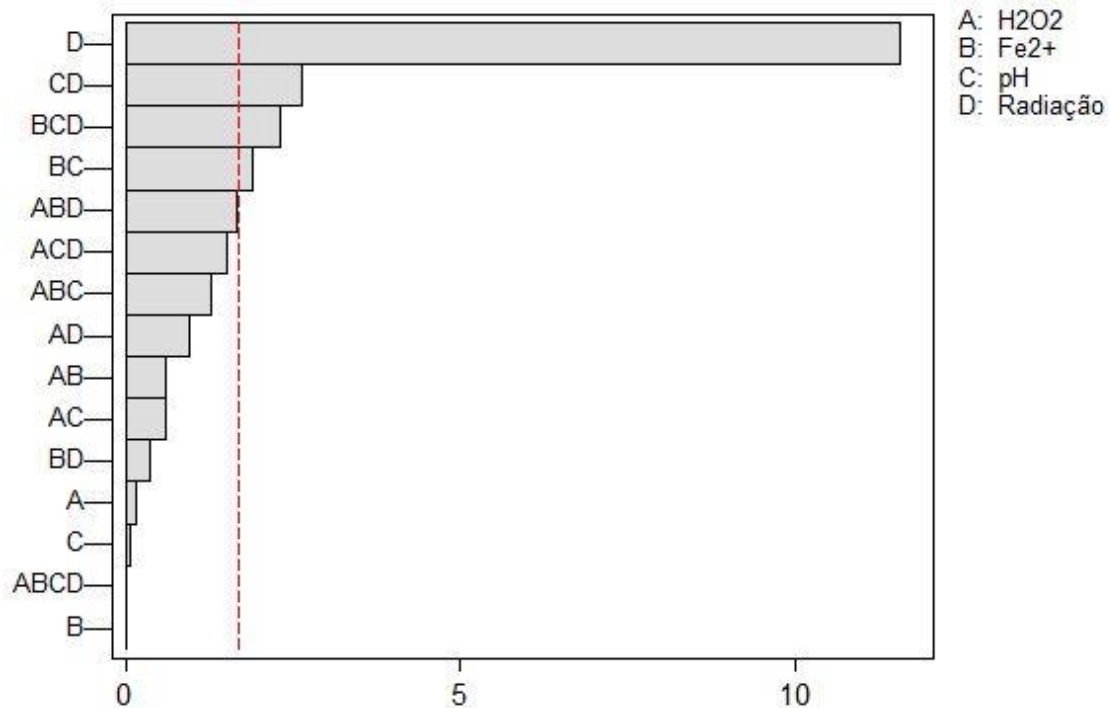


Figura 27: Gráfico de Pareto para eficácia de remoção de DQO da terra *Fuller* contaminada com OMI usando processo Fenton ou foto-Fenton, as letras A, B, C e D representam os fatores e interações, A = H₂O₂, B=Fe²⁺, C=pH ; D=radiação

Fonte: Próprio Autor

4.11.1.3. Determinação da condição ótima para a eficácia do processo

Analisando os resultados de remoção de DQO Figura 24, coluna E (H₂O₂= 1,47mol L⁻¹; Fe= 1,7 mmol L⁻¹; com radiação e pH= 4,0) experimento que utiliza as menores concentrações de reagentes, apresentou uma remoção de 60,3% (Figura 24, coluna E) verifica-se que a concentração final de peróxido de hidrogênio após 24 horas de reação foi de 0,1 mol L⁻¹(0,7% da concentração inicial), mostrando que a reação parou devido ao peróxido de hidrogênio ter sido consumido quase que totalmente, considerou-se então esse experimento como experimento de melhor eficácia.

Levando-se em consideração que se trata de uma amostra que é gerada em uma indústria, e que para tanto tem um custo para a empresa tratar ou destinar essa amostra contaminada para um aterro controlado, optou-se pelo experimento onde obteve-se um bom resultado de custo benefício, no menor tempo, assim considerou-se que o sistema Foto Fenton utilizando as menores concentrações de reagentes atendia a este critério.

Como o experimento da coluna E (ou seja com uma concentração de H₂O₂=1,47mol L⁻¹; Fe= 1,7 mmol L⁻¹; com radiação e pH= 4,0), da Figura 24 foi o escolhido houve a necessidade de se conhecer em quanto tempo ocorria o consumo do peróxido de hidrogênio,

para isto foi feito um experimento de consumo de peróxido com o decorrer do tempo de reação, Figura 27, e por este gráfico verifica-se que após 6 horas de reação já havia um consumo acima dos 90% de peróxido de hidrogênio, mostrando a necessidade de reposição do mesmo, após este tempo ou que o experimento poderia ser interrompido após 6 horas de irradiação.

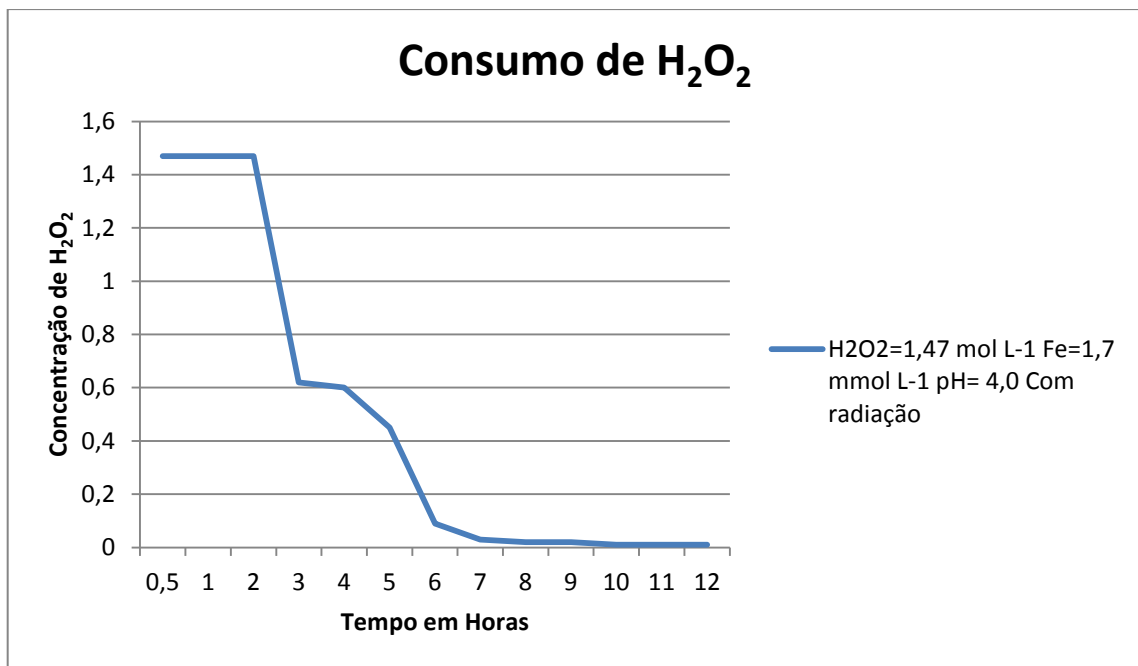


Figura 28: Consumo de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) pelo Tempo de experimento foto-Fenton para regeneração da terra *Fuller* contaminada com OMI. [H₂O₂]= 1,47mol L⁻¹; [Fe]= 1,7 mmol L⁻¹; pH= 4,0 e radiação UV_{max}=254nm

Fonte: Próprio Autor

Com as condições [H₂O₂]= 1,47mol L⁻¹; [Fe]= 1,7 mmol L⁻¹; pH= 4,0 e radiação UV_{max}= 254 nm foram feitas as análises posteriores para caracterização da terra *Fuller* tratada, como BET, DRX MEV, IV e CG-MS, para qualificação e quantificação da remoção dos contaminantes.

4.11.2. Determinação de Óleos e Graxas

Inicialmente a determinação de óleos e graxas na terra *Fuller* contaminada apresentou 34% (m/m) de óleo (ou seja 340 g de óleo por kg de terra *Fuller* contaminada). Considerando o OMI em termos gerais como uma fração do petróleo tendo em vista que outros trabalhos que trataram matrizes contaminadas com frações de petróleo com reagentes Fenton e foto-Fenton (MARQUEZ et al.2009; SANTOS et al. 2005; VILLA et al. 2010;

WATTS et al. 1994), e obtiveram bons resultados de remoção destes compostos, resolveu-se aplicar o processo Fenton e foto-Fento para a remoção de óleos e graxas na terra *Fuller* contaminada.

PROCESSO FENTON

Ao analisar a Figura 28 pode-se observar que a aplicação do processo Fenton apresenta em média uma taxa de remoção de óleos e graxas de 15,6% (ou seja 53,0 g de óleo por Kg de terra *Fuller* contaminada), com valor máximo de 19,9% de remoção de óleos e graxas quando se utilizou uma concentração de $\text{H}_2\text{O}_2= 2,07 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Fe}= 40 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH}= 2,5$.

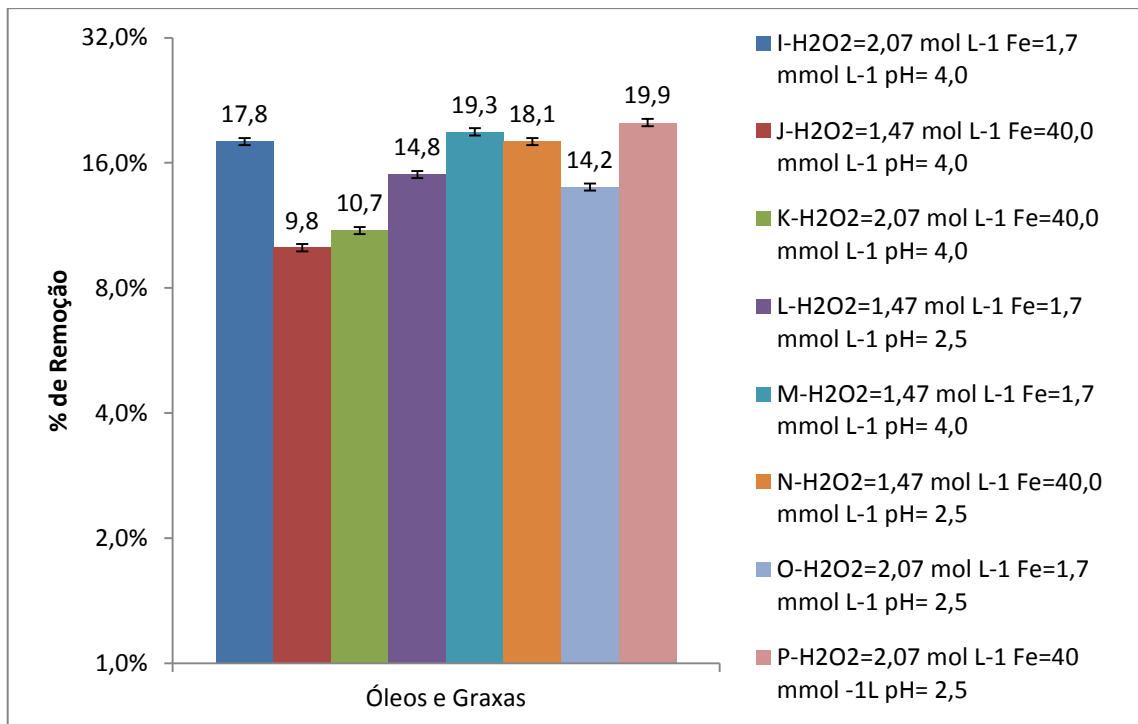


Figura 29: Porcentagem de remoção de Óleos e Graxas, na terra *Fuller* contaminada após tratamento utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton na ausência de irradiação após 24 horas de reação. Valor inicial de óleos e graxas 340 g Kg^{-1}

Fonte: Próprio Autor

Diferentes concentrações de H_2O_2 têm sido usadas nos estudos com reagentes de Fenton (FIOREZE et al. 2014), no entanto altas concentrações de H_2O_2 são necessárias para oxidar contaminantes ou óleos sorvidos em solos, fato documentado por Watts et.al. (1994), que observaram que elevadas concentrações de H_2O_2 eram necessárias para oxidar o hexaclorobenzeno sorvido em solo.

Analisando a Figura 28 em utilizou-se $\text{H}_2\text{O}_2= 1,47\text{mol L}^{-1}$; $\text{Fe}= 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$; sem radiação e $\text{pH}= 4,0$ coluna M com a menor concentração de reagentes obteve-se uma remoção de 19,3% de óleo (65,6 g de óleo por Kg de terra contaminada) com 24 horas de reação, para as mesmas condições obteve-se também uma remoção de DQO de 60,3% .Pode-se verificar que o processo Fenton é eficaz na remoção de óleo da terra *Fuller*.

PROCESSO FOTO-FENTON

Na Figura 29 estão apresentados os resultados de remoção de óleos e graxas para os experimentos de foto-Fenton que em média a taxa de remoção de óleo e graxa foi de 18,8% ou seja, seja em média a remoção foi de 63,92 g de óleo por kg de terra *Fuller* contaminada, com valor máximo de 22,6% para o experimento com concentração $\text{H}_2\text{O}_2= 2,07 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Fe}= 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{pH}= 4,0$,ou seja a remoção foi de 76,84 g de óleo por kg de terra *Fuller* contaminada, deve-se ressaltar que a terra *Fuller* contaminada continha 34% (m/m) de óleo, o valor de remoção se torna expressivo devido a baixa concentração de reagentes utilizados.

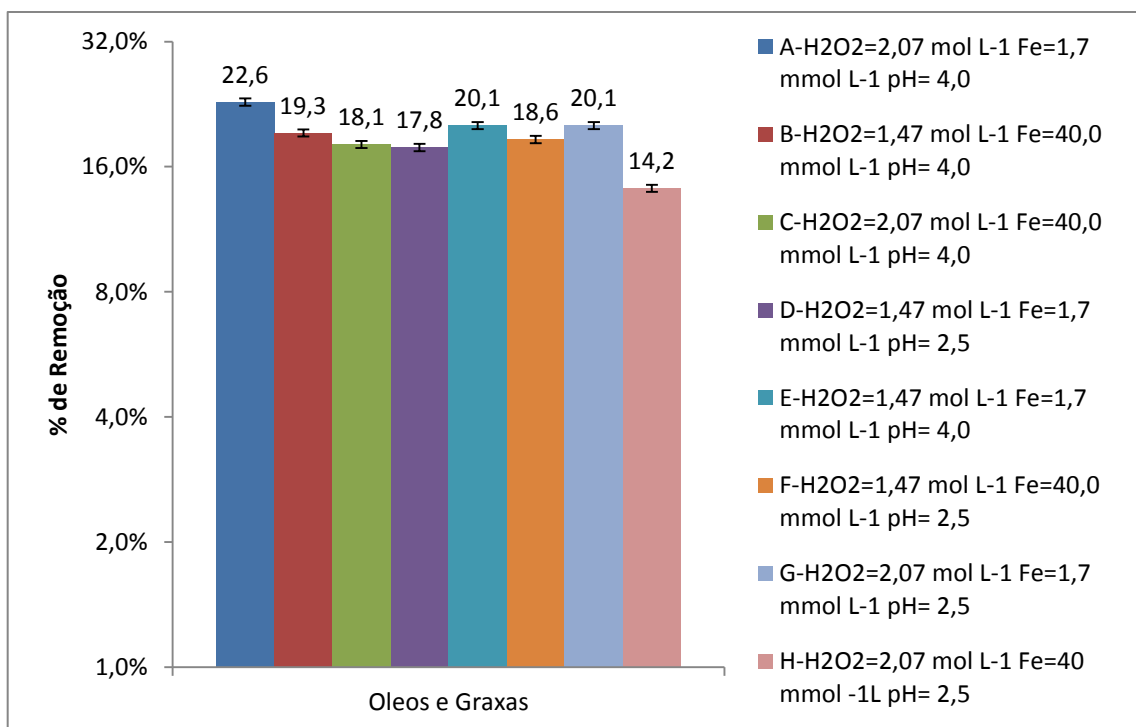


Figura 30: Porcentagem de remoção de Óleos & Graxas, da terra *Fuller* contaminada utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton sob Radiação UV $\lambda_{\text{max}}=254 \text{ nm}$, após 24 horas de reação. Valor inicial de óleo e graxa 340 g Kg^{-1}

Fonte: Próprio Autor

Ao analisar a Figura 29 e comparando-se as coluna B ($\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}= 40,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,0$) e coluna F ($\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}= 40,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}= 2,5$) com

remoções de 19,3% e 18,6% respectivamente que utilizam concentrações de Fe e H₂O₂ iguais com variação de pH, verifica-se uma diferença de 0,7% de remoção de óleo e graxa, mostrando que o pH praticamente não tem influência na eficácia do processo.

SANTOS et al. (2005) estudando a remoção de óleo diesel em solo, utilizando o processo foto-Fenton, relatam ainda que o valor de pH não apresentou significância estatística para o processo foto-Fenton. O mesmo comportamento foi observado no presente trabalho apesar de as condições experimentais serem diferentes das empregadas por aqueles autores.

A utilização de radiação UV foi um fator de melhora na remoção de óleo e graxa da terra *Fuller* ao se analisar a Figura 28 coluna B (H₂O₂=1,47 mol L⁻¹, Fe= 40,0 mmol L⁻¹, pH=4,0) com a Figura 29 coluna J (H₂O₂=1,47 mol L⁻¹, Fe= 40,0 mmol L⁻¹, pH=4,0) onde houve aumento de 9,5% de remoção.

4.11.3. Determinação de Carbono Total

Inicialmente a terra *Fuller* contaminada continha 350 g±10,0 g de carbono por Kg de terra *Fuller* contaminada, valor que está de acordo com o resultado de óleo e graxa que foi de 34% para terra *Fuller* contaminada.

A determinação de carbono total gravimétrico está em acordo com a quantidade de óleo e graxa determinada já que os valores são muito próximos e a determinação de carbono total na terra *Fuller* virgem foi de 15,0 ±2,0 g de carbono. A maior parte de carbono presente na amostra se refere à presença do OMI.

A determinação de carbono total gravimétrico pós processo Fenton e foto-Fenton são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

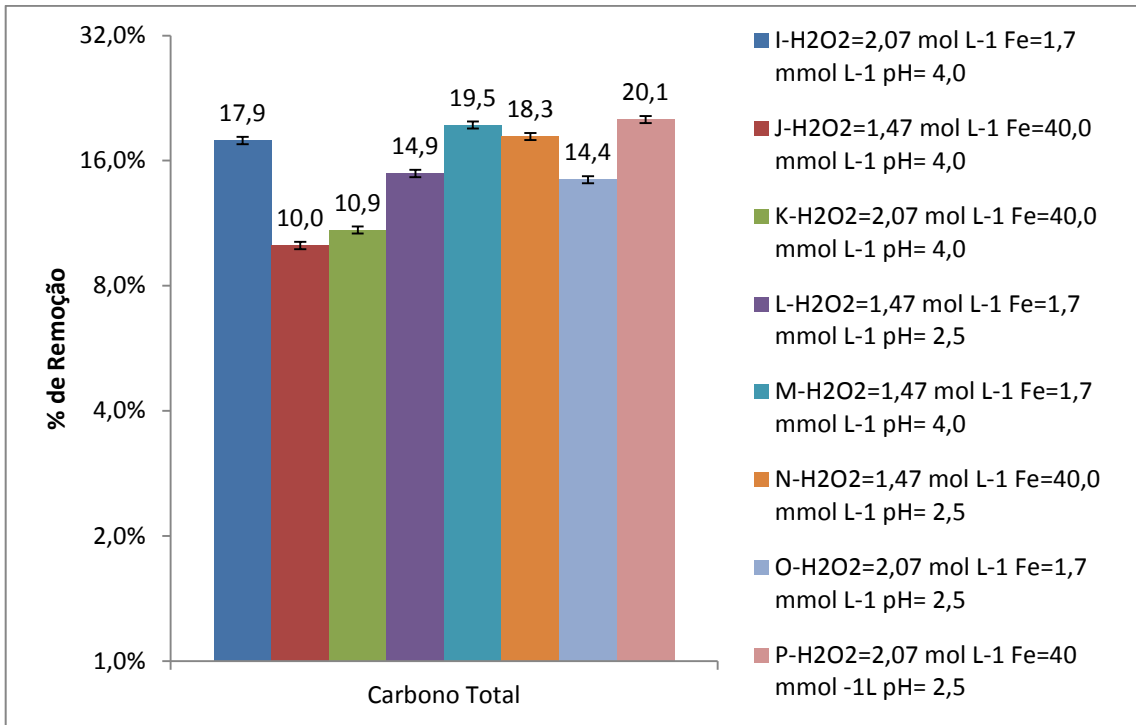


Figura 31: Porcentagem de remoção de Carbono Total da terra *Fuller* contaminada pós-tratamento utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton na ausência de irradiação, após 24 horas de reação. Concentração de carbono inicial 350 g Kg⁻¹

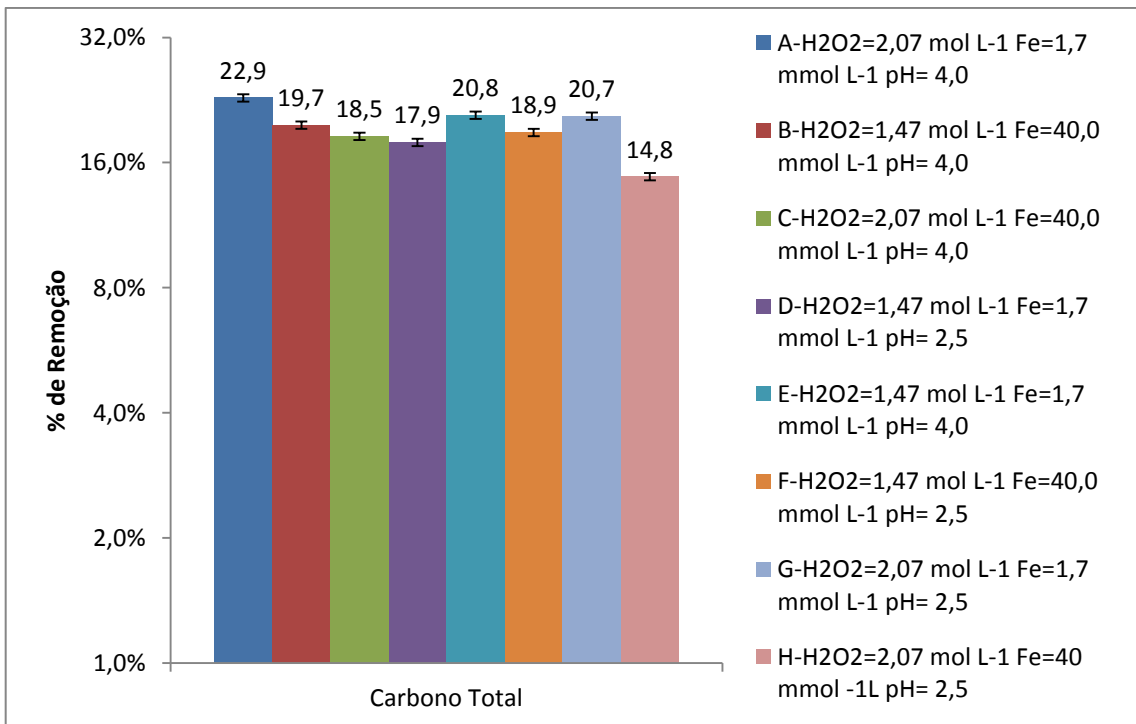


Figura 32: Porcentagem de remoção de Carbono Total da terra *Fuller* pós tratamento foto-Fenton utilizando diferentes concentrações de reagente de Fenton sob radiação UV ($\lambda_{\max}=254\text{nm}$), após 24 horas de reação. Concentração de carbono inicial 350 g Kg⁻¹

Analisando a Figura 31 (com radiação UV) a taxa de remoção média de carbono total foi de 19,3% com valor máximo de 22,9% (coluna A), enquanto que na Figura 30 (ausência de radiação UV) a taxa de remoção média foi de 15,8%, com valor máximo de 20,1% (coluna P). Assim a radiação contribuiu para aumentar a remoção de carbono da amostra.

Ao se analisar a Figura 31 a coluna B ($\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}= 40,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,0$) com a Figura 30 a coluna J ($\text{H}_2\text{O}_2=1,47 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Fe}= 40,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,0$), verifica-se um aumento de aproximadamente 8% (28 g de carbono por Kg de terra *Fuller* contaminada) na remoção de carbono sob irradiação UV, que em termos de mineralização, trabalhando com uma matriz muito contaminada é um valor significativo, tal como nas medidas de óleos e graxas a radiação apresenta influencia positiva no processo aumentando a eficácia de remoção de carbono total nos experimentos.

Com as condições $\text{H}_2\text{O}_2= 1,47 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Fe}= 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH}= 4,0$ e radiação $\text{UV}_{\text{max}}=254 \text{ nm}$ a remoção de carbono total foi de 20,8% (72,8 g de carbono total), valor significativo tendo em vista a baixa concentração de reagentes utilizada e a alta carga orgânica presente na matriz.

4.12. Caracterização da terra *Fuller* Tratada na melhor condição de eficácia

4.12.1. Área Superficial Específica (BET)

Após o tratamento com foto-Fenton (concentração de $\text{H}_2\text{O}_2= 1,47 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Fe}= 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$; com radiação e $\text{pH}= 4,0$) a área superficial foi de $13,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aumentando 3,25 vezes a área superficial em relação a terra *Fuller* Contaminada (que era de $4,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sendo um indicio que a terra tratada com foto-Fenton poderá ser novamente reutilizada na regeneração de OMI. Desta forma o tempo de vida do material será aumentado prologando o tempo de descarte da terra *Fuller*, diminuindo a disposição desse material no ambiente, e provavelmente minimizando os custos do processo.

4.12.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 32 apresenta as modificações na amostra pós-tratamento segundo pode ser verificado por MEV.

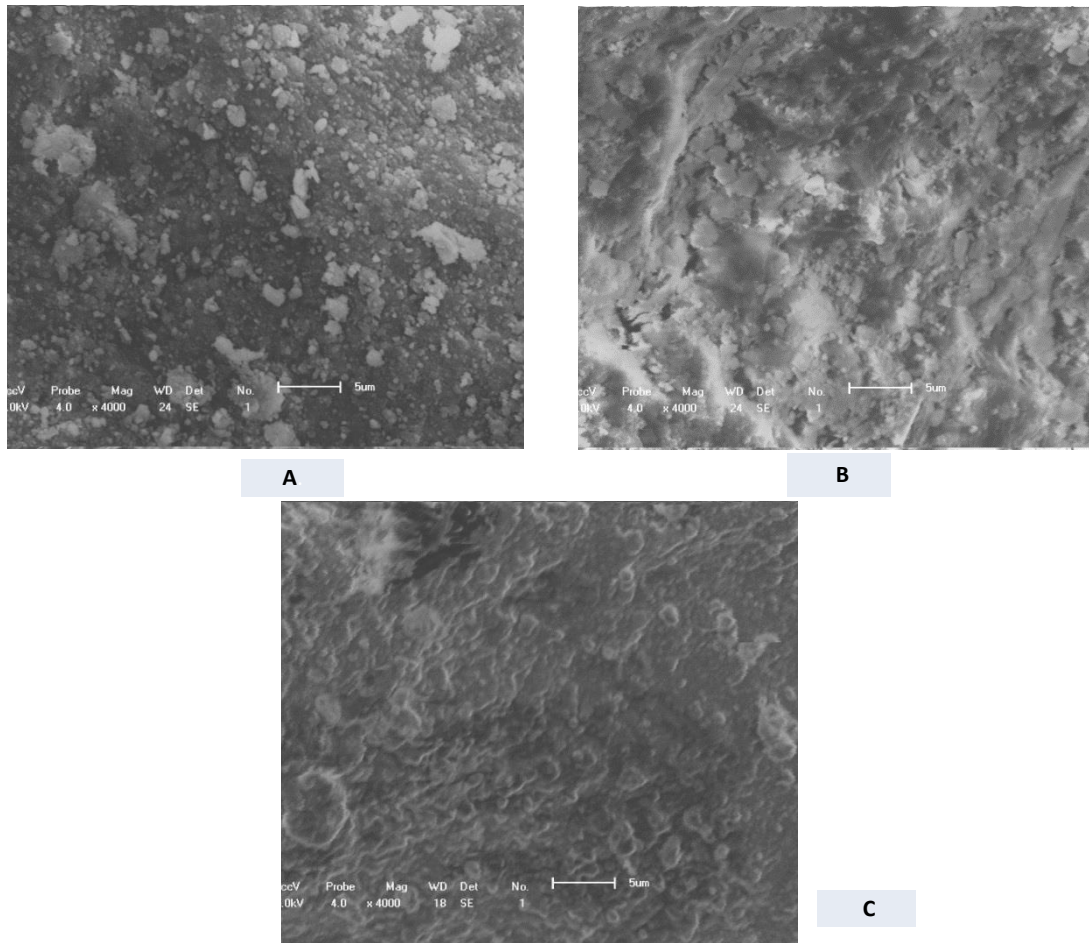


Figura 33: Microscopia Eletrônica de Varredura da terra *Fuller*, ampliada 4.000 vezes: terra *Fuller* Virgem (A), terra Fuller Contaminada (B), terra *Fuller* Tratada (C). $[H_2O_2]= 1,47\text{mol L}^{-1}$; $[Fe]= 1,7\text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH}= 4,0$ e radiação $UV_{\text{max}}=254\text{ nm}$

Analisando a Figura 32 C que é a terra *Fuller* pós tratamento (utilizando as concentrações de $H_2O_2=1,47\text{ mol L}^{-1}$; $Fe=1,7\text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH}=4,0$ e com radiação UV) observa-se que a superfície apresenta grânulos e interstícios, os quais não foram observados na terra *Fuller* contaminada (Figura 32 B), indicando que após o tratamento houve uma remoção da matéria orgânica dos grânulos e interstícios, a Figura 32C apresenta comportamento mais similar ao da terra *Fuller* Virgem (Figura 32 A) embora nesta última os grânulos são mais facilmente observados.

4.12.3. Difração de Raios X (DRX)

Quando compara-se a terra *Fuller* contaminada com a terra *Fuller* tratada (Figura 33) os picos de difração das fases presentes na terra *Fuller* virgem (Figura 15) ainda são observados com maior intensidade em relação ao difratograma da terra *Fuller* contaminada. Este resultado evidencia que o tratamento químico (para regeneração da terra *Fuller*) não altera a estrutura das fases cristalinas do material, indicando que a mesma poderá ser

reutilizada no processo de remoção de contaminantes do OMI. O fato dos picos referente as reflexões das fases cristalinas presentes na terra *Fuller* tratada serem mais intensos que da terra *Fuller* contaminada está relacionada com a presença de óleo adsorvido nas partículas de terra, os quais podem absorver parte da energia da radiação difratada.

A estrutura cristalina da terra *Fuller* apresentada na Figura 33 é condizente com um argilo-mineral composto por silicato, e silicatos hidratados de alumínio e magnésio. A fase cristalina predominante foi identificada como quartzo (SiO_2), hexagonal de grupo espacial com simetria P3221, no qual o perfil de difração assemelhou-se ao ficha número 85-794 do padrão Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD). Nota-se também a presença de picos referente a reflexões da paligorskita um silicato de magnésio hidratado ($\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$), as quais são semelhantes ao perfil da ficha número 20-688 do ICDD. No presente trabalho não foi possível identificar a presença de montmorillonita já que as reflexões desta fase no intervalo de $10 \leq 2\theta \leq 35^\circ$ são coincidentes a fase paligorskita. A montmorillonita apresenta reflexões específicas em $2\theta = 54,15$; $62,16$; e $73,57^\circ$, porém nesta região o difratograma das terras analisadas apresentam uma relação ruído/sinal muito alta.

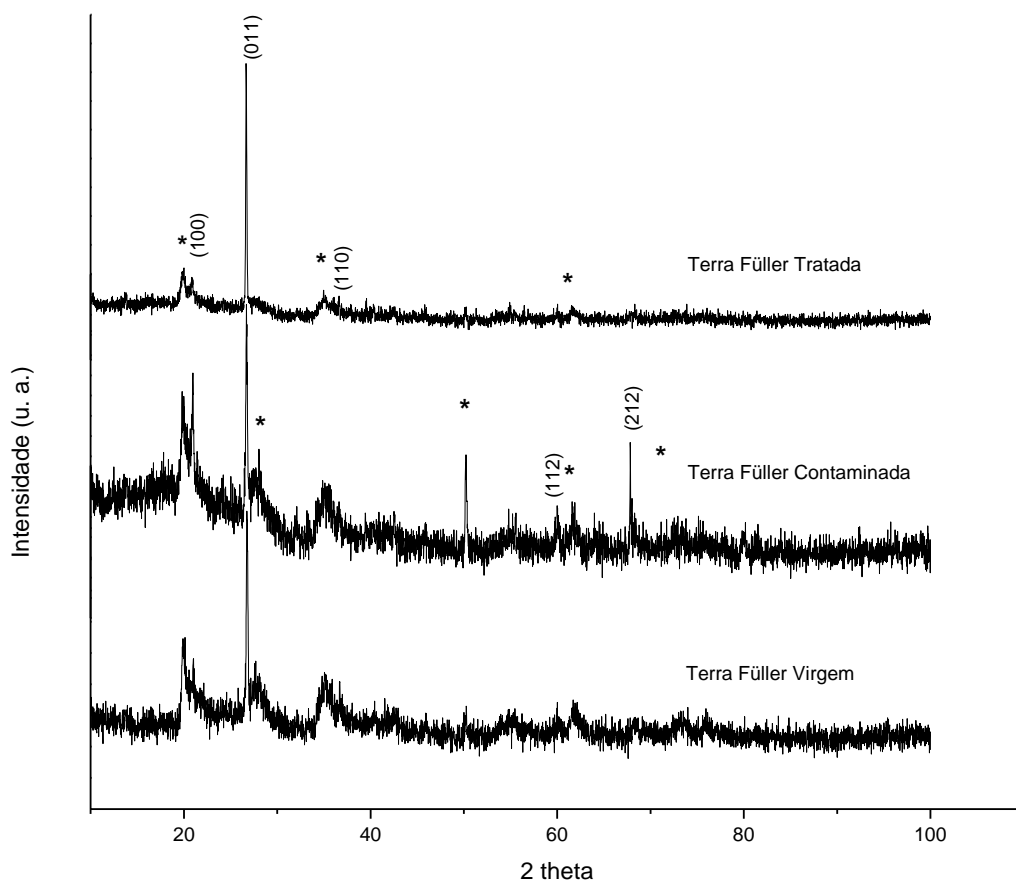


Figura 34: Difratoograma de raio X comparativo entre a terra *Fuller* contaminada e a terra *Fuller* tratada com processo foto-Fenton. $[H_2O_2] = 1,47 \text{ mol L}^{-1}$; $[Fe] = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 4,0$ e radiação $UV_{max} = 254 \text{ nm}$. Picos indexados são referentes as reflexões do quartzo. * reflexões da paligorskita.

4.12.4. Espectrometria Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 34 é apresentado o espectro de IV da amostra após tratamento foto-Fenton utilizando-se $H_2O_2 = 1,47 \text{ mol L}^{-1}$; $Fe = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$; com radiação e $pH = 4,0$ e irradiando por 24 horas.

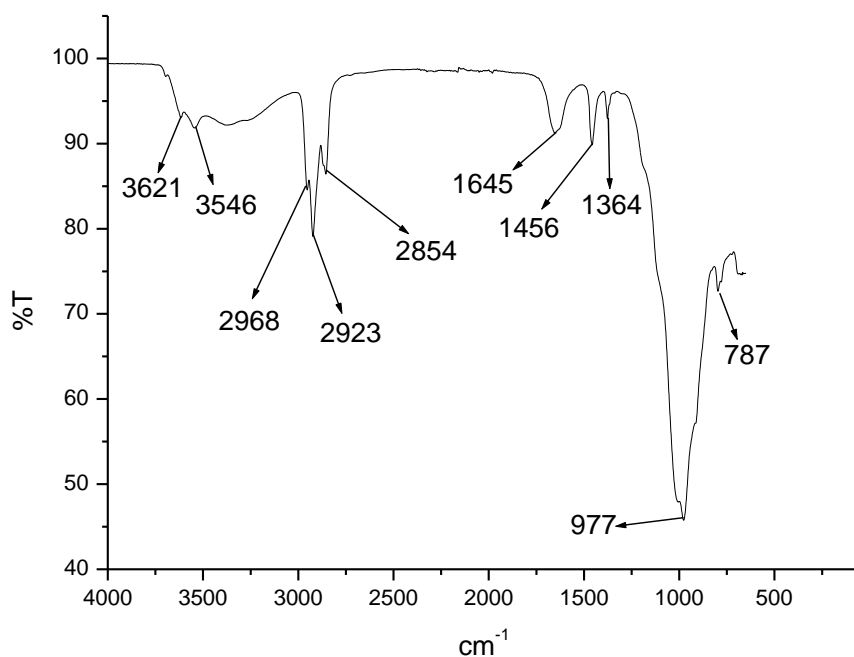


Figura 35: Espectro de Infravermelho da terra *Fuller* pós-processo Foto-Fenton. $[H_2O_2]= 1,47\text{ mol L}^{-1}$; $[Fe]=1,7\text{ mmol L}^{-1}$; $pH= 4,0$ e radiação $UV_{\text{max}}= 254\text{ nm}$

A partir da Figura 34 foi proposta a Tabela 21 de espectros da terra *Fuller* tratada.

Tabela 21: Comparativo dos espectros da terra *Fuller* tratada e valores da literatura

BANDA (cm^{-1})	LITERATURA (cm^{-1}) AUGSBURGER et al. (1998) apud OLIVEIRA (2010)	VIBRAÇÕES DAS LIGAÇÕES
3621	3614	ν M2 –OH M=Mg, Al, Fe
3546	3543	ν Água de Coordenação
1645	1650	δ Água Total
1456	1457	PCB
1364	1377	PCB
977	983	ν SiO_3
787	800	δ $\text{Fe}^{2+}\text{-OH} + (\text{Mg}, \text{Al})\text{-OH}$ $+ (\text{Mg}, \text{Fe})\text{-OH}$

Analisando a Figura 34 e a Tabela 21 verifica-se as bandas correspondentes a terra *Fuller* virgem se mantiveram (3621, 3546, 1645, 977 e 787 cm^{-1}), mas as bandas supostamente correspondentes ao PCB também permaneceram, este fato pode ser explicado devido ao processo foto-Fenton não ter degradado totalmente os PCB presentes no óleo mineral isolante.

Também deve-se salientar que grande quantidade de compostos presentes oriundos da degradação do OMI e dos intermediários da reação de foto-Fenton podem absorver na mesma região que os PCB desta forma, necessita-se de uma técnica de separação mais avançada para afirmar a presença de PCB.

4.12.5. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa

Para a amostra tratada, também foi feita análise utilizando-se cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas e utilizando-se a Equação 14, que determina a concentração de PCB substitui-se o valor da área obtida pós-análise cromatográfica da amostra tratada e corrigindo o respectivo fator de diluição, obteve-se a concentração final de PCB na terra *Fuller* tratada que era de 64,3305 mg de PCB Kg Terra⁻¹ (Tabela 22).

Tabela 22: Quantificação de PCB utilizando CG da terra *Fuller* Tratada

Experimento	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$ de PCB)	Concentração (mg de PCB Kg Terra ⁻¹)
Branco	0	0
Terra <i>Fuller</i> Contaminada	321,9741	64,3305
Terra <i>Fuller</i> Pós Tratamento	6,7309	6,6183

Com a utilização do processo Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1,47 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Fe} = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$; com radiação e $\text{pH} = 4,0$) obteve-se uma redução de 89,7% da concentração de PCB por kilo de terra *Fuller* contaminada. Este valor é extrema relevância tendo em vista que pela legislação vigente no estado de São Paulo (Lei nº 12.288) essa terra *Fuller* Tratada poderá ser destinada a aterros comuns.

Na amostra tratada ainda foram obtidos vários picos cromatográficos, onde estes foram identificados a partir do fragmentograma de cada substância eluída em diferentes

tempos de retenção (Tabela 23). Os valores de m/z (massa/carga) além das intensidades dos fragmentos de cada pico cromatográfico foram comparadas com a biblioteca NIST[®] versão 2011, e uma proposta de identificação dos intermediários é feita na Tabela 23.

Tabela 23: Tempo de retenção, principais fragmentos e provável substância determinada por GC/MS da terra *Fuller* Tratada.

Resultados		
Tr (min)	Fragmentos (m/Z)	Provável Substância
Terra Fuller Tratada		
12.946	152.0; 188.0; 222.0	1,1'-bifenil, 2-cloro
13.745	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
14.757	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
15.290	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
15.502	152.0; 188.0; 222.0	3-benzilideno-2,4-pentanodiona
15.877	152.0; 188.0; 222.0	4-tiocarbamilo quinolina
16.037	152.0; 187.0; 222.0	2,2'-Thiodi piridina
16.674	152.0; 187.0; 222.0	2-furanocarboxílico, éster 2-clorofenil
17.261	152.0; 187.0; 222.0	2-furanocarboxílico, éster 2-clorofenil
18.221	152.0; 187.0; 222.0	1,1'-bifenilo, 2,2'-dicloro
22.003	186.0; 258.0	Ácido 2-bromopropiónico, éster de 3,5-dimetilfenil
24.186	186.0; 220.0; 256.0; 292.0	1,3-benzenodiol, O-metoxiacetil-S '- (2-metoxietoxicarbonil)-
26.854	254.0; 290.0; 326.0; 360.0	Ácido isoftálico, éster de butil 2-formilfenil

Fonte: Próprio Autor

Ao avaliar a Tabela 23 observa-se que aos 18 minutos foi detectado o PCB 1,1'-Biphenyl, 2,2'-dichloro (Figura 21) mas esse extrato foi injetado no cromatógrafo sem diluições ou seja do jeito que foi extraído e purificado, mostrando que sua concentração foi menor em relação a terra *Fuller* contaminada (que teve que ser diluída 250 vezes), e pela quantificação mostrada na Tabela 23 verifica-se que na terra *Fuller* tratada houve remoção de

89,7% de PCB mas ainda restava 10,3% de PCB (ou 6,6 mg de PCB Kg Terra⁻¹) sendo que esse valor está dentro da faixa do limite permitido para descarte em aterro comum.

5. CONCLUSÕES

5.1. Considerações Finais

A terra *Fuller* é um material adsorvente utilizado no processo de regeneração do óleo de transformador chamado OMI. Este adsorvente fica contaminado com compostos tóxicos provenientes do óleo, como por exemplo as bifenila policloradas, e de produtos oriundos da degradação do óleo, necessitando de um descarte especial pois passa a ser um resíduo perigoso. Os métodos mais utilizados para a regeneração da terra *Fuller* não destroem os contaminantes apenas transfere de fase. Desta forma há a necessidade do desenvolvimento de novos métodos de tratamento deste resíduo.

Neste trabalho utilizou-se o processo Fenton e foto-Fenton para avaliar a regeneração da terra *Fuller*.

A terra *Fuller* contaminada apresentou 35% m/m de carbono total, 34% m/m de óleos e graxas, Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 297,0 g Kg⁻¹ de oxigênio, com uma concentração de 64 mg de PCB por Kg de terra *Fuller* contaminada, sendo considerado como resíduo perigoso de classe I, segundo legislação do estado de São Paulo (Lei nº 12.288).

Os experimentos na ausência de irradiação (Processo Fenton) atingiram uma taxa de remoção média de 42%, com máximo em 55% na condição de H₂O₂=2,07 mol L⁻¹, Fe²⁺=40,0 mmol L⁻¹, pH= 2,5 (remoção de 162 g Kg⁻¹ de DQO)

O processo foto-Fenton foi mais eficaz no tratamento de terra *Fuller* contaminada em relação ao processo Fenton, com destaque para o experimento com H₂O₂= 1,47mol L⁻¹; Fe= 1,7 mmol L⁻¹; radiação UV_{max}= 254 nm e pH= 4,0 que obteve um conjunto de bons resultados.

Remoção de 20% de óleos e graxas, que demonstra boa taxa de remoção do contaminante devido ao pouco uso de reagentes e alta carga orgânica presente na matriz;

Remoção de 21% de carbono total, comprovando que esta valor corresponde a taxa do contaminante que foi mineralizado;

Remoção de 60% de DQO que representa em termos de oxigênio uma redução de 188,0 g L⁻¹, indicando que houve redução da carga orgânica da matriz.

Remoção de 90% de PCB, resultado importantíssimo pois com essa redução mudou-se a classificação do contaminante, passando de resíduo perigoso classe I para resíduo comum, podendo ser descartado em aterro simples;

As análises de infravermelho, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura mostram que não houve mudanças estruturais na terra *Fuller tratada*, pois pós tratamento a matriz apresenta características semelhantes à da terra *Fuller Virgem*;

A análise de BET, provou que houve aumento na área superficial da terra *Fuller Tratada* (de 4,1 para 13,4 m² Kg⁻¹) evidenciando a regeneração da terra *Fuller* contaminada.

Tendo em vista os resultados apresentados pode-se avaliar que o processo foto-Fenton foi eficaz no tratamento da terra *Fuller* contaminada com OMI.

5.2. Trabalhos Futuros

Como trabalho futuro, propõe-se:

- A realização de experimentos com readição de H₂O₂ após 6 horas de irradiação;
- O estudo de um planejamento experimental com concentrações menores que as da condição ótima determinada neste trabalho;
- Determinação dos intermediários de reação;
- Avaliação toxicológica da terra *Fuller* pós tratamento;
- Avaliação do custo x benefício deste processo ;
- Avaliar a reutilização da terra *Fuller* tratada e o tempo de vida da reutilização;
- Desenvolvimento de reator para tratamento da terra *Fuller* contaminada;
- Fazer análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) das amostras virgem, contaminada e tratada.

6. REFERÊNCIAS

AFGHAN, B.K.; CHAU, A.S.Y.; Analysis of Trace Organic in the Aquatic Environment; **CRC Press**; London; 1989; p 6.

AHMAD, M.; SIMON, M.A.; SHERRIN, A.; TUCCILLO, M.E.; ULLMAN, J.L.; TEEL, A.L.; WATTS, R.J. Treatment of polychlorinated biphenyls in two surface soils using catalyzed H₂O₂ propagations. **Chemosphere** 84, 855-862, 2011.

ALMEIDA, G. **Tecnologias de tratamento de solos contaminados**, 2014. Disponível em: <http://users.med.up.pt/faru/solos_tec_descont.htm>. Acesso em 24 de agosto de 2014

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, Oct. 1999.

ANTONELLO, I.; SAPELLI, E.; SILVA, P.B.; SILVA, D.; MARTINS, A.R.; HUMERES, E.; SOUZA, I.G.; DEBACHER, E.A. Determinação de Ascarel em Óleo Isolante de transformador. **Química Nova** vol.30 no.3 São Paulo Maio/Junho 2007.

ARAÚJO, C. M. **Estudo sobre argilas**. 2009. Disponível em: <http://www.ojs.ufpi.br/index.php/matagal/article/viewFile/238/291>. Acesso em: 02 abril de 2014.

ARAÚJO, K.S.; MALPASS, G.R.P.; URIAS, P.M.; CUNHA, P.C.R. Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. In: **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Belo Horizonte-MG, 2014. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/II-033.pdf>>. Acesso em: Janeiro de 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10576**: Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos- Diretrizes para supervisão e manutenção. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8371**: Ascarel para transformadores e capacitores: Características e riscos. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13882**: Líquidos isolantes elétricos - Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB) Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Classificação de Resíduo Sólido. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASTM- **Method 5220d**- American Society for Testing and Materials. Chemical Oxygen Demand (COD). Disponível em: <http://www.standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=37>. Acesso em 20/04/2014.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs)*. Atlanta, GA: **U.S. Department of Health and Human Services**, Public Health Service, 2000.

AUGSBURGER, M.S.; STRASSER, E.; PERINO, E.; MERCADER, R.C.; PEDREGOSA, J.C. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol.59, n° 2, pp. 175-180, 1998.

AZEVEDO E SILVA, C. E. TORRES, J.P.M. Toxicologia das bifenilas policloradas. **Oecol. Bras.**, 11 (2): 179-187, 2007.

BABUPONNUSAMIA, A., MUTHUKUMARB, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p. 1-9, 2012.

BAKER, D.; FEIGEL, C. Femtogram sensitivity for PCBs in a Single Injection by GC-MS/MS. Application Note 10084. **Thermo Electron Corporation**, USA, 2008.

BALTAR, C.A.M., LUZ, A.B., OLIVEIRA, C.H., BALTAR, L.M. **Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Atapulgitas do Piauí**. Em: Insumos Mineraias para Perfuração de Poços de Petróleo, Rio de Janeiro: CETEM, 2003.

BANDEIRANTE ENERGIA S.A. **Relatório Anual e de Sustentabilidade**, 2013. Disponível em: <http://edp.foinvest.com.br/fck_temp/29_25/file/EDP_RAS2013_VF.pdf> . Acesso em: 20 de maio de 2014.

BASSETTO FILHO, Armando. Tratamento de Óleo em Transformadores Energizados. **Eletricidade Moderna**, v.16, n.168, p. 14-18, jan-fev. 1988.

BASSETTO, F. A.; PEREIRA, M. S. C.; PETRI, V. **Assesment of the optimun reclamation time for ininhibited insulation oils by infrared spectroscopy**. In: 58th Annual International Conference of Doble Clients, 1991.

BALLSCHIMITER, K.; ZELL, M.; Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography. **Fresenius Zeitschrift fur**. Analytische Chemie. 1980, p.302-320.

BALLSCHIMITER, K.; NIEMCZVK,R; SCHAFER, W.; ZOLLER, W.; Isomer specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and- biphenyls (PCB) in effluents of municipal wast incineration. **Fresenius Zeitschrift fur**.Analytische Chemie.Vol. 328,1987, p.583-587.

BATES, H. G. C.; URI, N.; J. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes. **J. Amer. Chem. Soc.**, vol.75, p.2754-2759, 1953.

BEZERRA, C.M.S; **Estimativa de custo para o tratamento de óleo mineral isolante em transformadores de energia: Estudo de caso da COPEL**. 2009. 17p. Dissertação(Mestrado)- Pós-Graduação em tecnologia do PRODETEC(IEP-LACTEC), Curitiba-SC, 2009.

BILSSON, K.; WESTERLUND, L.; OLSSON, P.; Developmental disturbances cused by polychlorinated in zebrafish (Brachydanio rerio). **Marine Environmental Research**.Vol.46, p. 461-464, 1998.

BOON, J.P.**The Kinetics of individual Polychlorinated Biphenyl (PCB) congeners in marine organisms; a comparative approach.**, Universidade Real Groningen, Tese de Doutorado, Alemanha, 1986.

BORJA, J.; TALEON,D.M.; AURESENAI, J.; GALLARDO,S. Polycllorinated biphenyls and their bioremediation . **Process biochemistry**. 40, 1999-2013; 2005

BREIVIK, K.; ALCOCK, R.; LI, Y.; BAILEY, R. E.; FIEDLER, H.; PACYNA, J.M.; Primary sources of selected POPs: Regional and global scale emission inventories. **Environmental Pollution**. 128, 3-6, 2004

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo Oxidativo Avançado e Sua Aplicação Ambiental. **Revista eletrônica de engenharia civil**, nº3, vol.1, p.36-47, 2012.

BRUNAUER, S. EMMETT, P., H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society** 60:309-19, 1938.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. Ed. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LCT, 2008. 705 p. Original em inglês.

CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry: Part I**. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.

CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, P.A.; BARBOSA, D. Técnicas de descontaminação de solos: Uma revisão. **DOSSIER COMUNICAÇÕES**, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, CBQF, Pólo FEUP Rua Dr. Roberto Frias – 4200-465 Porto – Portugal, 2007. Disponível em: <<http://professor.ucg.br/SiteDocente/admin/arquivosUpload/12941/material/tecnicas%20de%20descontamina%C3%A7%C3%A3o%20do%20solo-%20apostila.pdf>> Acesso: 12 Dezembro 2014.

CASTRO, JÚNIOR, C.R. dos S. **Manutenção Preventiva Minimizando Falhas**. Trabalho final de estágio curricular em Engenharia Elétrica Eletrotécnica. Recife:Universidade de Pernambuco, 2005.

CETESB. **Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo, 2013**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2013/texto-explicativo.pdf> . Acesso em: 21 de maio de 2014.

CETESB. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, 2014**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br> . Acesso em: 21 de maio de 2014.

COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS. **Relatório Anual e de Sustentabilidade, 2012**. Disponível em: <http://www.cemig.com.br/pt-br/a_cemig/Documents/Relatorio_Anual_e_de_Sutentabilidade_Cemig_2012.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2014.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a42v30n5.pdf>>. Acesso em: 10 de Janeiro de 2014.

COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA-COPEL. **Relatório Anual 2012**. Disponível em: <http://www.copel.com/RelatSust/#ind#39#171>. Acesso em: 20 de maio de 2014.

COMPANHIA PAULISTA DE FORÇA E LUZ. **Relatório Anual 2013**. Disponível em: <<http://www.cpfl.com.br/institucional/relatorio-anual/Documents/ra-cpfl-2013.pdf>> . Acesso em: 20 de maio de 2014.

COSTA, A.C.S. **Caracterização da atapulgita visando aplicação para reforço para materiais poliméricos. 2011**. Dissertação Mestrado- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal-RN, 2011.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. Ed. Massachusetts: Addison Wesley, 1978.

CURRIE, L. A.; HORTWITZ, W. IUPAC recommendations for defining and measuring detection and quantification limits. **Analisis**, v. 2, n. 5, p. M24-M26, June 1994.

CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 127-134, May 1999.

DECRETO nº 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M.O.O.;ROCHA, O.Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da Bacia do Rio Piracicaba/SP **Quím. Nova** vol.26 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2003.

DIÁRIO CATARINENSE. **Laudo aponta substância cancerígena nas águas do sul da ilha.** Florianópolis, Santa Catarina, 14 de Janeiro de 2013. Disponível em: <<http://diariocatarinense.clicrbs.com.br/sc/geral/noticia/2013/01/laudo-aponta-substancia-cancerigena-analisada-nas-aguas-do-sul-da-ilha-4010786.html>> . Acesso em 20 de abril de 2014.

DONAIRE, D.Gestão na empresa.2.ed.São Paulo: **Atlas**,1999.

ECKHARDT,S.; BREIVIK, K.; MANO, S; STOHS, A. Record high peaks in PCB concentrations in the arctic atmosphere due to long-range transport of biomass burning emissions. **Atmospheric chemistry and physics**. Discussions. 7, 6229-6254, 2007

EMBRAPA. Manual de Métodos e Análises de Solos.Centro Nacional de Pesquisa de Solos,2ª Edição, Rio de Janeiro, 2009.

EPA-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - **Abstracts of remediation case studies**, vol.11, 2007. Disponível em: <<http://www.frtr.gov/pdf/volume11%20Final%202007.pdf>>. Acesso em: 25 de junho de 2014.

EPA-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Polychlorinated Biphenyls (PCBs), 1999.** Update: Impact on Fish Advisories. Disponível em: www.epa.gov/waterscience/fish/pcbs.pdf . Acesso em 23/06/2014.

EPA - **METHOD 8275a.** Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS), 1996.

EPA - **METHOD 9071b.** n-HEXANE EXTRACTABLE MATERIAL (HEM) FOR SLUDGE, SEDIMENT, AND SOLID SAMPLES. Disponível em: <http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9071b.pdf>. Acesso em: 23/06/2014.

EPA-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA); **Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Manufacturing,Processing, Distribution in Commerce and Use Prohibitions.** Use in Electrical Equipment. Statement ofPolicy; Federal Register 40 CFR Part 761, v.48 n.35, 1983.

FAUST, B. C.;HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment Part A: General Topics**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

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

FERNANDES, P.O. **Estimativa da relação custo-benefício alcançada pela Companhia Paranaense de Energia, com a implantação da manutenção preventiva de óleo isolante.** Relatório Técnico, n. 15, LAC – UFPR, 1987.

FIOREZE, M.; SANTOS, E.P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental** - REGET - V. 18 n. 1, p. 79-91, 2014

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Inventário de Áreas Contaminadas do Estado de Minas Gerais, 2013.** Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/arquivos/areas_contaminadas/2013/inventario_ac_2013.pdf>. Acesso em: 21 de maio de 2014.

FROESCHEIS, O.; LOOSER, R.; CAILLIET, G.M.; JARMAN, W.M. & BALLSCHMITER, K. The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part I: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of the north and south Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California). **Chemosphere**, 40(6): 651-660. 2000.

FROST, R.; MENDELOVICI, E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 294, p. 47–52, 2006.

GALDINO, C.A.B.; SANTOS, E.M. DOS; PINHEIRO, J.I.; MARQUES JR., S. & RAMOS, R.E.B. **Passivo ambiental das organizações: uma abordagem teórica sobre avaliação de custos e danos ambientais no setor de exploração de petróleo.** ENEGEP 2002.

GALESI NETO, Í. **Vida média de transformador de distribuição.** 1997. Monografia (Especialização em Engenharia da Qualidade) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 1997.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G., THENG, B. K. G, MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. **Applied Clay Science**, v.47, p. 182–192, 2010.

GOMES, H.I.; FERREIRA, C.D.; RIBEIRO, A.B. Overview of *in situ* and *ex situ* remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. **Science of the Total Environment**, 445–446, 2013.

GRANATO, R. C. et. al. **Estimativa da relação custo-benefício alcançada pela COPEL com a implantação da manutenção preventiva de óleo isolante utilizado em transformadores de transmissão e corrente.** Relatório Técnico, n. 38, LAC – UFPR, 1992.

GREENPEACE. **Poluentes orgânicos persistentes: Poluição invisível e global.** Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/poluentes.pdf>>. Acesso em 10 agosto de 2014.

GREENPEACE. **Greenpeace denuncia: Gerdau envenena população e meio ambiente no RS, 2001.** Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/brasil/pt/Noticias/greenpeace-denuncia-gerdau-en>> . Acesso em 20 abril de 2014.

GREENPEACE. **Critérios Técnicos para Destruição de Estoques de Poluentes Orgânicos Persistentes, 1998.** Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/crittecnicos.pdf>>. Acesso em 10 agosto de 2014.

HABER, F. WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society A**, v.147, p.332–351, 1934.

HOIVIK, D.J. & SAFE, S.H. *Polychlorinated Biphenyls. Environmental and Occupational Medicine*, Third Edition. Lippincott-Raven Publishers. Philadelphia.1205-1214, 1998.

HUTZINGER, O.; SAFE, S.; ZITKO, V.; **The Chemistry of PCBs**; CRC Press; New York; , p 8, 1974.

IWATA, H.; TANABE, S.; SAKAI, N.; TATSUKAWA, R. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. **Environ. Pollut.**,85, 15, 1994.

JUSBRASIL. **CSN pode sofrer multa de até 50 milhões por crime ambiental no RJ**. Volta Redonda, Rio de Janeiro, 4 de abril de 2013. Disponível em: <<http://reuters-brasil.jusbrasil.com.br/noticias/100437468/csn-pode-sofrer-multa-de-ate-r-50-mi-por-crime-ambiental-no-rj>> . Acesso em 20 de abril de 2014.

KEUPER, P.H.; WEALTALL, G.P.; SMITH, J.W.N.; LEHARNE S.A.; LERNER, D.N. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. **Environment Agency R&D Publication 133**, UK, 2003.

KILE,D.E.;CHIOU, C.T.;ZHOU, H.;LI, H.; XO, O.Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediments organic matters. **Environ. Sci.Technol.** 29, 1401-1406, 1995.

KLAUSS, P. **Estudo da obtenção de imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva**. Monografia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003. Disponível em: <repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105176/Priscila_Klauss.pdf?sequence=1>. Acesso em: 28 de janeiro de 2015.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous material**. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 966 p., 1974.

LAURENTINO, A. C. **Regeneração de óleo mineral isolante usando como adsorvente o composto Quitosana/Fosfato de cálcio amorfo carbonatado**. Programa de Pós-Graduação em Química. UFSC, Florianópolis, 2005.

LANG, V. Polychlorinated biphenyls in the environment-Review. **Journal of Chromatography**,595: 1-43, 1992.

LAPERTOT, M., EBRAHIMI, S., DAZIO, S., RUBINELLI, A., PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 187, 40-40, 2007.

LEGRINI, O.;OLIVEROS, E.;BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment.Chemical Reviews, v. 93, n. 2, p. 671-698, Mar./Apr. 1993.

LEI FEDERAL nº 12.305/2010 - **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.

LEI ESTADUAL (São Paulo) Nº 12288, de 22 de Fevereiro de 2006.Dispõe sobre a eliminação controlada dos PCBs e dos seus resíduos, a descontaminação e da eliminação de transformadores, capacitores e demais equipamento elétricos que contenham PCBs, e dá providências correlatas.

LEUSER, R.M.; VELAZQUEZ, L.A.; COHEN, A.; JANSSEN, J. Remediation of PCB soil contamination by on-site incineration. **Journal of Hazardous Materials**. 25, 357-385, 1990.

LIGHT SERVIÇOS DE ELETRICIDADE S.A. **Relatório Anual de Sustentabilidade, 2013**. Disponível em: http://www.light.com.br/Repositorio/Sustentabilidade/Relatorio%202013/Relatorio%20de%20Sustentabilidade%20LIGHT_2013.pdf . Acesso em: 20 de maio de 2014.

LIPSTEIN, R. A.; SHAKNOVICH, M. I. **Transformer Oil**. 2.ed. Jerusalém, Israel, 1970.

LOURENCETTI, C. **Resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas em compostos de resíduos sólidos urbanos: metodologia e aplicação**. Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, 29p., 2004.

LORENCINI BRASIL. **Serviços de engenharia. Tratamento de Óleo**. <http://www.lorencinibrasil.com.br/tratamento-de-oleo.html>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2014.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. **Atapulgita e Sepiolita**. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em:

<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-162-00.pdf>. Acesso em: 08 Fevereiro de 2014.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M.; RAMOS, L.T.S. **Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI**. Série tecnologia Mineral, nº42, CETEM, p.43, Brasília, 1988.

MARQUEZ, M.R.C.; PEREIRA, C.A.; PERÉZ, D.V. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-Fenton para remediação de solos contaminados por diesel. **Química Nova**, Vol. 32, No. 8, 2200-2202, 2009

MARTINS, M.A.C. Regeneração de óleos isolantes usados. Solução ou problema? **Ciência e tecnologia de materiais**, vol.19, nº3/4, 2007.

MESSERI, M.D.; BICKMEYER, U.; WEINSBERG, F.; WIEGAND, H. Congener specific effects by polychlorinated biphenyls on catecholamine content and release in chromaffin cells. **Arch. Toxicol.** Vol.71, p. 416-420, 1997.

MELLO, J.C.P.; SILVA, C.A.; WILHELM, H.M.; MATTOSO, M.; PIOVEZAN, N.; FERNANDES, P.A.; HOSSRI, J.H.C.; GALDEANO, C.A.; JUNIOR, M.M.S.; Aplicação de peneira molecular na secagem da isolação sólida em transformadores de potência energizado. **Espaço Energia**, nº 15, 2011. Disponível em: <http://www.espacoenergia.com.br/edicoes/15/ee015-02.pdf> Acesso em : 06 de junho de 2014

MELLO, V. F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 25, núm. 1, 2001, pp. 19-32.

MENDELOVIC, E.; PORTILLO, D.C. Organic derivatives of attapulgite-I. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction studies. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 24, pp. 177-182, 1976.

MESQUITA, A.C. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. 2004. 01p. Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2004.

MILASCH, M. **Manutenção de transformadores em líquido isolante**. Itajubá, MG: Edgar Blücher, 1984.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Inventário Nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos: Brasil POPs: Plano Nacional de Implementação Convenção de Estocolmo**. Brasília: MMA, 188 p.,2013. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80104/Livro_Inventario%20Dioxinasf_web%20-%20ISBN978-85-7738-180-7.pdf. Acesso em 10 de agosto de 2014.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Estudo sobre as Bifenilas Policloradas: Proposta para atendimento á “Convenção de Estocolmo”, Anexo A- Parte**. Brasília: MMA, 2014. Disponível em: <>. Acesso em 10 de agosto de 2014.

MONTONE, R.C. **Determinação de bifenilos policlorados (PCBs) no ambiente Antártico marinho**. *Tese de Doutorado*; Instituto de Química-USP, São Paulo, SP, 1995.

MANZANO, M.A.; PERALES, J.A.; SALES, D.; QUIROGA, J.M. **Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyl contaminated Sandy soils**. Faculty of Sea Environmental Sciences, Cádiz, España, 2003.

MURRAY, H.H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and polygorskite: a general overview**. Applied Clay Science, vol.17, pp. 207-221, 2000.

NEVES, E.G.C.; MUNCHOW, R. Transformadores Elétricos. Caderno eletrônico, cap.08, 2015. Disponível em: http://minerva.ufpel.edu.br/~egcneves/biblioteca/caderno_elet/cap_08.pdf. Acesso em: 27 de Janeiro de 2015.

NOBRE, M.M.; NOBRE, R.C.M. Remediação de solos- Técnicas Alternativas Melhoram desempenho. **Revista Química e derivados**, ed.nº417, 2003.

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, mar./apr. 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, n. 1, p. 86-91, Mar. 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ, D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v.48, n. 4, p. 385-391, July 2002.

NORMA CEI 60422 – “Mineral insulating oils in electrical equipment- Supervision and maintenance guidance” – Third edition – October, 2005.

NORSTROM, R J. 1986. Bioaccumulation of Polychlorinated Biphenyls in Canadian wildlife. Hazards, decontamination and replacement of PCB: a comprehensive guide. **Environmental Science Research**, 37:85-100.

NUNES, P.G.A. **Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada as espectrometrias no UV-VIS e NIR**. 2008. 121f. Tese (Doutorado em Química)- Centro de ciências exatas e da natureza, Departamento de química, Programa de pós graduação em química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

OEHME, M.; Dispersion and transport paths of toxic persistent organochlorines to the Arctic-levels and consequences. **Sci. Total Environ**, 106, 43, 1991.

OLIVEIRA, M.P. **A indústria elétrica no Brasil no início do século XX: A companhia brasileira de energia elétrica e a atuação do grupo Guinle e Cia na produção do urbano e suas redes elétricas**. In: Simpósio internacional globalización, innovación y construcción de

redes técnicas em América y Europa, 1890-1930, Braziliantraction, Barcelona traction y otros conglomerados financieros y técnicos. Barcelona, Universidad de Barcelona, Facultad de Geografía e História, 23-26 de enero 2012. Disponível em: <http://www.ub.edu/geocrit/Simposio/cMOliveira_Aindustria.pdf >. Acesso em 12 de Abril de 2014.

OLIVEIRA, R.N. **Tratamento e caracterização da atapulgita visando seu uso em máscaras faciais e para reforço em compósitos com pva.** 2010. Dissertação de Mestrado-Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2010.

OTTEN, A.; ALPHENAAR, A.; PJLS, C.; SPUIJ, F.; DE WIT, H. **In situ soil remediation.** Volume 6. The netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997

PARAG, R. C., ANIRUDDHA, B. P. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, p. 501-555, 2004.

PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M. O legado das Bifenilas Policloradas PCB's. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 3, 390-398, 2001.

PEREIRA, M.S. **Caracterização de produtos e contaminantes no reaproveitamento térmico de resíduos sólidos orgânicos. Estudo de caso: o processo de conversão à baixa temperatura.** UFF/IQ. Tese de doutorado, Niterói, 2002.

PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v.35, p.1-84. 2006.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, May 1992.

PLANO NACIONAL IMPLANTAÇÃO DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO (PNI-CE). **Desenvolvimento do plano nacional de implementação da convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes no Brasil, 2007.** Disponível em: <http://www.thegef.org/gef/sites/thegef.org/files/gef_prj_docs/GEFProjectDocuments/POPs/FULL%20PROJECTS%20Folder%20-%20POPs/Brazil%20-%20National%20Program%20for%20the%20Integrated%20Management%20of%20Contaminated%20Sites/Annexes%20Sep%202007.pdf>. Acesso em 10 agosto de 2014.

POLICARPO, N.A. **Tratamento de solos contaminados com bifenilas policloradas/PCBs.** 2008. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PORTARIA INTERMINISTERIAL (MIC/MI/MME) nº 19 de 29/01/81.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO-PNUD. **Estabelecimento da Gestão de Resíduos de PCB e Sistema de Disposição, 2008.** Pág 06. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_prorisc_upml/arquivos/projeto_pcb_82.pdf> Acesso em 20 de Janeiro de 2014.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO-PNUD. Guia para o inventário nacional de bifenilas policloradas, 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/comunicacao/item/43>>. Acesso em 20 de Janeiro de 2014.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO-PNUD. **Guia para o inventario nacional de Bifenilas Policloradas (PCB) em Equipamentos Elétricos, 2013.** Disponível em:

http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/30BB387D/GuiaPCB_VersaoFinal.pdf Acesso em 20 de Janeiro de 2014.

PRZADO, D.; KAFARSKI, P.; STEININGER, M. Studies on Degradation of Polychlorinated Biphenyls by Means of Fenton's Reagent. **Polish J. of Environ. Stud.** Vol. 16, No. 6 (2007).

RAHUMAN, M.S.M.M.; PISTONE, L.; TRIFIRO, F.; MIERTUS, S. **Destruction technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs).** ICS-United publications, 2000.

RAMÍREZ-SOSA, D. R., CASTILLO-BORGES, E. R., MÉNDEZ, N. R. Determination of organic compounds in landfill leachates treated by Fenton-Adsorption, **Waste Management** v.33, p. 390-395, 2013.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 313, de 29/10/02 **Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.** REVOGA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 6 de 15/06/88.

RIVERA, J.; ABAD, E. Necessidade de análise de dioxinas nas áreas da saúde e do ambiente. Problemática analítica destes compostos e qualidade dos resultados. **Revista da Faculdade de Medicina de Lisboa**, série III, vol. 8, nº4, pag. 219, 2003.

SACAMOTO, P.H. **Avaliação dos processos Fenton e FotoFenton aplicado no tratamento de um efluente sintético contendo o antibiótico amoxicilina.** Dissertação de Mestrado. Mestrado profissionalizante em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, 2014.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 1, n. 1, p. 18-26, 1996

SANTOS, S.S.; SOUZA e SILVA, P.T.; FILHO, N.M.L. SILVA, V.L.; MOTTA, M. Avaliação da degradação dos HPA's num solo contaminado por óleo diesel. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005**

SBRT. **Serviço brasileiro de respostas técnicas** < Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br/>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2014.

SECRETARIA ESPECIAL DO MEIO AMBIENTE. INSTRUÇÃO NORMATIVA SEMA/STC/CRS/ nº 001 de 10/06/83.

SHEN, L. et al. Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgitite nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer.** v. 46, p. 5758-5766, 2005.

SIESLER, H.W. Basic principles of near-infrared analysis. In: Burns, D.A. Ciureczak, E.W. **Handbook of near-infrared analysis.** 3º ed. Estados Unidos. CRC press, 2008, v 35, cap. 2, p 7-18.

SOUZA, S.; SMITH, W.S. Conhecimento sobre as legislações referentes as bifenilas policloradas (PCB's): status atual e aplicações sob a ótica da engenharia ambiental. **Revista Gestão Industrial-** vol. 08, nº 01, 2013.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas.** São Paulo. Edgard Blucher LTDA, V.2, p.687-716, 1992.

STANCULESCU I.; DOBRICA I.; MANDRAVEL C.; MINDRILA G.; **FTIR and Molecular Modeling Study of the Interactions Between B-Cyclodextrin and**

Polychlorobiphenyls. Departanebte if Physical Chemistry – Analele Universitatii din Bucuresti, Bucuresti, 2010.

STOW, J. P. **Chemical remediation of PCB contamination soils using Fenton's reagent.** 94p. Dissertação de mestrado- Kingston, Ontário, 1997

TANABE, S.; KANNAN,N.; SUBRAMANIAN, A.; WATANABE, S.; MITSUHIRO, O. & TATSUKAWA, R. 1987. Occurrence and Distribution of Toxic Coplanar Pcb's in The Biota. **Chemosphere**, 16(8/9): 1965-1970.

THOMAZ, M.S.; LIMA, I.A.; ROMANO, C.A.; OLIVEIRA, I.L.;STADLER, C.C.; GUEIBER, D.Aspectos sobre responsabilidade ambiental e tratamento de resíduo de óleo isolante mineral em uma empresa de energia elétrica do sul do Brasil: Um estudo de caso.**IX Simpósio Internacional Processo Civilizador.** Ponta Grossa-PR, 2005. Disponível em: http://www.uel.br/grupo-estudo/processoscivilizadores/portugues/sites/anais/anais9/artigos/comunicacao_oral/art11.pdf . Acesso dia 20 janeiro de 2014.

TOOGE, C.A. B. **Uso do reagente de Fenton como oxidante secundário em sistemas de destruição de resíduos através da oxidação térmica.** 157p. Tese de Doutorado-IQ/USP, São Paulo, 2004.

UNEP, 2006. **Persistent Organic Pollutants.** Disponível em: <<http://www.chem.unep.ch/pops/default.html>>. Acesso em 10 agosto de 2014.

UNEP, 2014. **Persistent Organic Pollutants.** Disponível em: <<http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatories/tabid/252/Default.aspx>>. Acesso em 10 agosto de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, 2014. Disponível em: <<http://www.centenario.unifei.edu.br/centenariounifei/sociais/207/engenheiro-eletricista-100-anos-de-formacao-profissional-no-brasil.jsessionid=q47kfmm89gu9>> .Acesso em 17 de Outubro de 2014.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais.** 4. Ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1984.

VALENTE, R. P. C.**Destinação Final Resíduos de Ascaréis - PCB's**São Paulo,2011. Apostila complementar da palestra “Alternativas de Destinação Final de Resíduos com ascaréis (PCBs)”. Disponível em: <<http://www.tecori.com.br/pdfs/artigos/Apostila%20sobre%20PCBs%20-%20Vers%C3%A3o%20outubro%20de%202011.pdf>>. Acesso em: 05 de Dezembro de 2014.

VALENTIN, M.M. **Laboratory study of solvent extraction of polychlorinated biphenyl in soil.**204p. Dissertação de mestrado- Montreal, Canadá, 2000.

VASCONCELLOS, V. regeneração de óleo com o transformador energizado e sem resíduos. **Eletricidade Moderna**, p. 178-186, set. 2001.

VENNY; GAN, S.; KIAT NG, H. Review Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, 213, 295-317, 2012.

VILLA, R. D.;TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R. F. P. Diesel Degradation in Soil by Fenton Process. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 21, No. 6, 1088-1095, 2010.

VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Oxidation of p,p'-DDT and p,p'-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system. **Science of the Total Environment**, n. 371, n. 1/3, p. 11-18, Dec. 2006.

VORHEES, D.J. **Polychlorinated biphenyls**. In: Indoor air quality handbook. p. 36.1-36.30. 2004.

WATTS, R.J.; KONG, S.; DIPPRE, M.; BARNES, W.T. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials** 41, p.104-116. 1994.

WATTS, R.J. In situ application of modified Fenton's reagent spells success for BETX, MTBE site cleanup. **Hazardous Waste Consultant**.3, 1998.

WATTS, R.J.; TEEL, A.L. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**.2-9, 2006

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), Environmental Health Criteria for PCBs and PCTs; **International Register of Toxic Chemicals**; p.2; Switzerland; 1990.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Polychlorinated Biphenyls And Terphenyls (Second Edition). **Environmental Health Criteria**, 140, Geneva; 1992.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects. **Concise International Chemical Assessment Document**, 55, Geneva; 2003.

WILSON, A.C.M. **Insulating liquids: their uses manufacture and properties**. London: Peter Peregrinus. 1980.221p.

YEH, C. K.; KAO, Y.; CHENG, C. Oxidation of chlorophenols in soil at natural pH by catalyzed hydrogen peroxide: The effect of soil organic matter. **Chemosphere**, V46, p 67-73, 2002.

YING-SHIH, M., CHI-FANGA, S., JIH-GAW, L. Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, p.320-325, 2010.

XAVIER, L. F. W.; MOREIRA, I. M. N. S.; HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S. Fotodegradação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em placas de sílica impregnadas com Dióxido de Titânio. **Química Nova**, v.28, n.3, 2005.

ANEXO A

Laudo terra *Fuller* virgem como recebida (terra Fuller de origen de Ochlocknee, Georgia, U.S.A)

TECHNICAL DATA

Ultra-Clear® 30/60I CLARIFICATION AID

Ultra-Clear 30/60I removes color bodies, surfactants, water, free fatty acids, organic oxides and other polar contaminants from insulating oil, jet fuels, organic solvents and liquids, waxes, re-refined motor oil, distillates and other mineral oil derivatives.

Eliminates Downtime and Reduces Costs

High Activity

High Particle Strength

High Adsorptive Capacity

Typical Properties:

Density (lbs./ft ³)	28-35.5
Free Moisture (%)	0-3
Volatile Classification	LVM
Loss on Ignition at 1000°C wt. %	4.6
pH	5.0-7.5
Hardness	80
Particle Count (million/lb.)	8.0-10.0
Sieve Analysis (wt. %)	
Plus 20	0.0-2.0
20/60	96.0-99.0
Minus 60	1.5 Max
Minus 100	0.3

Regulatory Approvals

All Ultra-Clear products are classified as processing aids and have Generally Recognized As Safe (GRAS) status from the Food and Drug Administration (FDA). Chemical name: Fuller's Earth (CAS 8031-18-3).

Packaging and Transportation

Ultra-Clear 30/60I Clarification Aid is available in bulk or a variety of bag sizes. Shipments are made by truck, rail or shipping container. Packaged product is palletized and unitized. Oil-Dri Corporation of America can arrange for transportation or customer pickup. Point of origin is Ochlocknee, Georgia, U.S.A. The product is exported under the Harmonization Code 2508.20.0000.]



Note: The properties outlined above represent typical values for this product. They are not designed to convey absolute product specifications.

The information in this data sheet is believed to be accurate. However, each purchaser should make its own test to determine the suitability of the product for its purposes. Oil-Dri Corporation of America makes no warranty, express or implied, with respect to the product and assumes no responsibility for any risk or liability arising from the use of this product information.

Providing
Quality Sorbent
Products and
Services
to Our Purification
Partners
Worldwide

Samples

We will gladly prepare samples of any Ultra-Clear product for your evaluation. Our research and development group and technical staff are always available to discuss your product needs. Please call your sales representative for more information.

In the Americas:

Oil-Dri Corporation of America
 410 North Michigan Avenue
 Chicago, Illinois 60611 U.S.A.
 Toll Free: 888-787-3356
 Phone: +312-321-1515
 Fax: +312-321-9525

In Europe, the Middle East, Asia and Africa:

Oil-Dri S.A.
 Place Du Four, P.O. Box 125

1296 Coppet, Switzerland
 Phone: +41-22-776-19-15
 Fax: +41-22-776-47-57

On the Internet: <http://www.oildri.com>

OIL-DRI
 CORPORATION OF AMERICA

Ultra-Clear® 30/60I CLARIFICATION AID

Ultra-Clear 30/60I Clarification Aid is a granular aluminosilicate used in packed bed applications for the clarification of liquids. This adsorbent is selectively mined and processed to provide maximum surface area and chemical adsorptivity.

Typical Chemical Analysis

Compound	% wt.	Compound	% wt.
SiO ₂	70.85	K ₂ O	1.30
Al ₂ O ₃	14.06	P ₂ O ₅	0.84
MgO	5.71	Na ₂ O	0.25
Fe ₂ O ₃	5.34	SO ₃	0.03
CaO	1.62	Total	100.00

Performance Features and Benefits

- Excellent particle strength resists attrition, lowers dust and prevents plugging
- Low bulk density fills towers with less weight, saving money
- Consistent particle size, load after load
- Quality Assurance Program includes WSIM testing to ensure performance standards
- All materials are high-quality LVM grades manufactured to precise size specifications
- LVM granules offer the highest chemical activity available

Suggested Processing Applications

Ultra-Clear Clarification Aid is used to remove unwanted contaminants in a variety of fixed bed applications from small cartridges to large towers. Common uses of Ultra-Clear Clarification Aid include:

- Purification of solvents used for dry cleaning. Removes impurities such as dyes, superfine particles, fatty acids, water and other contaminants.
- Removal of surfactants and water from jet fuel, both in fixed bed tower and cartridge applications. Refiners and pipeline operators can use a single mesh size or a sequence of sizes as the application dictates.
- Removal of organic acids, alcohol, water, sludge, color bodies, peroxides, polar contaminants and other oxidation products which result from heat buildup in dielectric oil used to insulate commercial transformers.
- Removal of color bodies and polar contaminants from a wide range of industrial processing chemicals and solvents.

Technical Service and Support

The Fluids Purification Group surrounds its customers with the best products and services. Technical support includes accessibility to Oil-Dri's research and development group and our state-of-the-art testing facilities, in-plant trials and a wealth of industry expertise. Oil-Dri recognizes that equipment, procedures and conditions interact with

fluid type and make every process unique. We will work with you to optimize your process.

ANEXO B

Valores de DQO da fase líquida após os experimentos de oxidação com reagente de Fenton e foto Fenton.

A Tabela 24 apresenta os valores de DQO da fase líquida após os experimentos de oxidação com reagente de Fenton na ausência de irradiação.

Tabela 24: Determinação de DQO da Fase Líquida Pós Fenton Sem Radiação, após 24 horas de reação.

Nº Experimento	[H₂O₂]mol L⁻¹	[Fe]mmol L⁻¹	pH	Média DQO g Kg⁻¹	S mgKg⁻¹
11	2,07	40	4	0,88	110
39	2,07	40	4	0,96	150
44	2,07	40	4	1,37	160
37	2,07	40	2,5	1,90	220
43	2,07	40	2,5	8,08	560
47	2,07	40	2,5	2,00	160
28	2,07	1,7	4,0	9,08	440
42	2,07	1,7	4,0	9,48	380
46	2,07	1,7	4,0	9,08	490
07	2,07	1,7	2,5	8,04	340
13	2,07	1,7	2,5	9,32	560
31	2,07	1,7	2,5	9,20	660
04	1,47	40	4	6,48	890
22	1,47	40	4	7,96	550
45	1,47	40	4	8,08	420
18	1,47	40	2,5	7,96	340
24	1,47	40	2,5	7,93	500
34	1,47	40	2,5	8,77	490
03	1,47	1,7	4	9,00	440

12	1,47	1,7	4	9,20	570
32	1,47	1,7	4	9,48	800
02	1,47	1,7	2,5	9,40	340
05	1,47	1,7	2,5	9,69	460
40	1,47	1,7	2,5	10,49	370

DQO – Demanda Química de Oxigênio S-Desvio padrão

A Tabela 25 apresenta os valores de DQO da fase líquida após os experimentos de oxidação com reagente de foto-Fenton sob radiação UV.

Tabela 25: Determinação de DQO da Fase Líquida Sob Radiação UV ($\lambda_{\max}=254\text{nm}$) após 24horas de reação

Nº Exp.	[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	[Fe]mmol L ⁻¹	pH	Média	S
				DQO g Kg ⁻¹	mg Kg ⁻¹
01	2,07	40	4	12,06	510
23	2,07	40	4	12,42	450
27	2,07	40	4	14,46	580
25	2,07	40	2,5	14,82	440
33	2,07	40	2,5	13,20	700
36	2,07	40	2,5	14,46	390
16	2,07	1,7	4,0	11,94	610
30	2,07	1,7	4,0	14,82	550
38	2,07	1,7	4,0	13,38	670
08	2,07	1,7	2,5	12,90	790
26	2,07	1,7	2,5	15,78	530
29	2,07	1,7	2,5	13,38	580
21	1,47	40	4	10,35	890
35	1,47	40	4	11,82	730
41	1,47	40	4	20,97	450

09	1,47	40	2,5	15,06	390
14	1,47	40	2,5	13,98	400
15	1,47	40	2,5	19,77	520
10	1,47	1,7	4	10,95	680
20	1,47	1,7	4	13,74	570
48	1,47	1,7	4	10,83	380
06	1,47	1,7	2,5	15,30	470
17	1,47	1,7	2,5	13,98	700
19	1,47	1,7	2,5	13,50	380

DQO – Demanda Química de Oxigênio S- Desvio padrão