

ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM TRICLOROETILENO USANDO FERRO ZEROVALENTE

Bruno José Rocha Pereira

Dezembro de 2008

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
COM TRICLOROETILENO,
USANDO FERRO ZEROVALENTE**

BRUNO JOSÉ ROCHA PEREIRA

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental

Dezembro 2008

**ESTUDO DO
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
COM TRICLOROETILENO,
USANDO FERRO ZEROVALENTE**

BRUNO JOSÉ ROCHA PEREIRA

Orientador: Doutora Cristina Delerue Matos

Co-Orientador: Mestre Aurora Silva

Data de entrega: 2 de Dezembro de 2008

Agradecimentos

À Mestre Aurora Silva, por me ter acompanhado ao longo de quase um ano de ensaios laboratoriais, nas dúvidas e nos momentos de decisão; pelo seu indispensável trabalho.

À Doutora Cristina Matos, pela sua postura e generosidade, e pelo rigor científico que incutiu na elaboração desta tese.

A ambas agradeço a sua inteira disponibilidade, paciência e por serem incansáveis na sua colaboração, dando-me a oportunidade de realizar e levar a bom termo este trabalho. Sem elas não teria sido possível.

Resumo

A tecnologia de barreiras reactivas é uma alternativa possível de ser implementada para tratamento de águas contaminadas com compostos organoclorados, nomeadamente o tricloroetileno (TCE). O recurso a ferro zerovalente (Fe0) como meio reactivo tem na actualidade inúmeras aplicações, tratando-se de uma reacção de desalogenação por mecanismo de oxidação-redução.

Neste trabalho fizeram-se estudos em *batch* da reacção entre o Fe0 e o TCE de forma a conhecer os parâmetros cinéticos. A natureza e a área da superfície do ferro provaram ser determinantes na velocidade da reacção. Foi possível verificar que para o sistema ferro comercial / TCE a ordem da reacção é inferior a um, e a constante cinética da ordem de $10^{-2} \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

Para simular uma barreira reactiva, projectaram-se e construíram-se colunas, as quais foram cheias com areia e ferro depois de devidamente misturados, uma vez que se tratou da disposição a que corresponderam melhores eficiências de redução do TCE. Não foi possível estabelecer o mecanismo da reacção, nem conhecer os parâmetros cinéticos, pelas dificuldades experimentais encontradas na análise do TCE e pelo facto de se tratar de uma reacção muito lenta.

A cromatografia gasosa com detector de ionização de chama provou ser o método mais apropriado para doseamento do TCE em águas contaminadas, nas condições usadas neste estudo. A elevada volatilização do TCE e a baixa solubilidade em água contribuíram para as dificuldades operacionais encontradas.

Abstract

Reactive permeable barriers have been extensive to the treatment of waters contaminated with organochlorine compounds, namely trichloroethene (TCE). Nowadays, the use of zerovalent iron (Fe⁰) as the reactive medium has many applications and it is based on an oxidation-reduction reaction.

In this work the reaction between commercial Fe⁰ and TCE was studied in order to establish kinetic parameters. The reaction that occurs at the iron surface has been interpreted and a less first order kinetics based on classic approach for homogeneous solutions was found. A value close to 10⁻² Lm⁻²h⁻¹ was obtained for rate constant.

To simulate a reactive barrier, columns were projected and constructed. A mixture of granular iron and sand was installed into the column since it corresponds to the performance that leads to high TCE reduction efficiencies. It was not possible to establish the mechanism of the reaction and to obtain kinetic parameters, in consequence of experimental difficulties found in the TCE analysis and slowness of the reaction kinetics.

Gas chromatography coupled with Flame Ionization Detector proved to be the most suitable method for determination of TCE in contaminated water under the conditions used in this study. The high volatilization of the TCE and his low solubility in water contributed to the operational difficulties found.

Nomenclatura

ρ_m	Massa específica do Fe ⁰
a_s	Área específica da superfície do Fe ⁰
C_w	Concentração de contaminante em fase aquosa
ECD	Detector de captura electrónica
Fe ⁰	Ferro zerovalente
FID	Detector de ionização de chama
GC	Cromatógrafo gasoso
k_n	Constante da velocidade da reacção de ordem aparente
k_{obs}	Constante de velocidade observada
k_{sa}	Constante específica da reacção
n	Ordem aparente de reacção
PCE	Pentacloroetileno
SPME	Microextracção em fase Sólida
t	Tempo
TCE	Tricloroetileno
XCl	Hidrocarbonetos clorados

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Nomenclatura	vii
Índice	ix
Índice de Tabelas	xi
Índice de Figuras	xi
1 Introdução	1
1.1 Problemática das águas subterrâneas.....	1
1.2 Reabilitação de solos e águas subterrâneas	3
1.2.1 Remediação Ex-situ.....	4
1.2.2 Remediação In-situ.....	5
1.3 Uso do Ferro.....	8
1.4 Tricloroetileno (TCE).....	10
1.4.1 Considerações físico-químicas do TCE	11
1.4.2 Efeitos na saúde humana	11
1.4.3 Mecanismo da reacção de desalogenação do TCE.....	12
2 Materiais e métodos	15
2.1 Reagentes.....	15
2.2 Equipamentos	15
2.2.1 Bomba Peristáltica	15
2.2.2 Coluna.....	16
2.2.3 Cromatógrafo gasoso.....	16
2.2.3.1 Cromatógrafo gasoso com detector de captura electrónica.....	17
2.2.3.2 Cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama	18
2.2.4 Saco Auto-colapsável.....	18
2.2.5 Seringa SPME	19
2.2.6 Câmara termostaticada.....	19
2.2.7 Agitador orbital	20
2.2.8 Agitador “carrossel”	20

2.3	Areia.....	21
2.4	Procedimentos	22
2.4.1	Preparação de amostras.....	22
2.4.2	Calibração do cromatógrafo	23
2.4.3	Calibração da bomba peristáltica	24
2.4.4	Ensaio em “batch”	24
2.4.5	Ensaio em coluna	25
3	Resultados e Discussão.....	27
3.1	Caracterização granulométrica da areia	27
3.2	Desenvolvimento de método analítico para a detecção do poluente orgânico TCE por GC-ECD e GC-FID	28
3.3	Ensaio em “batch” com ferro zerovalente.....	30
3.3.1	Influência da massa de ferro comercial zerovalente	31
3.3.2	Influência do pH inicial da solução do TCE no processo de remediação	34
3.3.3	Alteração de procedimentos experimentais.....	35
3.3.3.1	Método analítico.....	35
3.3.3.2	Homogeneização da solução	37
3.3.4	Influência do tipo de ferro na redução do TCE.....	38
3.4	Estudo Cinético	40
3.4.1	Determinação de Parâmetros Cinéticos.....	41
3.5	Avaliação da capacidade de adsorção do TCE pela areia	44
3.6	Ensaio em coluna com ferro zerovalente	46
3.6.1	Estudo da disposição do ferro na coluna	46
3.6.2	Influência do caudal de alimentação da coluna	49
3.6.3	Influência da quantidade de ferro	50
4	Conclusão	53
5	Referências.....	55
6	Anexos.....	59

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1 - Condições optimizadas para extracção do tricloroetileno	23
Tabela 3. 1 - Análise granulométrica.....	27
Tabela 3. 2 - Quantidade de ferro comercial zerovalente utilizada em cada matraz, para uma solução aquosa de TCE de 10mgL ⁻¹	31
Tabela 3. 3 - Percentagens de remoção de TCE	32
Tabela 3. 4 - Comparação de desempenho entre o ferro comercial e elementar	39
Tabela 3. 5 - Parâmetros cinéticos obtidos para a reacção do TCE com ferro elementar.....	44
Tabela 3. 6 - Evolução da degradação do TCE no estudo da disposição do Ferro na coluna	47
Tabela 3. 7 - resultados obtidos.....	49
Tabela 3. 8 - resultados obtidos.....	49

Índice de Figuras

Figura 1. 1 - Ciclo hidrológico	1
Figura 1. 2 - Contaminação de um solo e aquífero	3
Figura 1. 3 - Representação esquemática de extracção de vapor e arrastamento in-situ	6
Figura 1. 4 - Representação esquemática do processo de biorremediação	6
Figura 1. 5 - Barreira reactiva permeável.....	7
Figura 1. 6 - Mecanismo da reacção de desalogenação do TCE []	13
Figura 2. 1 - Ferro comercial (A) Ferro elementar (B)	15
Figura 2. 2 - Areia granítica.....	21
Figura 2. 3 - SPME - Sequência de procedimentos	22
Figura 2. 4 - Matraz	24
Figura 2. 5 - Esquema da instalação utilizada nos ensaios em coluna.....	25
Figura 3. 1 - Curva granulométrica.....	28
Figura 3. 2 - Cromatograma obtido por GC-ECD para um solução padrão de TCE	29
Figura 3. 3 - Curva de calibração, equação da recta e o coeficiente de determinação para o TCE, obtidos por GC-ECD	29

Figura 3. 4 - Câmara termostatzada e agitador orbital	30
Figura 3. 5- Evolução da degradação de TCE com diferentes quantidades de ferro	31
Figura 3. 6 - Evolução da degradação de TCE com diferentes quantidades de ferro	32
Figura 3. 7 - Evolução da degradação de TCE (analisado logo após a recolha)	33
Figura 3. 8 - Evolução da degradação de TCE a diferentes valores de pH	34
Figura 3. 9 - Aspecto final das soluções a diferentes pH's iniciais.....	35
Figura 3. 10 - Curva de calibração, equação da recta e o coeficiente de determinação para o TCE, obtidos por GC-FID	36
Figura 3. 11 - Evolução da degradação de TCE analisado por GC-FID	36
Figura 3. 12 - Agitação em “carrossel”	37
Figura 3. 13 - Evolução da degradação de TCE	38
Figura 3. 14 - Evolução da degradação de TCE	39
Figura 3. 15 - Ajuste não-linear aos dados experimentais.....	41
Figura 3. 16 - Ajuste não-linear aos dados experimentais.....	42
Figura 3. 17 - Ajuste não-linear aos dados experimentais.....	43
Figura 3. 18 - Ajuste não-linear aos dados experimentais.....	43
Figura 3. 19 – Evolução da degradação do do TCE no estudo da capacidade de adsorção do TCE pela areia.....	45
Figura 3. 20 – Estudo da disposição do ferro: (A) branco; (B) ferro camada única; (C) ferro misturado; (D) ferro às camadas	46
Figura 3. 21 - Evolução da degradação de TCE	48
Figura 3. 22 - Evolução da degradação do TCE	50
Figura 3. 23 - Evolução da degradação de TCE	51

1 Introdução

1.1 Problemática das águas subterrâneas

As águas subterrâneas constituem um dos maiores reservatórios de água doce no mundo, representando mais de 97% de toda a água doce disponível na terra excluindo os glaciares e calotes polares. Os restantes 3% são compostos principalmente por águas superficiais (lagos e rios) e pela humidade do solo. Até muito recentemente, a preocupação com as águas subterrâneas estava focada principalmente na sua utilização como água potável. A título de exemplo, cerca de 75% dos habitantes da União Europeia dependem de águas subterrâneas para o abastecimento de água para consumo humano [1].

As águas subterrâneas são também um recurso importante para a indústria (por exemplo, águas de arrefecimento) e para a agricultura (irrigação). No entanto, tem-se tornado cada vez mais evidente que a água subterrânea não deve ser encarada apenas como um reservatório de água potável, sendo também importante encará-la como um valor ambiental a proteger. As águas subterrâneas representam um elo importante do ciclo hidrológico (Figura 1. 1), através da manutenção de zonas húmidas e dos fluxos fluviais, funcionando como um amortecedor atendendo aos períodos secos. Por outras palavras, ela fornece a base de fluxo para os sistemas hídricos superficiais (por exemplo, a água que alimenta os rios, durante todo o ano), muitos dos quais são utilizados para o abastecimento de água e para recreio.

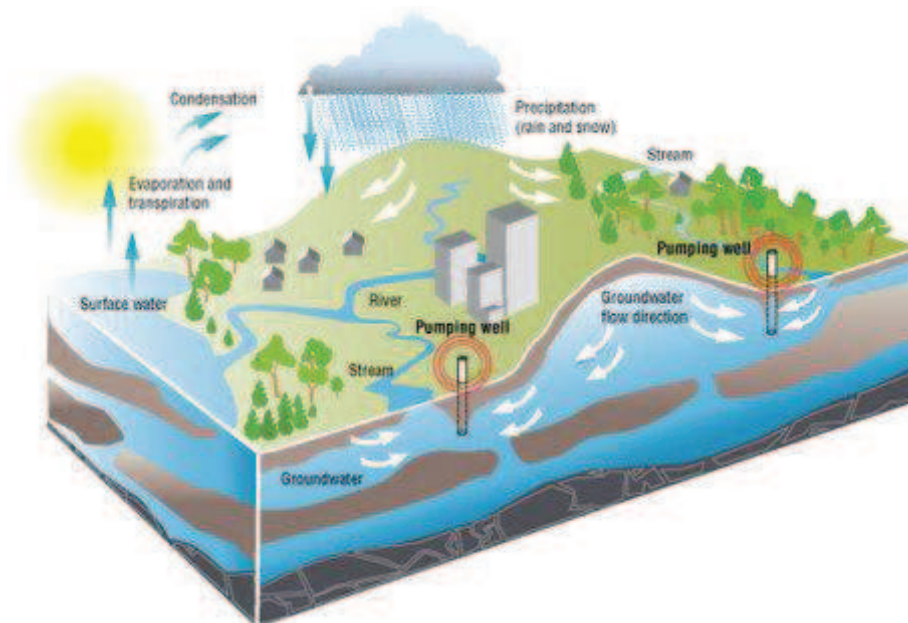


Figura 1. 1 - Ciclo hidrológico

Em muitos rios, mais de 50% do fluxo anual é obtido a partir de águas subterrâneas. Em períodos de baixo fluxo, no Verão, mais de 90% do fluxo em alguns rios pode provir de águas subterrâneas. Daí, a elevada importância da qualidade da água subterrânea, tendo em conta que a sua deterioração pode afectar directamente outros ecossistemas, aquáticos e terrestres.

Uma vez que as águas subterrâneas fluem lentamente através do subsolo, o impacto das actividades antropogénicas pode verificar-se durante um período de tempo relativamente longo, o que significa que a poluição ocorrida há algumas décadas - seja ela proveniente da agricultura, da indústria ou de outras actividades humanas - pode ainda hoje estar a afectar a qualidade da água e, em alguns casos, vai continuar a fazê-lo ao longo de várias gerações. Este impacto é claramente visível em sítios contaminados, como por exemplo, zonas industriais ou áreas portuárias; onde será difícil ou mesmo impossível, com a tecnologia actualmente disponível, exercer uma limpeza rápida das regiões contaminadas.

A experiência de remediação de solos feita nos últimos 20 anos demonstrou que as medidas tomadas, na maioria dos casos não têm sido capazes de remover completamente todos os contaminantes, e que as fontes poluentes, mesmo que parcialmente removidos, continuam e continuarão a difundir os poluentes por longos períodos de tempo (isto é, várias gerações). Portanto, em primeiro lugar, deveria ser dada uma especial atenção à prevenção da poluição.

A qualidade de uma água subterrânea acabará por reflectir-se na qualidade das águas de superfície, uma vez que os sistemas de águas superficiais recebem descargas contínuas de águas subterrâneas. O efeito das actividades humanas na qualidade das águas subterrâneas acabará também por provocar impactos sobre a qualidade dos ecossistemas aquáticos associados e dos ecossistemas terrestres directamente dependentes, isto se, a atenuação natural pela biodegradação no subsolo não for suficiente para conter os contaminantes.

A água subterrânea é um recurso oculto, para o qual a prevenção da poluição, o controlo da qualidade e o tratamento são mais difíceis do que para as águas superficiais, sobretudo devido à sua inacessibilidade. Pelo facto de ser um recurso oculto torna-se mais difícil localizar e avaliar quantitativamente, de forma adequada os impactos da poluição, resultando numa falta de sensibilização e/ou de dados relativos à extensão dos riscos associados.

Relatórios recentes [1] mostram que a poluição proveniente de fontes domésticas, agrícolas e industriais é, apesar dos progressos em alguns domínios, a mais

preocupante. Esta poluição é provocada, quer directamente através de descargas ou indirectamente a partir da utilização de fertilizantes azotados e de pesticidas ou através da lixiviação em antigos aterros sanitários ou parques industriais reflectindo-se nos teores de hidrocarbonetos clorados, metais pesados, etc.

Embora as fontes pontuais tenham causado a maior parte da poluição identificada até o momento, há evidências de que as fontes difusas têm tido um impacto crescente sobre as águas subterrâneas [1]. A Figura 1. 2 ilustra uma situação de contaminação simultânea do solo e do aquífero provocada por derrame/infiltração de combustíveis provenientes de postos de abastecimento.

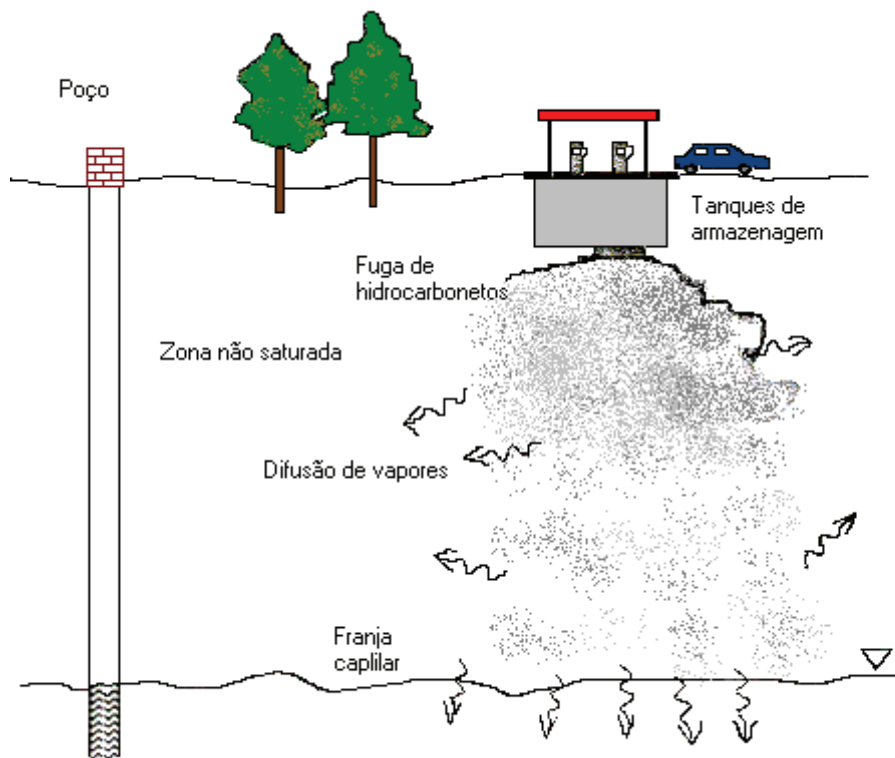


Figura 1. 2 - Contaminação de um solo e aquífero

1.2 Reabilitação de solos e águas subterrâneas

Diferentes abordagens têm sido usadas para tratar águas subterrâneas contaminadas. Por vezes as águas subterrâneas contaminadas são bombeadas a partir do aquífero, tratadas e em seguida bombeadas de volta para o aquífero (remediação *ex-situ*). Contudo, este tipo de abordagem nem sempre se mostra economicamente viável.

Outro tipo de abordagem é a remediação *in-situ*, onde os contaminantes são contidos e/ou tratados directamente no local.

1.2.1 Remediação Ex-situ

A combinação extracção, tratamento e descarga é utilizada para reduzir os níveis de contaminantes nas águas subterrâneas mais rapidamente do que o confinamento da pluma ou a atenuação natural, para além de impedir novas migrações da pluma. Neste método, é usado um sistema de extracção para remover a água contaminada do aquífero. Este passo é seguido de tratamento, se necessário, e descarga ou a reinjecção da água tratada de volta para o aquífero. O tratamento *ex-situ* pode envolver processos químicos e físicos, tais como *air sparging* [2], processos de sorção (adsorção/permuta iónica) em carvão activado [3], tratamento biológico [4], dependendo das propriedades físicas e químicas dos contaminantes.

Air sparging é um processo de tratamento de água que promove a volatilização dos contaminantes da fase aquosa para a fase de vapor. Para a remediação de águas subterrâneas, a técnica *air sparging* é normalmente realizada por bombeamento da água contaminada através de uma coluna vertical cilíndrica, cheia com um material de empacotamento. O empacotamento é constituído por peças de plástico com formas geométricas regulares, que proporciona um suporte para que a água contaminada forme um filme, de modo a que seja facilitada a transferência do contaminante da fase aquosa para a fase de vapor, aquando da injecção de uma corrente de ar limpo através da coluna. De seguida, a água é recolhida da coluna e sofre um pós-tratamento, se necessário, e é descarregada. O ar e os vapores contaminados são também recolhidos e tratados, se necessário, e posteriormente libertados [5].

Sorção em carvão activado é uma tecnologia simples utilizada para remover compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis da água. Os processos de sorção em fase líquida envolvem o bombeamento da água subterrânea através de uma série de vasos contendo carvão activado granulado. O carvão activado granulado adsorve os contaminante nos sítios activos da sua superfície. À medida que os sítios activos do carvão activado ficam saturados com o contaminante, a qualidade da água tratada (efluente) começa a diminuir. Quando a concentração de contaminante no efluente excede um valor limite, o carvão deve ser removido e regenerado por tratamento térmico para remover contaminantes ou eliminado e substituído [6].

A biodegradação de contaminantes de águas subterrâneas extraídas é conseguida através do contacto com microrganismos em sistemas biológicos de leitos fluidizados ou fixos [6]. Em sistemas biológicos de leitos fluidizados, tais como um sistema de lamas activadas, as águas subterrâneas contaminadas circulam num tanque com arejamento, onde a população microbiana degrada aerobicamente a matéria orgânica. Os produtos de degradação podem então ser concentrados e posteriormente tratados, se necessário, como lama. Em sistemas biológicos de leitos fixos, tais como os biodiscos, os microrganismos são cultivados sobre uma matriz inerte. À medida que a água contacta com a matriz, os contaminantes são degradados aerobicamente pelos microrganismos nela contidos.

1.2.2 Remediação *In-situ*

O tratamento *in-situ* de solos ou águas subterrâneas contaminadas, geralmente inclui métodos de separação e remoção de contaminantes ou degradação dos contaminantes no local afectado. Uma vez que nestes métodos não é necessário, ou quase não é necessário remover ou deslocar a água subterrânea ou o solo contaminados, os processos *in-situ* tendem a ser mais económicos do que os processos *ex-situ*, no entanto, podem exigir um tempo maior para atingir o nível de descontaminação pretendido.

As metodologias de separação e remoção de contaminantes do solo *in-situ* incluem lavagem de solos [7], tratamento térmico *in-situ* [8], arrastamento por ar [2] e extracção de vapor [9].

A “lavagem de solo” envolve introdução de misturas de água, surfactantes químicos ou solventes no subsolo para separar ou dissolver contaminantes e, em seguida, removê-los por extracção. Os métodos de tratamento térmico *in-situ* são formas de tratar os contaminantes no subsolo por meio de aquecimento e, em seguida, eliminá-los por extracção de vapor ou de água.

O arrastamento *in-situ* envolve a injeção de ar no aquífero com o objectivo de arrastar os contaminantes voláteis, sendo capturados, de seguida, por um sistema de extracção de vapor instalado acima do lençol freático [2]. Uma representação desta técnica é apresentada na Figura 1. 3.

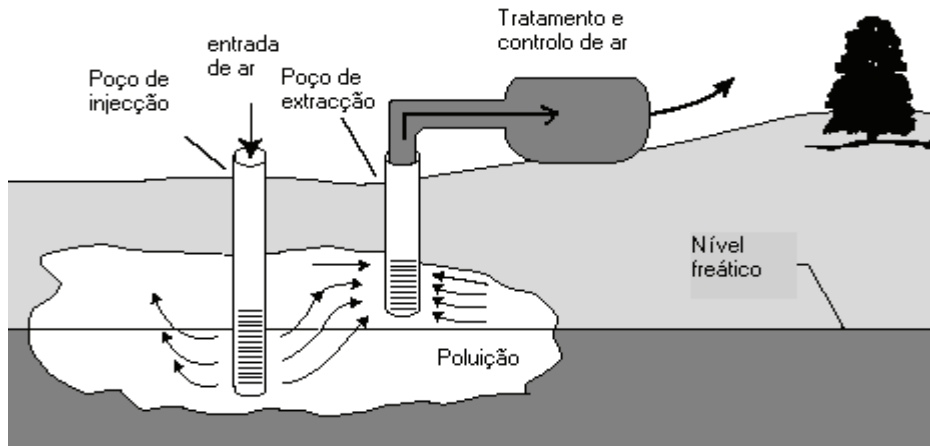


Figura 1. 3 - Representação esquemática de extração de vapor e arrastamento in-situ

Os contaminantes volatilizados normalmente são removidos através da ventilação do solo, tratados, se necessário, e descarregados directamente para a atmosfera [5].

Os métodos de degradação *in-situ* geralmente envolvem a adição de agentes ao subsolo (através de poços ou barreiras de tratamento) que facilitam a destruição química ou biológica dos contaminantes. Os tipos de degradação *in-situ* mais frequentemente utilizados são a biorremediação *in-situ* (Figura 1. 4) e a utilização de barreiras reactivas permeáveis (Figura 1. 5).

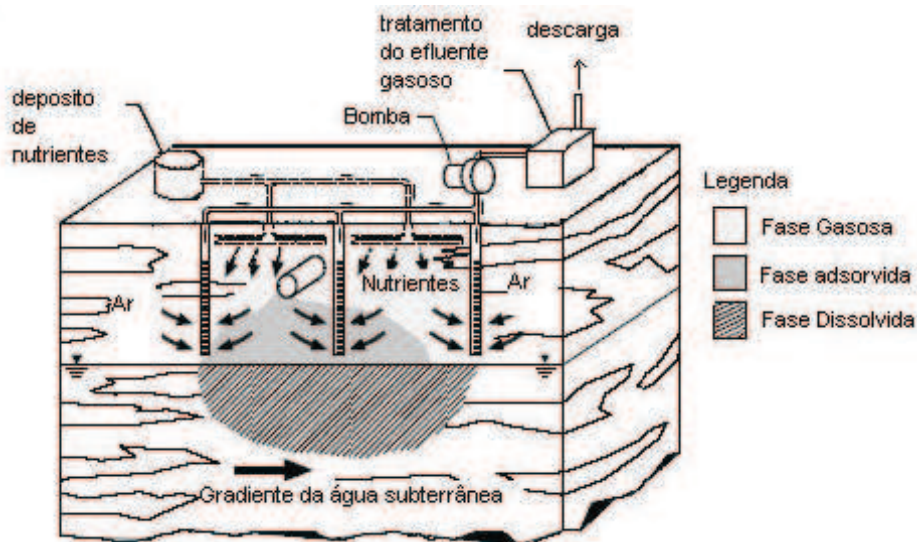


Figura 1. 4 - Representação esquemática do processo de biorremediação

A biorremediação *in-situ* envolve a injeção de nutrientes e/ou fontes de oxigénio (como o ar) no aquífero para aumentar a biodegradação dos contaminantes nas águas subterrâneas. A biodegradação de compostos orgânicos voláteis clorados em águas subterrâneas, tais como pentacloroetileno (PCE) e tricloroetileno (TCE), pode ser

realizada em ambientes aeróbios ou anaeróbios. A biodegradação aeróbia [10] pode ser promovida através da adição de oxigénio na área contaminada, (de forma a fornecer um dador de electrões à população microbiana, existente no local, que promove a desalogenação. Sob condições anaeróbias, certas bactérias são capazes de proliferar, para o crescimento, reduzindo os compostos orgânicos voláteis clorados.

Durante este processo os compostos orgânicos voláteis clorados são usados como receptores de electrões; átomos de cloro são removidos e substituídos por átomos de hidrogénio. O dador de electrões mais utilizado pelos microorganismos que promovem a desalogenação é a molécula de hidrogénio.

As barreiras reactivas permeáveis agem como zonas de tratamento. As águas subterrâneas contaminadas entram em contacto com a barreira, que é permeável, e ocorre a descontaminação. Os contaminantes são degradados ou retidos, numa forma concentrada, pelo material da barreira; material este, que pode ter que ser substituído periodicamente [6].

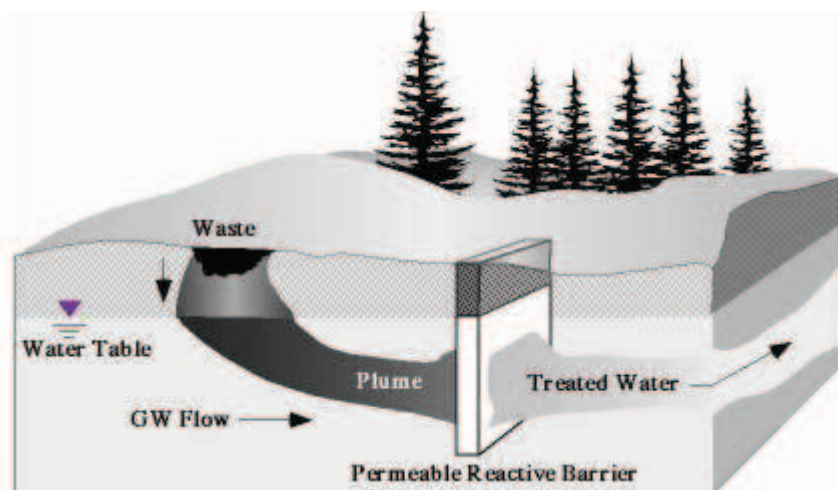


Figura 1. 5 - Barreira reactiva permeável

Para plumas de compostos orgânicos voláteis, as barreiras reactivas permeáveis são frequentemente construídas usando como meio reactivo o ferro elementar ou ferro zerovalente. As barreiras são colocadas no subsolo perpendicularmente ao fluxo natural do aquífero contaminado (configuração contínua); podem ser combinadas com barreiras impermeáveis, criando um funil (configuração “funil-porta”), de modo a direccionar o fluxo para a zona de tratamento [6].

Uma vez que as barreiras reactivas permeáveis exercem um grande impacto na morfologia do subsolo, é necessário manter a permeabilidade da zona reactiva igual ou

superior à permeabilidade do aquífero, de modo a evitar o desvio de águas subterrâneas em torno da barreira.

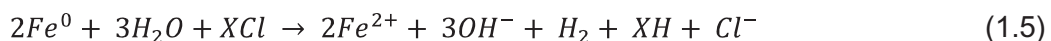
Os contaminantes também podem ser degradados no local usando a oxidação química *in-situ*. Esta tecnologia envolve a injeção de químicos no subsolo, tais como água oxigenada, permanganato de potássio ou ozono, para degradar os contaminantes orgânicos em compostos como água e dióxido de carbono [11].

1.3 Uso do Ferro

O uso de metais como fonte de electrões para a reacção de desalogenação de compostos orgânicos clorados em águas residuais ou águas subterrâneas tem-se verificado, ao longo dos últimos anos, ser uma técnica muito eficaz [12,13,14,15].

O ferro elementar (Fe^0) é o metal mais comumente escolhido, pois é um metal barato, não tóxico e natural. Além disso, Fe^0 é capaz de reduzir substâncias químicas complexas sintetizadas, tais como o pentaclorofenol [16], pesticidas [17] e os corantes azóicos [18].

A reacção entre o Fe^0 e os hidrocarbonetos clorados, representados por XCl , é uma reacção de desalogenação por mecanismo de oxidação-redução. Em condições anaeróbias e na ausência de quaisquer outros oxidantes fortes, como o carbonato, sulfato e nitrato, o processo pode ser descrito pelas seguintes equações [12,13,15]:



À medida que desalogenação dos hidrocarbonetos clorados ocorre, o pH aumenta e o potencial redox diminui. Neste processo, os hidrocarbonetos clorados são transformados, na sua maioria, em compostos não nocivos, tais como etanos, etenos e cloretos.

As características da superfície do Fe^0 , tais como área específica, grau de pureza, cristalinidade e morfologia [19] são os factores que mais influenciam a velocidade da reacção de redução.

A reacção de desalogenação de solventes clorados em contacto com Fe^0 altamente puro, num sistema fechado, bem misturado e anaeróbio, pode ser descrito por um modelo de velocidade de reacção de primeira ordem [Equação (1.6)], relativamente à concentração do contaminante em fase aquosa.

$$-\frac{d C_w}{d t} = k_{obs} \times C_w \quad (1.6)$$

onde C_w é a concentração de contaminante em fase aquosa; t é o tempo de reacção; e k_{obs} é a constante de velocidade observada.

$$k_{obs} = k_{sa} \times a_s \times \rho_m \quad (1.7)$$

onde k_{sa} é a constante específica da reacção; a_s é a área superficial específica do Fe^0 ; e ρ_m é a massa específica do Fe^0 [20]. A Equação (1.7) mostra que a quantidade de área superficial disponível é o factor limitante na reacção de redução. Outros estudos, mostram que reduzindo o diâmetro das partículas de Fe^0 , variando o valor de a_s , a velocidade de reacção aumenta proporcionalmente [21].

Na prática, é comum usar-se ferro fundido, com elevado grau de impurezas, como meio redutor, devido a questões de ordem financeira. A presença de impurezas leva a que ordens de reacção difiram de caso para caso [22].

O ferro sendo um material facilmente oxidável acaba por não ser muito estável em contacto com o ar, formando-se óxidos e hidróxidos, os quais cobrem a superfície do metal, diminuindo a capacidade reactiva do ferro. Para dissolução dos sais depositados na superfície é habitual tratar o ferro com soluções ácidas [13,19].

1.4 Tricloroetileno (TCE)

O tricloroetileno (TCE) é um hidrocarboneto clorado que tem sido amplamente utilizado pela indústria, com especial enfoque no período de 1930 a 1950, em processos de limpeza a seco e desengorduramento de metais [23].

O TCE é um produto químico sintético que não se encontra de forma natural no meio ambiente. Porém, devido à sua ampla utilização, elevada volatilidade e reduzida solubilidade em água, o TCE é encontrado em grandes proporções na natureza, nomeadamente no ar e na água. Ao longo de décadas, muitos solos e águas subterrâneas foram contaminadas com TCE como resultado de descargas industriais, fugas em tanques de armazenamento subterrâneos e eliminação imprópria de resíduos.

Por ser um líquido denso não aquoso, quando descarregado num sistema de águas subterrâneas, ele atravessa o lençol freático e atinge o fundo do aquífero, formando muitas vezes uma camada inferior [24]. Por mais pequena que seja a quantidade de TCE presente no aquífero, ele torna-se uma fonte contínua e persistente de contaminação das águas subterrâneas devido à sua baixa solubilidade em água (1,1 g/L a 20°C).

Dada a sua reduzida biodegradabilidade e o seu potencial carcinogénico, o TCE precisa de ser removido do ambiente por meio de técnicas de descontaminação. A utilização do TCE está actualmente regularizada pelo Decreto-Lei n.º 390/99, de 30 de Setembro, que transpõe para o direito interno a Directiva n.º 86/280/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, a Directiva n.º 88/347/CEE, de 16 de Junho, e a Directiva n.º 90/415/CEE, de 27 de Julho, e tem por objectivo fixar os valores limite a considerar na descarga de águas residuais nos cursos de água e no solo e os objectivos de qualidade para certas substâncias ditas “perigosas” (Anexo.1).

As tecnologias de remoção do TCE dependem essencialmente da sua concentração na água. Processos baseados na adsorção, dessorção térmica, oxidação química, transferência para a fase gasosa e métodos biológicos são os mais usados no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos voláteis. Várias técnicas têm sido desenvolvidas como métodos de degradação do TCE, nomeadamente: por oxidação com persulfato de sódio [25], permanganato de potássio [26,], ozono [27], peróxido de hidrogénio [28]; por fitodegradação [29]; por destilação com membranas de vácuo [30]; por fotooxidação[31]; por adsorção em carvão activado [3]; por desalogenação com ferro zerovalente [32].

1.4.1 Considerações físico-químicas do TCE

O TCE (CAS nº 79-01-6) é um hidrocarboneto clorado volátil que apresenta uma pressão de vapor elevada (69 mmHg a 25°C) e apresenta uma densidade específica de 1,464. Pelo facto de apresentar uma densidade superior à da água e ter um valor baixo de solubilidade (1,1 g/L a 20°C), o TCE é classificado como um líquido não aquoso denso.

Apesar da baixa solubilidade na água é miscível com a maioria dos solventes orgânicos. Por outro lado, o tricloroeteno dissolve um grande número de substâncias como gorduras, azeites e resinas.

Apresenta um ponto de fusão de -87,1°C e de ebulição igual a 86,7°C, à pressão atmosférica. Auto inflama-se a 420°C. A temperaturas superiores a 120°C e sob a acção do ar e da luz, ou de certos metais, o TCE tende a decompor-se originando entre outros produtos, ácido clorídrico (corrosivo) e dicloroetileno (muito tóxico).

O TCE pode reagir violentamente com produtos fortemente alcalinos como soda cáustica e hidróxido de potássio.

O TCE deve ser armazenado em recipientes metálicos protegidos com um revestimento especial ou recipientes em aço galvanizado equipados com secadores de ar. O vidro pintado também é utilizado para guardar pequenas quantidades. Nestes casos os recipientes devem ser protegidos por um invólucro metálico mais resistente. O alumínio e as suas ligas não são recomendáveis. A ficha de segurança do TCE é apresentada no Anexo.2 .

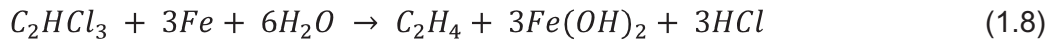
1.4.2 Efeitos na saúde humana

A ingestão, a absorção através da pele e a inalação são algumas das vias de exposição possíveis ao TCE. Dependendo da dose e do tipo de exposição, o TCE pode provocar depressões (sistema nervoso central), dores de cabeça, arritmia cardíaca, insuficiência hepática, desordens do foro endócrino e cancro [33]. Estudos recentes têm provado que a exposição ao TCE pode causar desordens nervosas com sintomas similares à doença de Parkinson [34]

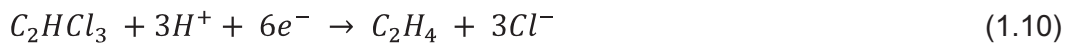
Tonturas, dores de cabeça, sonolência e adormecimento facial foram alguns dos registos observados em trabalhadores que inalaram TCE ou em pessoas que usaram produtos que continham TCE em ambientes mal ventilados. O TCE por si só não é considerado cancerígeno, mas torna-se perigoso para a saúde humana depois de processado pelo fígado [35]. A desalogenação redutora do TCE, seja esta natural ou forçada, pode ter como produto de reacção cloreto de vinilo (VC), o qual é cancerígeno.

1.4.3 Mecanismo da reacção de desalogenação do TCE

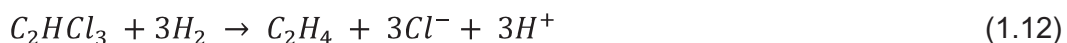
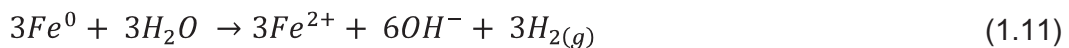
Um mecanismo plausível para a degradação do TCE com ferro zerovalente inclui a desalogenação por transferência directa de electrões e a desalogenação por corrosão do ferro seguida de hidrogenação. A equação geral de reacção do TCE com ferro é descrita pela Equação (1.8).



Ocorre transferência directa de electrões através de β -substituição, segundo as equações:



A desalogenação por corrosão do ferro seguida de hidrogenação é descrita pelas equações:



O processo é regido por reacções que ocorrem na interface entre a superfície do ferro e a solução de TCE, envolvendo as seguintes etapas:

1. adsorção do TCE nos sítios activos da superfície do ferro;
2. reacção na superfície;
3. dessorção dos produtos.

Durante a desalogenação do TCE são formados subprodutos (Figura 6) que competem com o TCE pelos sítios activos da superfície do ferro.

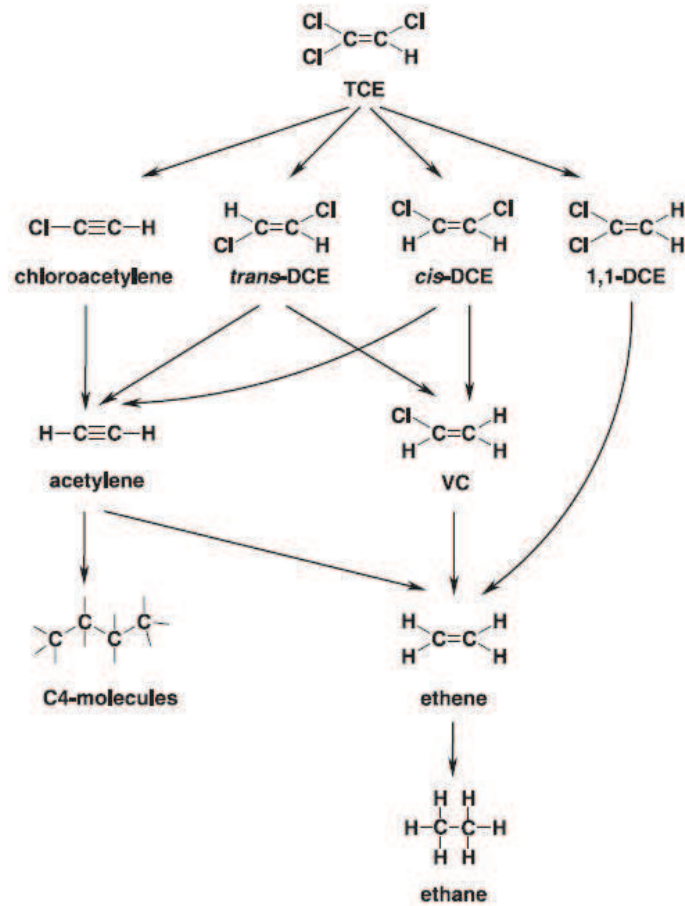


Figura 1. 6 - Mecanismo da reacção de desalogenação do TCE [36]

Esta competição leva a que o desenvolvimento de modelos cinéticos se torne complexo sendo necessário proceder a mais estudos de forma a esclarecer esta questão.

2 Materiais e métodos

2.1 Reagentes

O tricloroetileno usado neste trabalho é de qualidade analítica (grau de pureza de 99,5%) e da marca Fluka.

O Metanol utilizado é da marca SIGMA-ALDRICH.

O ferro comercial utilizado possui uma granulometria de 0,3 - 0,6 mm (figura 3A). O ferro elementar (CAS: 7439 - 89 - 6) usado neste trabalho é da marca Fisher Scientific e tem apresenta-se como um pó muito fino (figura 3B).

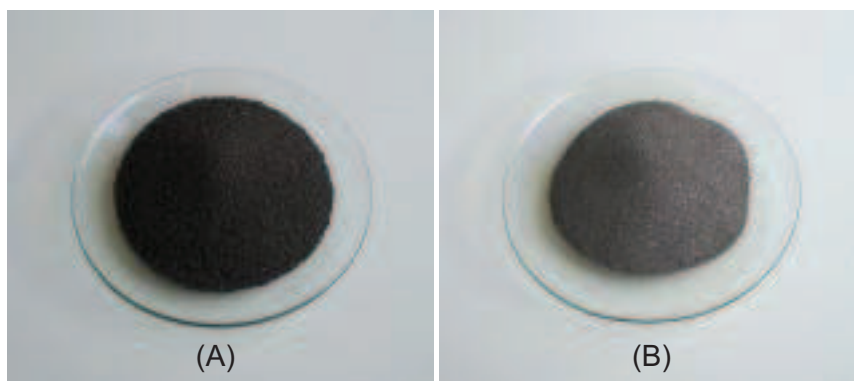


Figura 2. 1 - Ferro comercial (A) Ferro elementar (B)

2.2 Equipamentos

Para o desenvolvimento deste trabalho, para além do material de uso corrente de laboratório, foi necessário um conjunto de equipamento que se descreve a seguir.


2.2.1 Bomba Peristáltica

Para os ensaios em coluna e de forma a fazer circular a água contaminada com TCE, usou-se uma bomba peristáltica.

	BOMBA PERISTÁLTICA	
	Marca	ISMATEC
	Modelo	IPN - 16

2.2.3.1 Cromatógrafo gasoso com detector de captura electrónica

As principais características do equipamento e as condições operatórias apresentam-se de seguida:

	CROMATÓGRAFO	
	Marca	SHIMADZU
	Modelo	GC - 2010
	Detector	ECD
	COLUNA	
	Marca	TEKNOGRAMA
	Fase estacionária	TRB-5
	Comprimento	30,0 m
	Diâmetro interno	0,25 mm
	Espessura de filme	0,50 µm
	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	
	Temperatura do injetor	250° C
	Temperatura do detector	300° C
	Programação de temperatura	Período inicial isotérmico de 2 minutos à temperatura de 35°C, seguido de um aumento linear a 2°C por minuto até aos 40°C permanecendo a esta temperatura durante um minuto e por último um aumento de temperatura até aos 280°C a uma velocidade de 30°C por minuto, sendo o tempo total da corrida de 13,50 minutos.
	Gás de arraste	Hélio (80,9 KPa; 1,0 mL/min)
Gás de detector	Azoto (129,0 KPa; 30 mL/min)	


2.2.3.2 Cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama

As principais características do equipamento e das condições operatórias seleccionadas:

	CROMATÓGRAFO	
	Marca	CHROMPACK
	Modelo	CP 9000
	Detector	FID
	COLUNA	
	Marca	FACTOR FOUR
	Fase estacionária	TRB-5
	Comprimento	30,0 m
	Diâmetro interno	0,25 mm
	Espessura de filme	0,25 µm
	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	
	Temperatura do injector	275° C
	Temperatura do detector	325° C
	Programação de temperatura	Isotérmica de 50°C
	Gás de arraste	Azoto (60 KPa)
Gás de detector	Ar (175 KPa) Hidrogénio (160KPa)	


2.2.4 Saco Auto-colapsável

Como reservatório de alimentação às colunas utilizaram-se sacos auto-colapsáveis, cedidos pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Estes não se mostraram resistentes à solução começando a verter pelas uniões das faces.

	SACO AUTO-COLAPSÁVEL	
	Material	teflon
	Capacidade	4 litros


2.2.5 Seringa SPME

As amostras de água contaminada com TCE foram analisadas após preparação prévia. A metodologia utilizada foi a microextração em fase sólida (SPME). A técnica foi aplicada em *headspace* uma vez que o TCE é volátil, permitindo uma maior durabilidade da fibra.

	SERINGA SPME	
	Fabricante	Supelco
	Fibra	
	Fabricante	Supelco
	Material	polidimetilsiloxano
	Espessura de filme	100 µm
	temperatura de condicionamento	250° C

2.2.6 Câmara termostaticada

Considerando que a temperatura é um factor que potencialmente influencia a reacção entre o ferro e o TCE, a velocidade da reacção e até a estabilidade das soluções aquosas de TCE, houve necessidade de garantir um controlo de temperatura. Para isso utilizou-se uma câmara termostaticada.

	CÂMARA TERMOSTATIZADA	
	Marca	LOVIBOND
	Modelo	LIEBHERR

2.2.7 Agitador orbital

Nos ensaios em sistema fechado, para melhor o contacto do ferro com a solução de TCE, colocaram-se os matrizes num agitador orbital:

	AGITADOR ORBITAL	
	Marca	SELECTA
	Modelo	ROTABIT

2.2.8 Agitador “carrossel”

Nos ensaios em batch e atendendo à variabilidade dos resultados foi necessário aumentar a agitação de modo a favorecer a dispersão do contaminante por todo o volume. Para o que se usou um agitador em “carrossel”.

	AGITADOR “CARROSSEL”	
	Marca	HEIDOLPH
	Modelo	RZR 1

2.3 Areia

De modo a simular uma barreira reactiva permeável, foi usada uma areia granítica (Figura 2. 2) como parte do enchimento de coluna servindo de suporte ao meio reactivo.

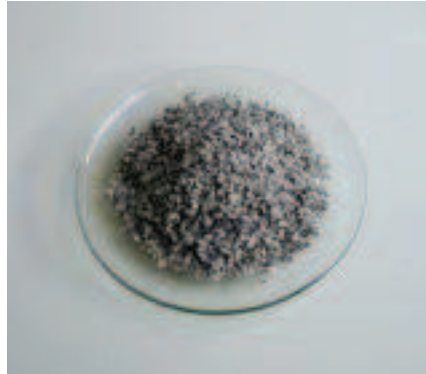


Figura 2. 2 - Areia granítica

Para efectuar uma análise da composição granulométrica procedeu-se de acordo com o procedimento a seguir descrito.

Uma determinada massa de material a ensaiar foi vertida sobre uma série de sete peneiros calibrados cujas malhas, compreendidas entre 0,063 e 4,00 mm, que foram dispostos sequencialmente por ordem decrescente da dimensão da abertura de malha.

Exerceram-se movimentos horizontais de translação e rotação de forma a manter o material em movimento contínuo no fundo dos peneiros. Finalmente foi recolhida e determinada a massa de areia retida em cada peneiro.

2.4 Procedimentos

2.4.1 Preparação de amostras

Na preparação das amostras foi aplicada a técnica SPME (Microextração em fase Sólida). A Microextração em Fase Sólida consiste na exposição da fibra à substância que se pretende analisar podendo ser aplicada a matrizes sólidas, líquidas ou gasosas. Esta técnica permite extrair os analitos da matriz sem recurso a solventes o que além das vantagens ambientais apresenta também vantagens económicas.

A sequência de procedimentos para realizar a extração do analito e a dessorção no injetor do cromatógrafo é descrita na Figura 2. 3.

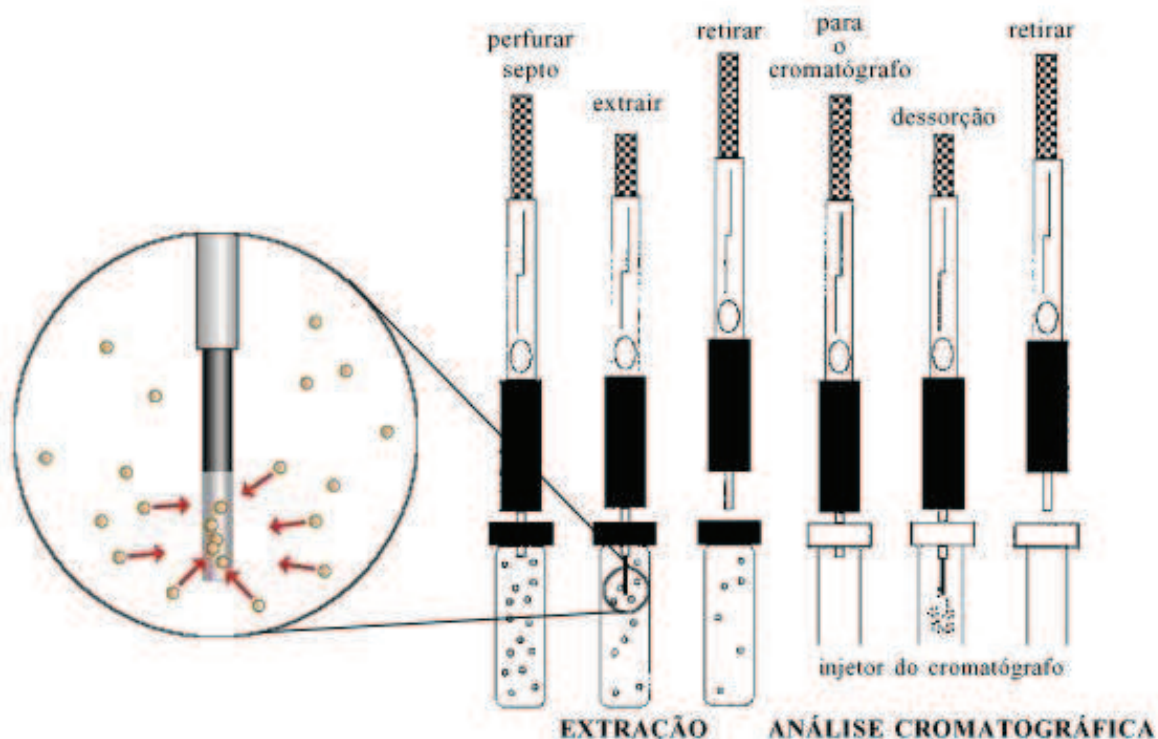


Figura 2. 3 - SPME - Sequência de procedimentos

Com a fibra retraída na agulha, o septo do frasco de amostra é perfurado e a fibra é exposta à amostra. Terminado o tempo de extração a fibra é novamente retraída, a agulha é retirada do septo e levada para inserção no cromatógrafo. Com a fibra retraída o septo do injetor é perfurado, a fibra é exposta para dessorção térmica e, terminada a dessorção, é retraída e a agulha retirada. As condições optimizadas de extração do analito estão reunidas na Tabela 2. 1:

Tabela 2. 1 - Condições otimizadas para extracção do tricloroetileno

Parâmetro	
Extracção	Fase gasosa
Tempo de extracção	5 min.
Tempo de dessorção	2 min
Temperatura de extracção	22±2°C
Relação gás líquido	1:1

2.4.2 Calibração do cromatógrafo

A cromatografia gasosa como técnica analítica quantitativa baseia-se na correlação que existe entre a intensidade do sinal do detector acoplado e a concentração do produto a ser analisado. Dado que é uma técnica comparativa, é necessário fazer uma calibração entre a intensidade do sinal do detector e a concentração de amostras padrão.

Para a preparação dos padrões procedeu-se da seguinte forma:

Pesou-se uma determinada quantidade de TCE para um balão de 25,00mL e adicionou-se metanol até à marca do balão. De seguida efectuou-se uma pré-diluição da solução num vial de 50,00 mL medindo uma quantidade rigorosa de água desionizada à qual se adicionou uma massa da solução de TCE em metanol, obtendo-se assim uma solução padrão mãe de base aquosa. A partir desta preparam-se soluções de diferentes concentrações de TCE em viais de 10 mL. Para evitar erros consequentes da medição de volumes diminutos, todas as quantidades foram medidas com recurso a pesagem em balança analítica. Foram utilizados septos de silicone/teflon para selar os viais.

Recorreu-se à técnica SPME, nas condições anteriormente descritas, para extracção do analito, e procedeu-se à análise cromatográfica das amostras. Traçou-se a curva de calibração representando a área do pico para a gama de concentrações em estudo vs Concentração de TCE (curva de calibração).

2.4.3 Calibração da bomba peristáltica

A calibração da bomba peristáltica utilizada na alimentação da coluna foi efectuada através da medição da quantidade de água descarregada num intervalo de tempo definido. O procedimento adoptado foi o seguinte:

Utilizando uma determinada posição de velocidade de bomba, foi bombeada água desmineralizada e recolhida num recipiente previamente tarado. Com o auxílio de um cronómetro, mediu-se o tempo de recolha de água. Pesou-se então a água recolhida, converteu-se massa obtida em volume, através da densidade da água, e calculou-se o caudal volumétrico pela razão entre o volume de água recolhido e o tempo.

2.4.4 Ensaios em “batch”

Para realizar os ensaios em “batch” foram utilizados matrizes de 100mL, onde se colocou uma determinada massa de ferro em contacto com a solução de TCE de concentração conhecida. Os matrizes foram totalmente cheios com água desionizada, tendo-se eliminado todo o ar, de modo a minimizar as perdas de TCE por volatilização. Os matrizes foram selados com válvulas de gases (MININERT), estas peças, construídas em teflon, ajustam-se a todo o esmerilado do matraz, (Figura 2. 4) existindo apenas um furo central que permite retirar amostras através de uma agulha após picar um septo.



Figura 2. 4 - Matraz

O ferro utilizado em cada ensaio foi sujeito a um pré-tratamento, que consistiu na lavagem com uma solução de ácido sulfúrico 0,2 N, seguida de lavagem com acetona de modo a eliminar o excesso de ácido.

Durante os ensaios os matrizes foram mantidos numa câmara termostatizada a 20°C, com o objectivo de evitar interferências causadas por variações de temperatura. Foi ainda mantida agitação constante de 100 rotações por minuto num agitador orbital.

Ao longo dos ensaios foram feitas recolhas de amostras dos matrizes e analisadas por cromatografia gasosa. Este procedimento teve a seguinte sequência: recolheu-se, com o auxílio de uma seringa, uma quantidade rigorosamente medida de amostra para um vial de 10 mL com 5,00 mL de água desionizada, procedeu-se à análise do modo similar ao já descrito para os padrões, usando SPME em módulo *headspace*.

2.4.5 Ensaio em coluna

Os ensaios em coluna foram conduzidos numa instalação constituída por colunas, bomba peristáltica, tanque de alimentação e tanque de descarga.

A Figura 2. 5 apresenta um esquema da montagem para os ensaios em fluxo contínuo.

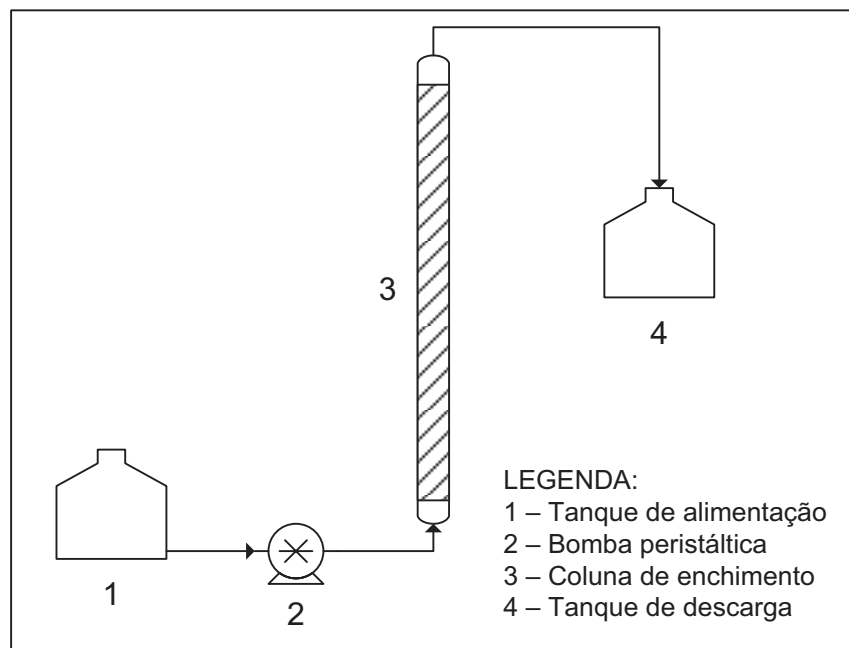


Figura 2. 5 - Esquema da instalação utilizada nos ensaios em coluna

O procedimento experimental compreende três fases distintas:

- Preparação das colunas;
- Preparação da solução contaminada;
- Recolha e análise de amostras.

A preparação das colunas, consistiu no enchimento destas com uma quantidade previamente definida de areia granítica e ferro pré-tratado. Neste processo houve o cuidado de impedir a formação de bolhas de ar no interior do leito, de modo a evitar a acção do oxigénio sobre o TCE, atendendo ao seu poder redutor.

Para preparar a solução contaminada mediu-se para um balão volumétrico de 25,00 mL uma quantidade previamente definida de TCE e adicionou-se metanol até à marca. De seguida, transferiu-se a solução para um reservatório de 10 L e perpez-se o volume com água desionizada. Após homogeneização da solução por meio de agitação do reservatório, recolheu-se uma amostra e doseou-se por cromatografia gasosa, de modo a conhecer a concentração inicial da solução de TCE.

Ao longo dos ensaios foram feitas recolhas de amostras, à entrada e à saída da coluna, e analisadas por cromatografia gasosa, segundo o procedimento descrito anteriormente.

3 Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos, nos ensaios de remediação de águas contaminadas com tricloroetileno (TCE) por reacção do ferro comercial zerovalente. Começou-se por fazer ensaios em “batch” para melhor estabelecer as condições experimentais favoráveis à redução do poluente. De seguida prepararam-se colunas cheias de areia e ferro de forma a simular uma barreira reactiva. O TCE é um composto difícil de manusear por ser volátil e pouco miscível com a água. Deste modo foi necessário adoptar um conjunto de medidas de forma a controlar as perdas por volatilização evitando conclusões erradas no que diz respeito a eficiência na remediação. O controlo analítico do TCE foi efectuado por cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura electrónica (GC-ECD) e também a um detector de ionização de chama (GC-FID).

3.1 Caracterização granulométrica da areia

O material seleccionado para encher as colunas foi a areia granítica, por ser um material inerte e permeável à passagem da água. Procedeu-se à caracterização das partículas de areia no que respeita à dimensão, segundo o descrito em materiais e métodos (*ponto 2.3*). Os resultados obtidos estão registados na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1 - Análise granulométrica

Abertura de malha do peneiro (mm)	Massa de material retido (g)	Percentagem de material retido (%)	Percentagem acumulada de material retido (%)	Percentagem acumulada de material não retido (%)
4	44,5	2,2	2,2	97,8
2	659,0	33,0	35,3	64,7
1	733,0	36,8	72,0	28,0
0,5	334,2	16,8	88,8	11,2
0,25	130,5	6,5	95,3	4,7
0,125	59,9	3,0	98,4	1,6
0,063	21,7	1,1	99,4	0,6
< 0,063	11,2	0,6	100,0	0,0
Total	1994			

A partir desses valores construiu-se o gráfico da Figura 3. 1 em que se regista a dependência da percentagem cumulativa de material não retido com o diâmetro das partículas.

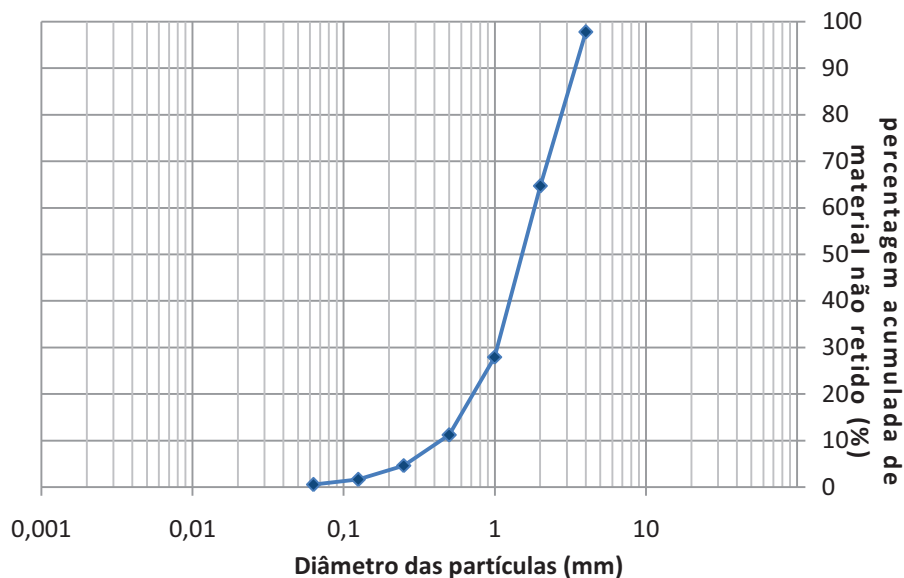


Figura 3. 1 - Curva granulométrica

Como se pode verificar, apenas uma percentagem baixa, cerca de 5% de material, passa a malha de 0,125 mm, sendo a maioria das partículas de dimensão superior o que confere uma boa permeabilidade à coluna, e minimiza o arrastamento de material pela fase líquida.

3.2 Desenvolvimento de método analítico para a detecção do poluente orgânico TCE por GC-ECD e GC-FID

Neste subcapítulo apresenta-se o desenvolvimento e optimização de uma metodologia para a análise de tricloroetileno utilizando GC-ECD. Para a determinação do tempo de retenção (t_r) do composto realizaram-se injeções directas de padrões individuais preparados em água. Na Figura 3. 2 apresenta-se, a título de exemplo, um cromatograma de um padrão do composto em estudo cujas concentrações oscilaram entre $2 \mu\text{gL}^{-1}$ e $800 \mu\text{gL}^{-1}$ TCE, obtidos pela técnica de SPME (Solid Phase Micro Extration) após 5 minutos de exposição da fibra. Os picos estão bem definidos apresentando o TCE um tempo de retenção de 4,4 minutos. A determinação cromatográfica, cujo programa se encontra descrito em Materiais e Métodos, completa-se aos 9,0 minutos.

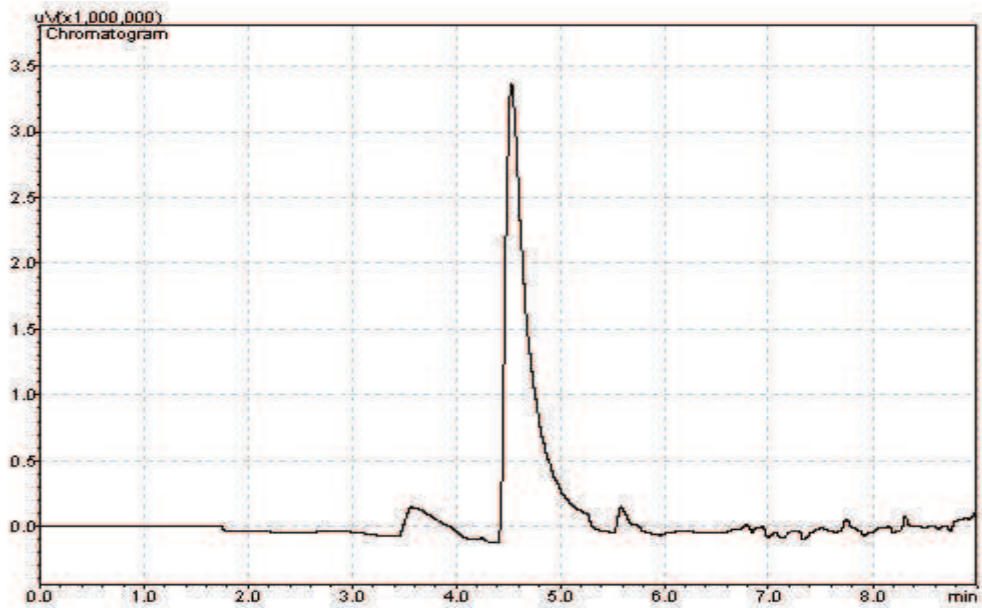


Figura 3. 2 - Cromatograma obtido por GC-ECD para um solução padrão de TCE

Após os ensaios de optimização cromatográfica, procurou-se traçar a curva de calibração. Para isso foram injectados, 16 padrões de diferentes concentrações de TCE. A curva de calibração do TCE e sua equação e coeficiente de determinação, R^2 , obtidos por regressão linear estão representados na Figura 3. 3.

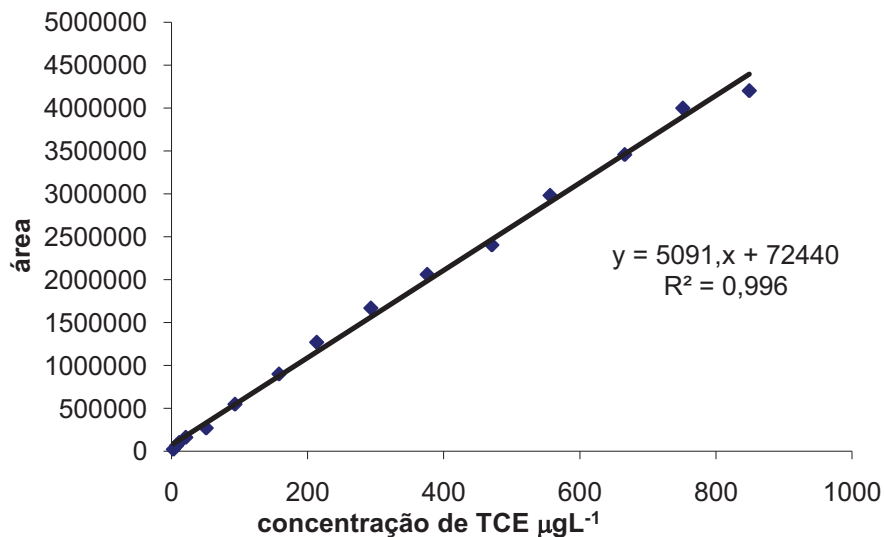


Figura 3. 3 - Curva de calibração, equação da recta e o coeficiente de determinação para o TCE, obtidos por GC-ECD

A resposta do detector foi linear na gama de concentrações de TCE utilizadas, com valores de R^2 de 0.9969.

Da análise dos resultados pode concluir-se que o detector utilizado não apresenta variações significativas de resposta, sendo uma metodologia adequada para o controlo de TCE no processo de remediação de águas contaminadas com o poluente.

3.3 Ensaios em “batch” com ferro zerovalente

Considerando as dificuldades operacionais no manuseamento do TCE e de forma a tentar otimizar as condições experimentais de redução do poluente por reacção com ferro zerovalente iniciou-se este projecto realizando um conjunto de ensaios em sistema fechado. Estes ensaios foram programados com o objectivo de avaliar a influência dos seguintes parâmetros de remoção do TCE: massa de ferro necessária, concentração de TCE inicial, tipo de ferro utilizado e pH inicial da solução de TCE. A temperatura é ainda um factor determinante para este processo de tratamento contudo, não foi considerado pelo que os ensaios foram efectuados a temperatura constante e controlada (20°C).

A primeira dificuldade foi garantir que, por um lado, em cada ensaio não ocorriam perdas de TCE por volatilização, dado o carácter volátil deste composto e por outro lado acautelar a dissolução completa do TCE nas soluções aquosas.

Para realizar os ensaios foram utilizados matrizes de 100mL, onde se colocou a massa de ferro em contacto com a solução de TCE de concentração conhecida. Os matrizes foram totalmente cheios com água, tendo-se eliminado todo o ar, de modo a evitar a acção do oxigénio sobre o TCE, atendendo ao seu poder redutor. Os matrizes foram ainda selados com válvulas de gases (MININERT).

Ao longo dos ensaios os matrizes foram mantidos numa câmara termostaticada a 20°C (Figura 3. 4), com o objectivo de evitar interferências causadas por variações de temperatura. Foi ainda mantida agitação constante de 100 rotações por minuto.



Figura 3. 4 - Câmara termostaticada e agitador orbital

3.3.1 Influência da massa de ferro comercial zerovalente

Num primeiro ensaio estudou-se a influência da variação da massa de ferro na remoção do TCE. Para isso prepararam-se três matrizes com uma solução de TCE de concentração inicial aproximadamente igual a 15mgL^{-1} e adicionaram-se diferentes quantidades de ferro comercial 0,5g, 1g e 3g, respectivamente (Tabela 3. 2).

Tabela 3. 2 - Quantidade de ferro comercial zerovalente utilizada em cada matriz, para uma solução aquosa de TCE de 10mgL^{-1}

Matraz	Massa de ferro (g)	Concentração inicial de TCE (mgL^{-1})	% de remoção
1	0,5	15,602	37,9
2	1	16,872	50,8
3	3	15,425	63,5

A cada um dos matrizes foram retiradas amostras de solução em equilíbrio com a solução aquosa e doseou-se o TCE por GC-ECD. Registaram-se graficamente os teores de TCE em função do tempo para os três ensaios (Figura 3. 5). Os resultados não permitem retirar conclusões relativas à influência da quantidade de ferro na remoção do TCE, para a gama utilizada, uma vez que as curvas obtidas não apresentam diferenças significativas.

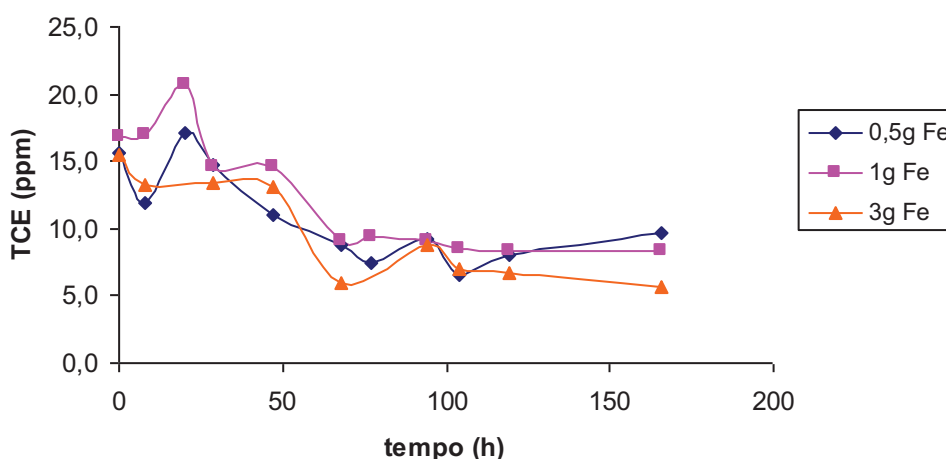


Figura 3. 5- Evolução da degradação de TCE com diferentes quantidades de ferro

Alargou-se o intervalo relativo à massa de ferro utilizado tendo-se atingido os 100g e procedeu-se de modo semelhante. Para isso, prepararam-se cinco matrizes com soluções de TCE de concentração inicial próxima de 10mgL^{-1} e fez-se variar em cada matriz a massa de ferro de acordo com a Tabela 3. 3.

Mantendo a temperatura controlada e igual a 20°C , recolheram-se amostras de TCE que se analisaram ao longo do tempo. Estes ensaios decorreram durante 166h.

Tabela 3. 3 - Percentagens de remoção de TCE

Matraz	Concentração inicial de TCE (mg L^{-1})	Massa de ferro (g)	Remoção de TCE (%)
1	9,298	0	44,2
2	9,243	5	67,6
3	10,186	20	76,6
4	8,467	50	77,5
5	8,247	100	83,3

Na Figura 3. 6 podemos observar a variação da concentração de TCE ao longo do tempo.

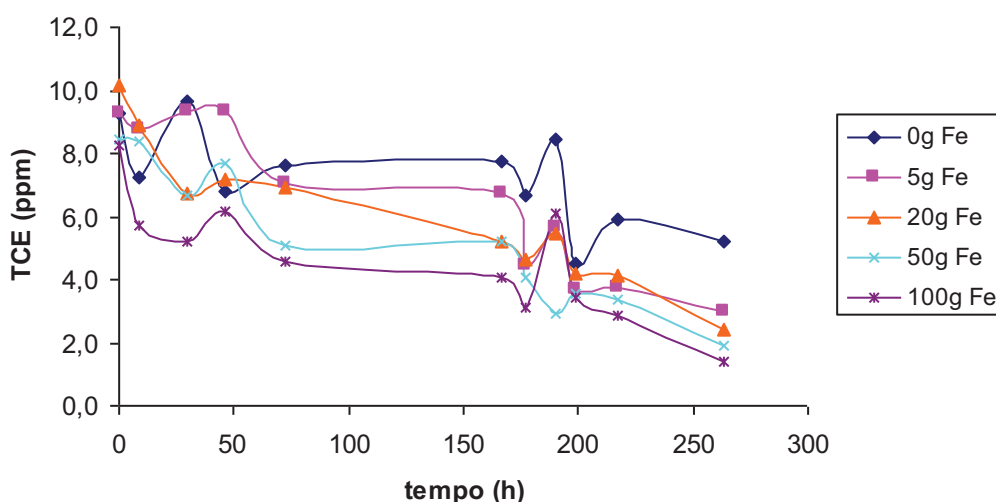


Figura 3. 6 - Evolução da degradação de TCE com diferentes quantidades de ferro

A ocorrência de algumas oscilações não espectáveis pode ser atribuída a dificuldades experimentais no controlo e doseamento do TCE. Apesar disso é possível confirmar a capacidade do ferro zerovalente para remover o TCE.

Considerando as concentrações de TCE iniciais e no final do ensaio, determinaram-se as taxas de remoção do TCE. Os resultados encontram-se registados na Tabela 3. 3.

Os resultados parecem apontar para que a um aumento da quantidade de ferro aumenta a eficiência da remoção do poluente no entanto, para o matraz designado por 1 em que não existia ferro, a concentração de TCE final corresponde apenas a 63,8% da concentração inicial a que equivale uma taxa de remoção de 44,2%. Neste caso não deveria ter ocorrido qualquer diminuição significativa da concentração de TCE. Estes resultados comprovam as dificuldades operacionais de isolamento e controlo do TCE, impedindo que se retirem conclusões com exactidão.

Como a análise cromatográfica não foi executada logo após a recolha das amostras, tendo-se optado por acondicionar as amostras a 4°C para posterior análise de modo a otimizar a utilização do sistema analítico, e atribuindo a este facto uma origem de erro, alterou-se o procedimento. Assim, passou-se a proceder à análise do TCE logo após recolha da amostra. Para isso montou-se um ensaio em que para um matraz de 100mL se colocaram 5g de ferro comercial e uma solução de TCE de concentração inicial de 27mgL⁻¹. Colheram-se amostras ao longo do tempo durante 280h e analisaram-se por GC-ECD. Na Figura 3. 7 são apresentados os resultados referentes a este ensaio. Pode-se verificar um aumento significativo da precisão (ocorrem menos oscilações). Calculou-se a taxa de remoção do TCE o que permite concluir que o TCE é removido com uma eficiência próxima de 96,4%. Esta taxa de remoção é atingida ao fim de 164h.

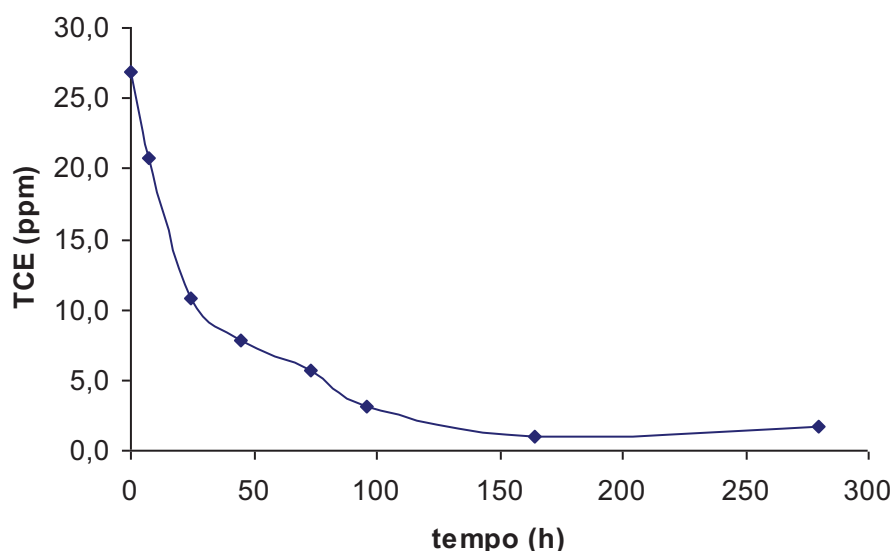


Figura 3. 7 - Evolução da degradação de TCE (analisado logo após a recolha)

3.3.2 Influência do pH inicial da solução do TCE no processo de remediação

No sentido de otimizar as condições experimentais para remover com maior eficiência o TCE por reacção com o ferro zerovalente, foi estudada a influência do pH inicial da solução. Dado o carácter volátil do composto não foi possível monitorizar o pH ao longo do processo, para o que seria necessário abrir e fechar o reactor várias vezes.

De acordo com a literatura [32] o pH não varia significativamente com o decorrer da reacção, pelo que o pH apenas foi medido no início de cada ensaio.

Para cada valor de pH inicial analisaram-se as amostras recolhidas no decorrer do processo por GC-ECD e registaram-se os resultados (Figura 3. 8) até 286h de reacção.

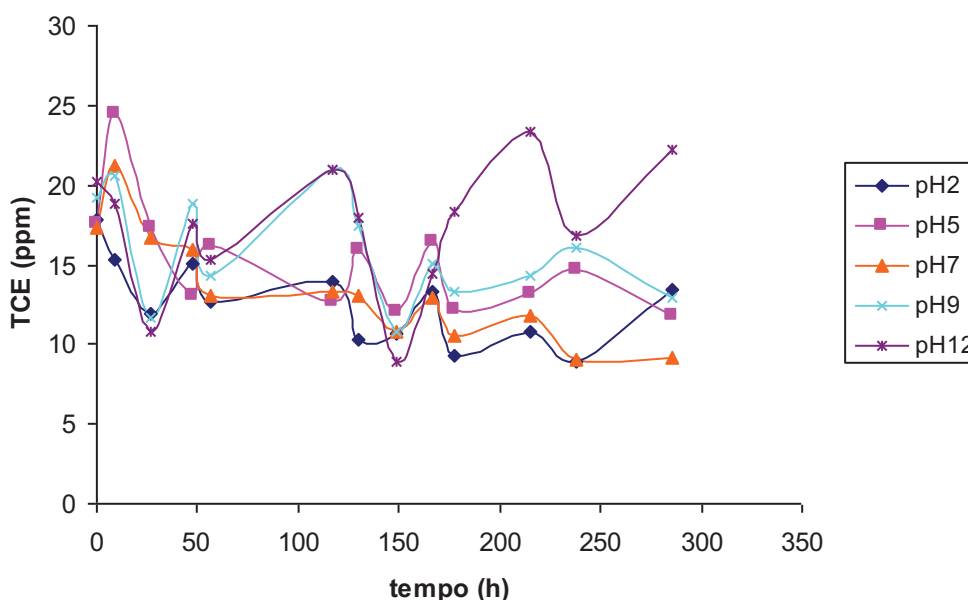


Figura 3. 8 - Evolução da degradação de TCE a diferentes valores de pH

As oscilações ocorridas no estudo deste parâmetro não permitem concluir com certeza a influência do pH no processo, pois mais uma vez as variações indiferenciadas das concentrações de TCE dificultam a interpretação dos resultados.

Simultaneamente, registaram-se imagens dos reactores no final de cada ensaio e foi possível verificar os diferentes aspectos na coloração e transparência dos reactores para cada um dos pH seleccionados (Figura 3. 9). Estes resultados apontam para que o pH influencie o mecanismo da reacção determinando os produtos da reacção.

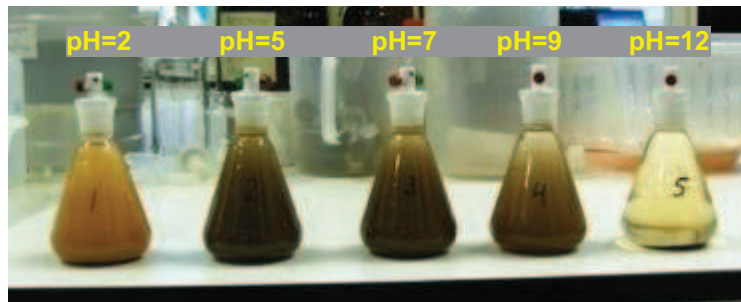


Figura 3. 9 - Aspecto final das soluções a diferentes pH's iniciais

Atendendo ao comportamento menos vulnerável do reactor de pH=7 e à taxa de remoção de TCE (valor máximo de 46,8%) considerando apenas concentrações iniciais (t=0h) e finais (t=286h) de TCE, optou-se por fixar o pH inicial em pH=7 para os ensaios subsequentes.

3.3.3 Alteração de procedimentos experimentais

3.3.3.1 Método analítico

Considerando que o detector ECD acoplado à cromatografia gasosa confere à metodologia analítica uma sensibilidade muito elevada que impõe uma preparação de amostras com passos sucessivos de manipulação. De forma a obter uma resposta na zona de linearidade do detector é necessário proceder a várias diluições das amostras recolhidas no decorrer do tratamento do TCE pelo ferro. Estes procedimentos associados ao carácter difícil de estabilidade do TCE acarretam erros elevados que contribuem para os desvios elevados encontrados no decurso do projecto.

Na procura de minimizar estes erros desenvolveu-se uma nova metodologia analítica passando a usar a cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chama, GC-FID. A gama de linearidade passou a ser de $0,4 \text{ mgL}^{-1}$ a 200 mgL^{-1} evitando algumas das manipulações anteriores. Nestas novas condições, as concentrações de TCE passaram a poder ser mais elevadas.

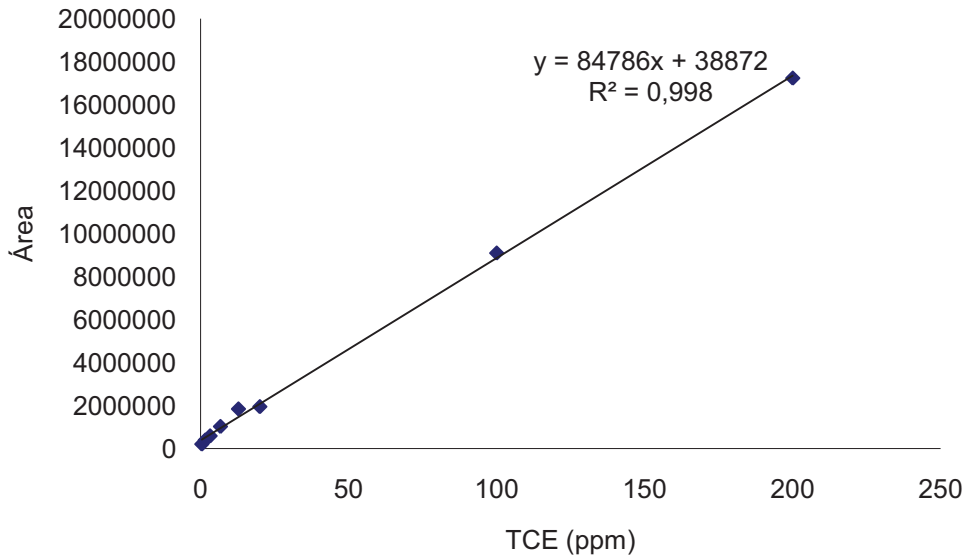


Figura 3. 10 - Curva de calibração, equação da recta e o coeficiente de determinação para o TCE, obtidos por GC-FID

A fim de avaliar o efeito da metodologia analítica no controlo do processo de remoção do TCE, executou-se um conjunto de experiências em que 5g de ferro comercial zerovalente foi adicionado a cada um de três matrizes com solução de TCE de concentrações 20mgL^{-1} , 100mgL^{-1} e 200mgL^{-1} , respectivamente. Acompanhou-se os processos retirando amostras ao longo do tempo. Com os resultados construiu-se o gráfico que é apresentado na Figura 3. 11.

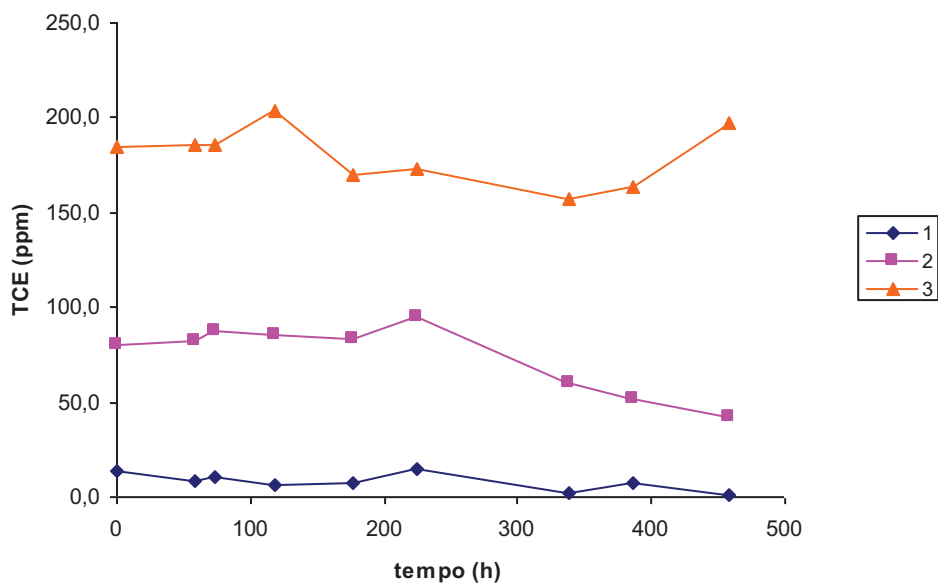


Figura 3. 11 - Evolução da degradação de TCE analisado por GC-FID

Da análise da Figura 3. 11 é possível verificar uma maior concordância nos resultados com menos oscilações nas concentrações de TCE determinadas.

3.3.3.2 Homogeneização da solução

Ao longo de todos os ensaios verificou-se que a agitação a que os matrizes estavam sujeitos não era suficiente, uma vez que as esferas de ferro permaneciam estagnadas no fundo dos matrizes (elevada densidade do material) e que apenas o ferro da camada superior apresentava aspecto de formação de óxidos. Tendo em conta, também, que a miscibilidade do TCE com a água é difícil, considerando a baixa solubilidade do composto, procurou-se melhorar as condições operacionais no que respeita ao parâmetro anteriormente referido.

Alterou-se então o método de agitação. Recorrendo a um agitador mecânico prenderam-se os matrizes ao veio por meio de garras como é ilustrado na Figura 3. 12.



Figura 3. 12 - Agitação em “carrossel”

Com o objectivo de avaliar a eficiência deste novo procedimento, prepararam-se novos ensaios. A Figura 3. 13 apresenta o registo da variação da concentração de TCE ao longo dos ensaios para duas misturas em que 5g de ferro comercial zerovalente foi adicionado a duas soluções aquosas de TCE de concentrações iniciais $169,4 \text{ mgL}^{-1}$ (matraz A) e $269,3 \text{ mgL}^{-1}$ (matraz B), respectivamente.

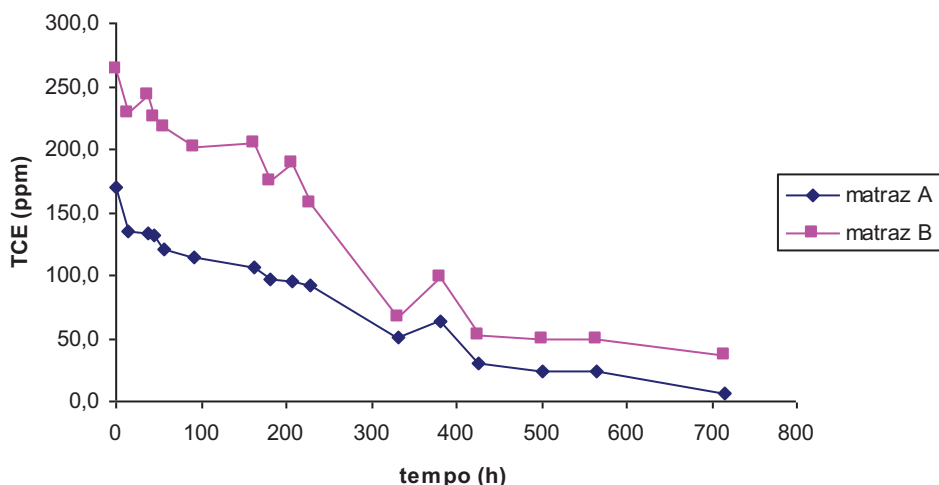


Figura 3. 13 - Evolução da degradação de TCE

Podemos observar uma menor variabilidade nos resultados o que permite concluir da necessidade de adoptar estas condições para o estudo da redução do TCE em águas contaminadas. Desta forma e para os estudos seguintes usou-se como método analítico a GC-FID e os matrizes foram mantidos sob agitação controlada pelo motor.

3.3.4 Influência do tipo de ferro na redução do TCE

No estudo da reacção de redução do TCE pelo ferro zerovalente procurou-se avaliar a influência do tipo/qualidade do ferro usado na eficiência do tratamento. Até ao momento apenas foram apresentados resultados obtidos com ferro comercial, mas também se usou ferro de pureza superior adquirido como reagente P.A. este, apresenta-se como um pó fino tendo uma área disponível para a reacção muito superior ao do ferro comercial.

Procedendo de modo semelhante ao anterior, adicionou-se 5g de ferro elementar a cada um de dois matrizes a que se adicionaram soluções de TCE de concentrações iniciais de $192,8 \text{ mgL}^{-1}$ (matraz C) e $297,4 \text{ mgL}^{-1}$ (matraz D), respectivamente. As reacções decorreram durante 511h, aproximadamente. Recolheram-se amostras no decurso do ensaio que se analisaram por GC-FID. Com os resultados construiu-se a Figura 3. 14, na qual se pode observar a evolução das concentrações de TCE no intervalo de tempo considerado. Pode-se verificar que para os dois ensaios a taxa de remoção máxima varia entre 73% e 77%.

Pode ainda verificar-se, da análise da Figura 3. 14, que esta percentagem de redução é conseguida ao fim de 180h não aumentando significativamente a eficiência para tempos de reacção superiores.

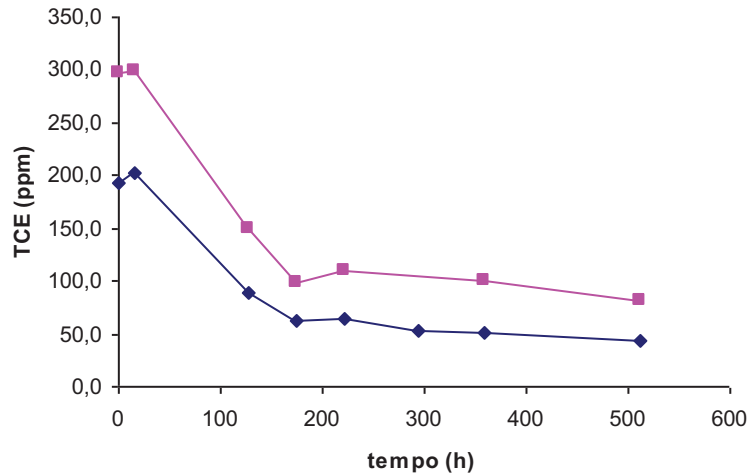


Figura 3. 14 - Evolução da degradação de TCE

Quando se estabelece a comparação do desempenho obtido para a desalogenação do TCE pelos dois tipos de ferro ensaiados (Tabela 3. 4), verifica-se que as taxas de remoção obtidas com o ferro elementar são superiores. Isto será provavelmente devido ao aumento dos pontos activos disponíveis para a reacção, associada a uma menor granulometria e a um maior grau de pureza.

Tabela 3. 4 - Comparação de desempenho entre o ferro comercial e elementar

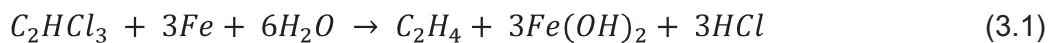
Matraz	Massa de ferro (g)	Concentração inicial de TCE (mgL^{-1})	% de remoção (t=228h)
A	5 *	169,4	45,6
B	5 *	269,3	40,7
C	5 **	192,8	66,8
D	5 **	297,4	63,4

*ferro comercial, ** ferro elementar

3.4 Estudo Cinético

É habitualmente assumido, e frequentemente publicado, que a reacção de desalogenação do TCE é descrita por uma equação de primeira ordem [37,38,39,40]. Outros autores sugerem uma combinação de equações de primeira e segunda ordens [41].

A reacção heterogénea de desalogenação do TCE com ferro ocorre na interface solução aquosa de TCE – ferro sólido, de acordo com a reacção:



O facto da reacção ser muito lenta, e de esta ocorrer em condições de agitação do meio, leva a que o perfil de concentrações de TCE estabelecido na interface sólido - líquido seja praticamente (quase) nulo. Por esta razão podemos tratar a reacção de desalogenação do TCE com ferro como uma reacção pseudo-homogénea.

Se a reacção de desalogenação do TCE com ferro seguir uma cinética de reacção de primeira ordem, a combinação da lei de velocidade de reacção com o balanço material a um reactor fechado de volume constante resulta em:

$$\frac{d C_{TCE}}{d t} = - k_{sa} \times a_s \times \rho_m \times C_{TCE} \quad (3.2)$$

onde C_{TCE} é a concentração de TCE na fase aquosa; t é o tempo de reacção; k_{sa} é a constante específica da reacção; a_s é a área específica da superfície do Fe^0 ; e ρ_m é a massa específica do Fe^0 .

A introdução de uma ordem de reacção aparente n na Equação (3.2), permite a descrição empírica de desvio à reacção de primeira ordem.

$$\frac{d C_{TCE}}{d t} = - k_n \times a_s \times \rho_m \times C_{TCE}^n \quad (3.3)$$

onde k_n é a constante da velocidade da reacção de ordem aparente.

Integrando com a equação anterior e admitindo a condição inicial $C_{TCE} = C_{TCE0}$, e após rearranjar a expressão, obtêm-se a equação:

$$C_{TCE} = C_{TCE0} \frac{1}{[1 + (n - 1) C_{TCE0}^{n-1} k t]^{1/n-1}}, \text{ em que } k = k_n a_s \rho_m \quad (3.4)$$

onde a constante k engloba a constante da velocidade da reacção de ordem aparente (k_n), a área específica da superfície do Fe^0 (a_s) e a massa específica do Fe^0 (ρ_m). A ordem da reacção será obtida através da determinação do parâmetro n .

3.4.1 Determinação de Parâmetros Cinéticos

Neste trabalho, para se obterem os parâmetros cinéticos fez-se um ajuste não-linear aos dados experimentais, onde se procurou minimizar o somatório do quadrado dos resíduos da função objectivo [Equação (3.4)], recorrendo a um método quasi-newtoniano, disponível na aplicação solver do software Excel. Os dados relativos ao ajuste não linear estão disponíveis no Anexo.3 .

Aplicando o ajuste não-linear aos dados obtidos no ensaio descrito no *ponto* 3.3.3.2 e representando graficamente a concentração de TCE em função do tempo obtêm-se o gráfico da Figura 3. 15, onde os pontos a cheio representam os resultados experimentais e a linha contínua o ajuste matemático da Equação (3.4).

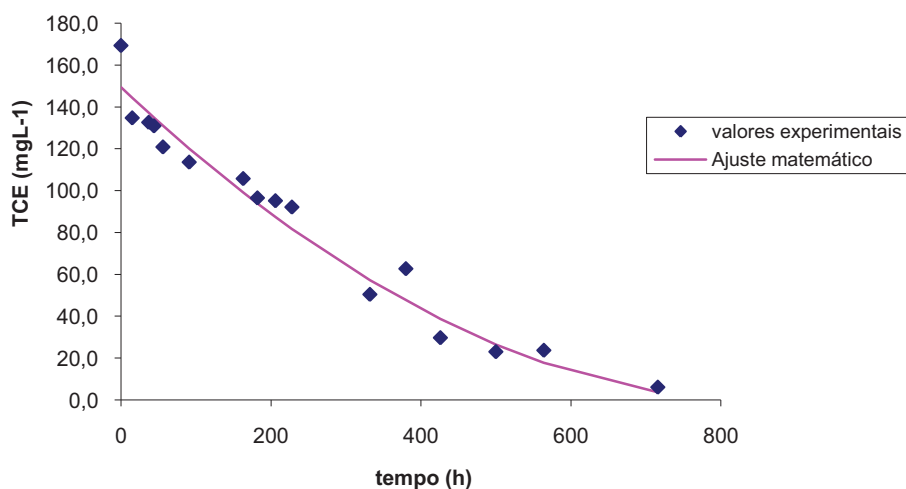


Figura 3. 15 - Ajuste não-linear aos dados experimentais

Como se pode verificar existe um bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais sendo o coeficiente de correlação de 0,9692, o que permite estimar a constante de velocidade específica aparente em $3,2 \times 10^{-2} \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e a ordem parcial da reacção em 0,47.

No segundo ensaio manteve-se constante a massa de ferro e utilizou-se uma concentração inicial de TCE superior, para verificar se existiriam diferenças significativas no comportamento cinético da reacção de desalogenação do TCE.

Os resultados experimentais e o ajuste matemático apresentam-se na Figura 3. 16.

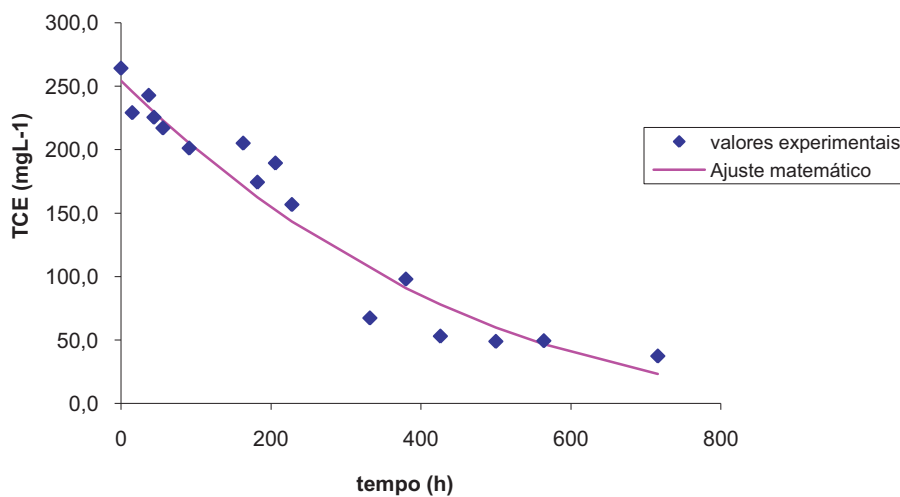


Figura 3. 16 - Ajuste não-linear aos dados experimentais

Ainda que exista uma aparente maior dispersão de resultados o coeficiente de correlação obtido entre o ajuste matemático e os dados experimentais foi de 0,9786.

Verifica-se que os valores obtidos para a constante cinética k e ordem da reacção, $1,52 \times 10^{-2} \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e 0,66 respectivamente, embora superiores, são da mesma ordem de grandeza dos obtidos no ensaio anterior, indicando que o aumento da concentração inicial de TCE não influencia de forma significativa a velocidade da reacção.

Seguidamente efectuaram-se dois ensaios utilizando ferro elementar, e variando a concentração inicial de TCE para 193 mgL^{-1} e 297 mgL^{-1} , respectivamente.

Os resultados obtidos e respectivas curvas de ajuste apresentam-se nas Figuras Figura 3. 17 e Figura 3. 18.

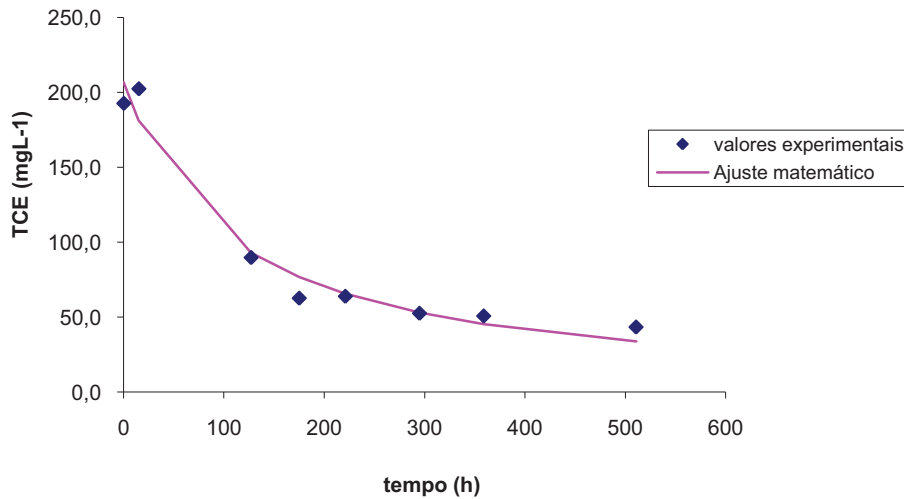


Figura 3. 17 - Ajuste não-linear aos dados experimentais

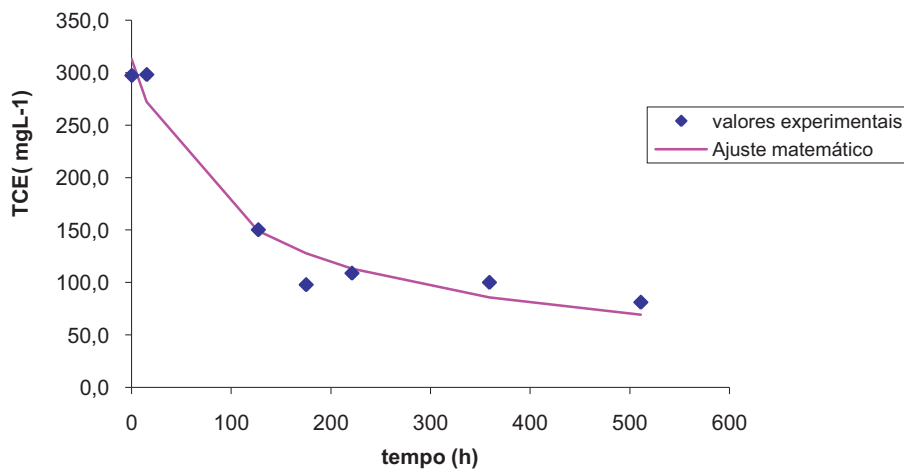


Figura 3. 18 - Ajuste não-linear aos dados experimentais

Um resumo dos parâmetros cinéticos obtidos através do ajuste matemático efectuado apresenta-se na Tabela 3. 5.

Tabela 3. 5 - Parâmetros cinéticos obtidos para a reacção do TCE com ferro elementar

Concentração inicial de TCE (mgL ⁻¹)	n	k (Lm ⁻² h ⁻¹)	R ²
193	1,75	1,58x10 ⁻⁴	0,9712
297	2,42	3,03x10 ⁻⁶	0,9599

Apesar de se verificar um ajuste razoável nos dois ensaios, R² superior a 0,96, há que ressaltar que não foi possível por razões de ordem operacional obter o número suficiente de pontos na fase inicial dos ensaios o que condiciona fortemente o ajuste e a validade dos parâmetros cinéticos apresentados.

3.5 Avaliação da capacidade de adsorção do TCE pela areia

Nos estudos de remediação de águas contaminadas com TCE por reacção com ferro usou-se areia, tendo sido necessário avaliar a capacidade de adsorção do TCE pela própria areia, o que levaria a uma diminuição na concentração de TCE sem que correspondesse a eficiência do processo de reacção com o ferro.

Consequentemente, prepararam-se quatro matrizes: num colocou-se uma solução de TCE 233 mgL⁻¹ (matraz A), num segundo adicionou-se 15g da areia usada nos restantes ensaios (matraz B), no terceiro matraz misturou-se 15g de outra areia com a mesma solução de TCE (matraz C) e por último à solução de TCE acrescentou-se 5g de ferro elementar (matraz D).

Recolhendo amostras da solução ao longo do tempo analisou-se o teor de TCE e com os resultados construiu-se o gráfico da Figura 3. 19. Como se pode verificar o decaimento ocorrido nas 150 h de cada ensaio não é significativamente diferente para os matrizes A, B e C, o que permite concluir que a adsorção do TCE pela areia praticamente não acontece.

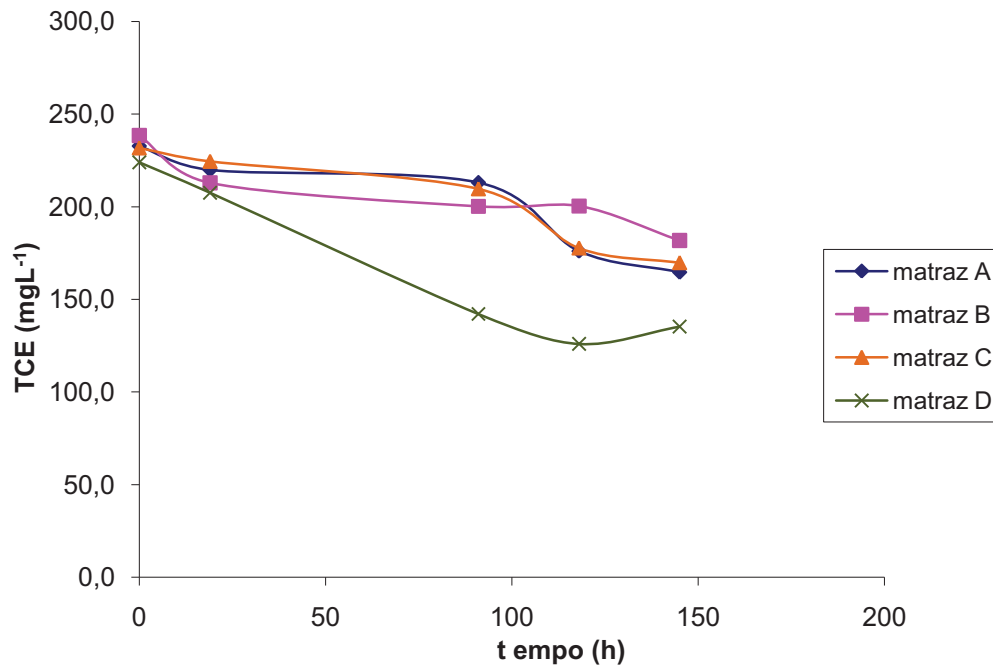


Figura 3. 19 – Evolução da degradação do do TCE no estudo da capacidade de adsorção do TCE pela areia

No matraz A, correspondente ao branco, ou seja, apenas solução de TCE, o teor do composto é sensivelmente igual ao teor nos matrizes com areia. O decaimento da concentração de TCE é provavelmente devido a perdas por volatilização. No matraz D em que à solução de TCE se adicionou ferro pode-se verificar que, para cada instante a concentração do poluente diminui relativamente à correspondente nos restantes matrizes. Esta ocorrência indica que, neste caso ocorreu reacção do ferro com o TCE.

Este estudo permitiu esclarecer que todo o TCE presente na água contaminada está na forma livre não existindo quantidades significativas adsorvidas.

3.6 Ensaios em coluna com ferro zerovalente

Para os ensaios em coluna utilizaram-se 4 colunas especialmente construídas para este efeito.

3.6.1 Estudo da disposição do ferro na coluna

As colunas foram cheias de areia e a distribuição do ferro processou-se de três formas de acordo com a imagem apresentada na Figura 3. 20: (i) areia/ferro/areia, em que o ferro formou uma única camada, colocada aproximadamente no meio da coluna; (ii) areia/ferro/areia/ferro/areia formando camadas intercaladas de areia e ferro; (iii) areia e ferro misturados o mais homogeneamente possível antes de serem introduzidos na coluna.

Simultaneamente foi preparada uma coluna em que se encheu de areia, mas sem qualquer adição de ferro, coluna designada por branco.

Em todas as colunas utilizou-se ferro comercial ou elementar previamente lavado com ácido.

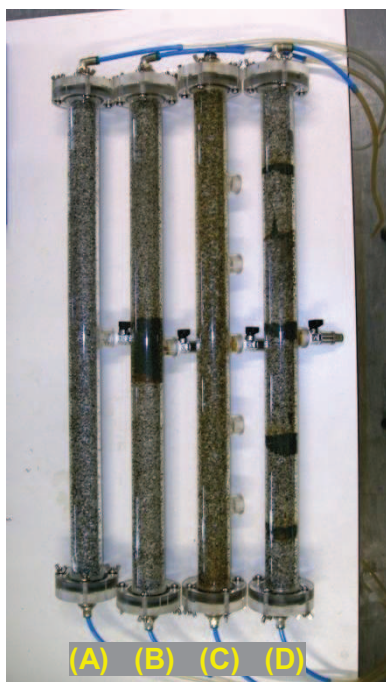


Figura 3. 20 – Estudo da disposição do ferro: (A) branco; (B) ferro camada única; (C) ferro misturado; (D) ferro às camadas

Às colunas foi ligado um saco auto-colapsável com uma válvula capaz de fazer vácuo à medida que a solução de TCE alimentava a coluna. A montagem desenvolvida consistiu na alimentação da coluna de baixo para cima, em que o caudal era controlado pela velocidade de uma bomba peristáltica. Nestes primeiros ensaios as condições de operação estabelecidas foram: 250 g de massa de ferro usada em cada coluna (com excepção da designada de branco), concentração de TCE da solução de alimentação de $11,7 \text{ mgL}^{-1}$ e caudal de alimentação $0,017 \text{ mLs}^{-1}$.

Colheram-se amostras ao longo do tempo, tendo como pontos de amostragem a saída de cada coluna, e analisou-se para cada uma o teor de TCE. A Tabela 3. 6 apresenta os resultados obtidos para o intervalo de tempo [0h – 42h].

Tabela 3. 6 - Evolução da degradação do TCE no estudo da disposição do Ferro na coluna

tempo (h)	Concentração de TCE (μgL^{-1})			
	branco	ferro camada única	ferro às camadas	ferro misturado
0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	333,8	<10,0	<10,0	<10,0
1,5	580,7	<10,0	<10,0	16,5
3	851,4	387,3	139,0	191,6
18	1670,9	1318,2	1050,0	929,9
21	1752,0	1314,4	1191,6	965,6
26	2020,3	1375,2	1294,2	1014,1
42	2020,3	1732,1	1475,4	1065,1
redução relativo ao branco (%)	0	14,3	27,0	47,3

Com os valores registados construiu-se o gráfico (Figura 3. 21). Como se pode verificar a concentração de TCE aumenta no decorrer do tempo. O maior distanciamento em relação ao branco ou seja a maior eficiência de extracção ocorreu na coluna em que o ferro foi misturado com a areia antes da mistura ser introduzida na coluna. Esta configuração foi a seleccionada para todos os ensaios seguintes.

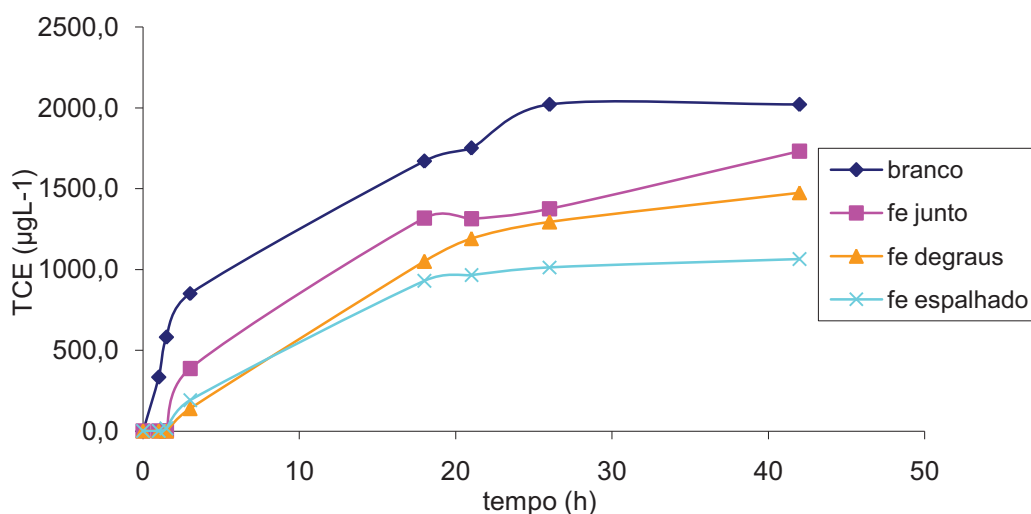


Figura 3. 21 - Evolução da degradação de TCE

É de referir que o saco auto-colapsável, que continha a solução de TCE de alimentação das colunas, não foi resistente acabando por romper, tendo sido os ensaios interrompidos ao fim de 42h. O TCE atacou o material constituinte do saco provocando fissuras.

Havia vantagens em não existir contacto da solução de TCE com o oxigénio do ar, o oxigénio dissolvido na solução compete com o TCE na oxidação do ferro. O facto de a alimentação ter volume variável (à medida que a solução se ia gastando o saco diminuía, de forma a não permitir a entrada de ar em substituição da solução) minimizava as variações de concentração à entrada da coluna, já que o contacto com o ar e consequente perda de composto por volatilização eram diminuídos.

Não tendo sido possível substituir o saco por outro, de material diferente, abandonou-se este processo de alimentação da coluna e passou-se a colocar a solução de TCE num recipiente rígido de 12 Litros de capacidade.

3.6.2 Influência do caudal de alimentação da coluna

Em seguida estudou-se a influência do caudal de alimentação da coluna. Prepararam-se dois pares de colunas em que uma de cada par funcionava como branco. Testaram-se dois caudais: $0,035\text{mLs}^{-1}$ e $0,023\text{mLs}^{-1}$. A solução de TCE que serviu de alimentação às colunas tinha a concentração próxima de 22mgL^{-1} . A massa de ferro comercial usada foi de 250g. As Tabelas Tabela 3. 7 e Tabela 3. 8 apresentam os dados e resultados obtidos, respectivamente.

Tabela 3. 7 - resultados obtidos

tempo (h)	Concentração de TCE (μgL^{-1})		redução relativa ao branco (%)
	coluna (1)	branco (2)	
2,5	<10,0	<10,0	0,0
6,5	2090,2	2714,2	23,0
18,5	4210,0	4126,0	-2,0
27,0	5312,9	4393,3	-20,9
44,5	4037,4	5070,7	20,4
54,5	6637,0	7080,4	6,3
66,5	7694,3	9491,0	18,9
73,5	9358,2	10319,9	9,3

Tabela 3. 8 - resultados obtidos

tempo (h)	Concentração de TCE (μgL^{-1})		redução relativa ao branco (%)
	coluna (3)	branco (4)	
2,5	<10,0	<10,0	0,0
6,5	3103,4	3191,3	2,8
18,5	2066,0	2950,5	30,0
27,0	3302,9	4069,6	18,8
44,5	2697,1	3748,6	28,1
54,5	6751,0	7962,9	15,2
66,5	5680,5	9832,6	42,2
73,5	8979,9	9604,0	6,5

Como se pode verificar na coluna 1 (caudal igual a $0,035\text{mLs}^{-1}$) houve uma redução do TCE de 9,3% ao fim de 74h. Na coluna 3 (caudal igual a $0,023\text{mLs}^{-1}$) houve uma redução de 6,5% em TCE no mesmo período. Embora sem grande significado, atendendo aos resultados obtidos, fixou-se o caudal em $0,035\text{mLs}^{-1}$ para os ensaios que se fizeram em seguida.

3.6.3 Influência da quantidade de ferro

Outro parâmetro testado neste estudo foi a quantidade de ferro usado na coluna para remover o TCE. Começou-se por testar 50g e 150g de ferro. Estas massas foram misturadas com areia e constituíram o enchimento de duas colunas respectivamente. Simultaneamente preparou-se uma outra coluna a qual funcionou como branco por não possuir ferro no seu interior. O teor de ferro foi analisado ao longo do tempo. A Figura 3.22 apresenta os resultados. A linha a azul corresponde à solução de alimentação. O facto de não ser uma linha contínua justifica-se pela necessidade periódica de substituir a solução de TCE de alimentação do sistema, por esgotamento da mesma. O comportamento parece apontar para a existência de perdas de TCE ao longo do tempo de armazenagem. De 48 em 48h foi inevitável a substituição da solução de alimentação.

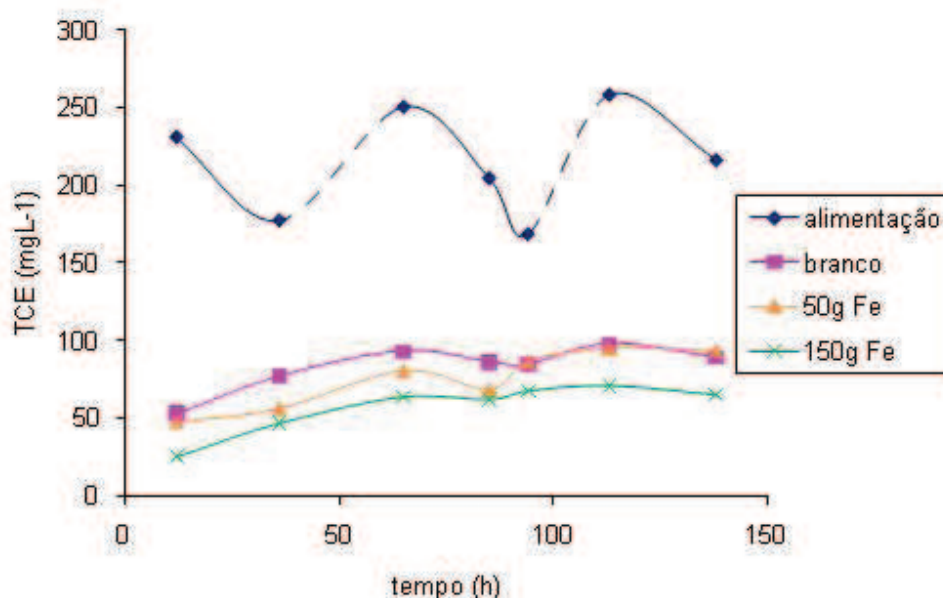


Figura 3.22 - Evolução da degradação do TCE

A proximidade no comportamento das três situações apresentadas (branco, 50g de ferro e 150g de ferro) parece indicar não ser suficiente a massa de ferro usada para uma

solução de TCE de concentração próxima de 200 mgL^{-1} . Por outro lado, a distância entre o teor de TCE na solução de alimentação da coluna e a concentração à saída da coluna sugere a ocorrência de perdas de TCE provavelmente por volatilização. De referir que estes ensaios foram efectuados no verão, no laboratório onde as temperaturas registadas eram elevadas, atingindo valores superiores a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tentou-se repetir os ensaios mas utilizando maiores quantidades de ferro. Assim misturaram-se 300g e 600g de ferro em duas colunas, respectivamente. Do mesmo modo, montou-se uma coluna que correspondeu ao branco não tendo por isso sido adicionado ferro.

Com os resultados construiu-se o gráfico que se apresenta na Figura 3. 23.

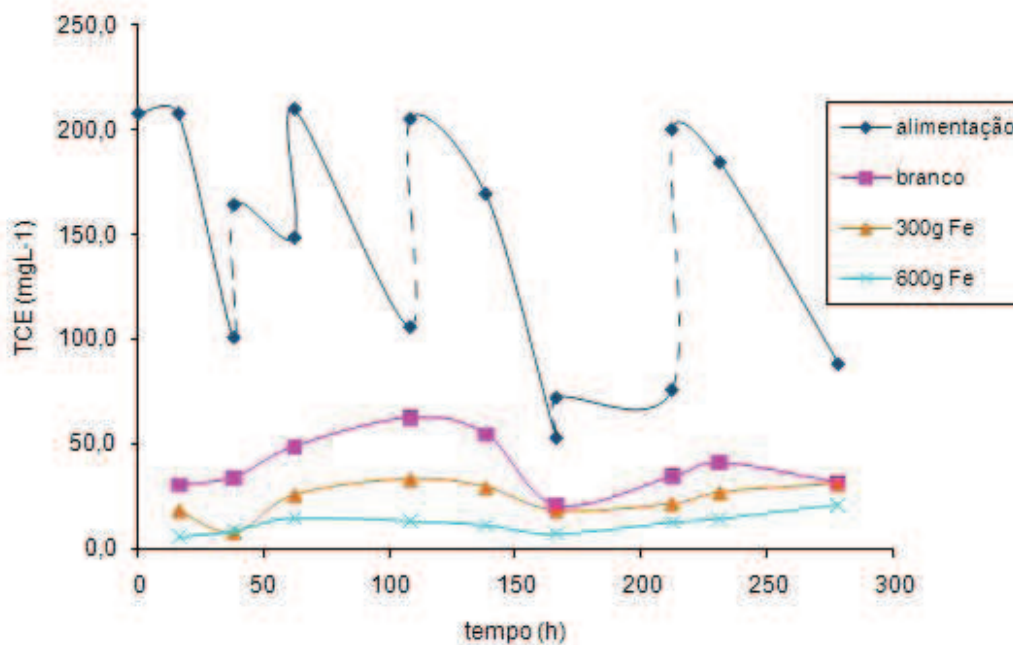


Figura 3. 23 - Evolução da degradação de TCE

Mais uma vez o comportamento foi semelhante: o teor de TCE à entrada da coluna é sempre muito superior ao teor de TCE à saída sendo que, no branco o mesmo acontece. Esta questão ficou por resolver dada a escassez de tempo atendendo a que cada ensaio consome cerca de 300h.

Como já foi referido o controlo analítico do TCE não é fácil atendendo à volatilidade do composto e à fraca solubilidade em água. Esta dificuldade acarreta uma irreprodutibilidade nos resultados que agrava a interpretação das ocorrências.

4 Conclusão

Neste trabalho procurou-se estudar a capacidade do ferro zerovalente para remediar águas contaminadas com tricloroetileno (TCE), um composto tóxico presente no ambiente.

Antes de iniciar o projecto foi necessário desenvolver uma metodologia analítica capaz de controlar o TCE presente em águas no decurso do tratamento. A cromatografia em fase gasosa tanto acoplada com um detector de ionização de chama (FID), como de captura electrónica (ECD), provou ser uma técnica capaz de fornecer uma quantificação efectiva e fiável do TCE, no entanto em níveis de concentração diferentes. Quando se utiliza o método com maior sensibilidade (GC-ECD), é necessário usar factores de diluição elevados sendo o erro analítico associado à preparação das amostras significativo o que contribuiu para que se abandonasse a técnica GC-ECD e se passasse a usar GC-FID no doseamento do TCE. O acondicionamento das amostras a temperaturas baixas e em vias capsulados, não evitou totalmente as perdas do composto. O carácter volátil e a baixa solubilidade em água dificultaram a operacionalização dos ensaios. No entanto, optimizadas as condições experimentais de análise do TCE foi possível prosseguir o trabalho.

Relativamente à reacção química entre o ferro e o TCE, os ensaios em sistema fechado permitiram concluir que a quantidade de ferro utilizada influencia o processo já que quanto maior a quantidade ferro maior a taxa de remoção obtida. Isto será provavelmente devido ao aumento da área disponível para a reacção já que o ferro foi sempre utilizado em excesso relativamente à quantidade estequiométrica. Relativamente ao pH o estudo efectuado não é conclusivo mas aponta para uma variação no mecanismo reaccional dependente deste parâmetro. Nos ensaios efectuados não se verificou a existência de qualquer correlação entre a concentração inicial de poluente e a taxa de remoção obtida.

Foi ainda possível verificar que o tipo de ferro utilizado condiciona o processo reaccional. Os resultados experimentais obtidos quando se utilizou ferro de maior pureza e menor granulometria permitiram chegar a taxas de remediação superiores o que pode ser atribuído ao aumento dos pontos activos disponíveis para a reacção.

O facto do mecanismo reaccional ser complexo dificulta o estudo da cinética da reacção, para o ajuste dos parâmetros cinéticos admitiram-se como simplificação a existência de um perfil de concentrações de TCE na interface sólido - líquido praticamente nulo e tratou-se a reacção como pseudo-homogénea. Assim determinou-se

para o sistema ferro comercial TCE uma ordem reaccional inferior a um, e uma constante cinética da ordem de $10^{-2} \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. Para o ferro elementar não foi possível estimar estes parâmetros com a exactidão necessária.

Após os estudos em solução da reacção do ferro com as águas contaminadas com TCE projectou-se uma instalação capaz de simular uma barreira reactiva em escala laboratorial. O material seleccionado para suporte do meio reactivo, foi a areia granítica. Verificou-se que este material não apresenta capacidade de adsorver o TCE garantindo assim a não ocorrência de processos competitivos de tratamento.

Os ensaios em fluxo contínuo realizados nas colunas, não permitiram estimar parâmetros como o volume de ruptura, nem proceder ao estudo da cinética da reacção pelas dificuldades experimentais encontradas: oscilações na concentração inicial de TCE e perdas ao longo da coluna. O facto de a reacção ser muito lenta, dificultou mais ainda o trabalho uma vez que cada ensaio quase sempre envolvia períodos longos que, frequentemente faziam com que não fosse possível a recolha e análise de amostras em momentos estratégicos e fundamentais à compreensão do processo de tratamento. Foi contudo possível verificar uma maior eficiência de barreiras construídas com areia e ferro totalmente misturados e não em camadas.

Considerando o interesse e a actualidade do tema remediação de águas contaminadas com TCE, propõe-se a continuação do estudo. Para poder ser possível estabelecer um mecanismo da reacção do ferro zerovalente com o TCE, em condições de fluxo contínuo, será necessário conhecer a influência: (i) do pH no decurso da reacção; (ii) da massa de ferro e quantidade de TCE nas condições iniciais; (iii) da temperatura na velocidade da reacção.

5 Referências

- ¹ WISE – Water Information System for Europe
- ² USEPA, 2001. A Citizens Guidance to Soil Vapour Extraction and Air Sparging. EPA 542-F-01-006
- ³ Yusaku Miyake, Akiyoshi Sakoda, Hiroaki Yamanashi, Hirotaka Kaneda, Motoyuki Suzuki, 2003. Activated carbon adsorption of trichloroethylene (TCE) vapor stripped from TCE-contaminated water. *Water Research* 37, 1852-1858
- ⁴ Raymond C. Loehr, Sara J. McMillen, Matthew T. Webster, 2001. Predictions of Biotreatability and actual Results: Soils with Hydrocarbons. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 78-87.
- ⁵ Johnston C.D., Rayner J.L., Briegel D., 2002. In Situ Air Sparging for Removal NAPL Gasoline from a Sandy Aquifer near Perth, Western Australia. *Journal of Contaminant Hydrology* 59, 87-11.
- ⁶ EPA. 2001. Treatment Technologies for Site Cleanup, Annual Status Report (Tenth Addition). EPA-542-R-01/004. February.
- ⁷ Aurora Silva, Cristina Delerue-Matos, A. Fiúza, 2005. Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. *J. Hazard. Mater. B* 124 (1-3), 224-229.
- ⁸ Sahle-Demessie E., Richardson T., 2000. Cleaning up pesticide contaminated soils: Comparing effectiveness of supercritical fluid extraction with solvent extraction and low temperature thermal desorption. *Environmental Technology* 21, 4:447-456.
- ⁹ J.T. Albergaria, M.C.M. Alvim-Ferraz, C. Delerue-Matos, 2008. Soil vapor extraction in sandy soils: Influence of airflow rate, *Chemosphere* 73 9:1557-1561.
- ¹⁰ Raymond C. Loehr, Sara J. McMillen, Matthew T. Webster, 2001. Predictions of Biotreatability and actual Results: Soils with Hydrocarbons. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 78-87.
- ¹¹ Yongkoo Seol, Franklin W. Schwartz, 2000. Phase-transfer catalysis applied to the oxidation of nonaqueous phase trichloroethylene by potassium permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology* 44,185–201.
- ¹² Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F., 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatic by zero-valent iron. *Ground Water* 32, 958–967.

- ¹³ Matheson, L.J., Tratnyek, P.G., 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045–2053.
- ¹⁴ Orth, W.S., Gillham, R.W., 1996. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰. *Environ. Sci. Technol.* 30, 66–71.
- ¹⁵ Agrawal, A., Tratnyek, P.G., 1996. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30, 153–160.
- ¹⁶ Kim, Y.H., Carraway, E.R., 2000. Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2014–2017.
- ¹⁷ Sayles, G.D., You, G., Wang, M., Kupferle, M.J., 1997. DDT, DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3448–3454.
- ¹⁸ Nam, S., Tratnyek, P.G., 2000. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Water Res.* 34, 1837–1845.
- ¹⁹ Su, C., Puls, R.W., 1999. Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.* 33, 163–168.
- ²⁰ Johnson, T.L., Scherer, M.M., Tratnyek, P.G., 1996. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2634–2640.
- ²¹ Siantar, D.P., Schreier, C.G., Chou, C.S., Reinhard, M., 1996. Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. *Water Res.* 30, 2315–2322.
- ²² Li, Z., Jones, H.K., Bowman, R.S., Helferich, R., 1999. Enhanced reduction of chromate and PCE by palletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4326–4330.
- ²³ Kirchner, K., Helf, D., Ott, P., Vogt, S., 1990. The reaction of OH radicals with 1,1-di-, tri- and tetrachloroethylene. *Phys. Chem.* 94, 77–83.
- ²⁴ Riley, R.G., Zachara, J.M., Wobber, F.J., 1992. Chemical contaminants in DOE lands and selection of contaminant mixtures for subsurface science research. US Department of Energy, Office of Energy Research, DOE/ER-0547T, Washington, DC.
- ²⁵ Chenju Liang, Zih-Sin Wang, Clifford J. Bruell, 2007. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 66, 1:106-113.
- ²⁶ Y. Eugeneyan, Franklin W. Schwartz, 2000. Kinetics and Mechanisms for TCE Oxidation by Permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2535-2541

-
- ²⁷ Tsung-Yueh Tsai, Kiyokazu Okawa, Yoichi Nakano, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada, 2004. Decomposition of trichloroethylene and 2,4-dichlorophenol by ozonation in several organic solvents. *Chemosphere* 57, 1151–1155.
- ²⁸ Glaze, William H., Kang, Joon-Wun, 1988. Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated With TCE and PCE: Laboratory Studies. *Journal AWWA* 88, 5:57-63.
- ²⁹ Lee A Newman, Charles M Reynolds, 2004. Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, 15:225–230.
- ³⁰ N. Couffin t, C. Cabassud', V. Lahoussine-Turcaud, 1998. A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production: vacuum membrane distillation. *Desalination* 117, 233-245.
- ³¹ Jin Hee Jeon, Sang Done Kim, Tak Hyoung Lim, Dong Hyun Lee, 2005. Degradation of trichloroethylene by photocatalysis in an internally circulating slurry bubble column reactor. *Chemosphere* 60, 8:1162-1168.
- ³² Václav Janda, Petr Vasek, Jana Bizova, Zdenek Belohlav, 2004. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron. *Chemosphere* 54, 917-925.
- ³³ Amy D. Delinsky, James V. Bruckner and Michael G. Bartlett, 2005. A review of analytical methods for the determination of trichloroethylene and its major metabolites chloral hydrate, trichloroacetic acid and dichloroacetic acid. *Biomed. Chromatogr.* 19:617-639
- ³⁴ Don M. Gash, Kathryn Rutland, Naomi L. Hudson, Patrick G. Sullivan, Guoying Bing, Wayne A. Cass, Jignesh D. Pandya, Mei Liu, Dong-Yong Choi, Randy L. Hunter, Greg A. Gerhardt, Charlie D. Smith, John T. Slevin, T. Scott Prince, 2007. Trichloroethylene: Parkinsonism and Complex 1 Mitochondrial Neurotoxicity. *Annals of Neurology*
- ³⁵ Anagnostopoulos G., Sakorafas H., Grigoriadis K., Margantinis G., Kostopoulos P., Tsiakos S., Arvanitidis D., 2004. Hepatitis caused by occupational chronic exposure to trichloroethylene. *Acta gastro-enterologica belgica* 67, 4:355-357
- ³⁶ William A. Arnold, A. Lynn Roberts, 2000. Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 9:1794-1805.

- ³⁷ Burris, D.R., Campbell, T.J., Manoranjan, V.S., 1995. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron–water system. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2850-2855.
- ³⁸ Johnson, T.L., Scherer, M.M., Tratnyek, P.G., 1996. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2634-2640.
- ³⁹ Deng, B., Buris, D.R., Campbell, T.J., 1999. Reduction of vinyl chloride in metallic iron–water system. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2651-2656.
- ⁴⁰ Weerasooriya, R., Dharmasena, B., 2001. Pyrite-assisted degradation of trichloroethene. *Chemosphere* 42, 389-396
- ⁴¹ Wust, W.F., Köber, R., Schlicker, O., Dahmke, A., 1999. Combined zero and first-order kinetic model of the degradation of trichloroethene and cis-dichloroethene with commercial iron. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4304–4309.

6 Anexos

Anexo.1

- Decreto-Lei 390/99 de 30 de Setembro

- l) Acompanhar a aplicação do presente diploma e propor as medidas que se revelem adequadas ao seu aperfeiçoamento e desenvolvimento.

CAPÍTULO VII

Disposições finais

Artigo 22.º

Avaliação

No prazo de um ano após a entrada em vigor do presente diploma será feita a avaliação dos mecanismos no mesmo estabelecidos para operacionalização e promoção do trabalho voluntário, nomeadamente o desenvolvido pelos titulares dos órgãos sociais das organizações promotoras, tendo em vista a introdução das alterações que se mostrem necessárias.

Artigo 23.º

Entrada em vigor

O presente diploma entra em vigor um mês após a data da sua publicação.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 22 de Julho de 1999. — *Jaime José Matos da Gama — Guilherme d'Oliveira Martins — Francisco Ventura Ramos — Eduardo Luís Barreto Ferro Rodrigues — José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa.*

Promulgado em 17 de Setembro de 1999.

Publique-se.

O Presidente da República, JORGE SAMPAIO.

Referendado em 20 de Setembro de 1999.

O Primeiro-Ministro, *António Manuel de Oliveira Guterres.*

MINISTÉRIO DO AMBIENTE

Decreto-Lei n.º 390/99

de 30 de Setembro

Aquando da publicação da Portaria n.º 895/94, de 3 de Outubro, foi por lapso considerado que a transposição da Directiva n.º 86/280/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, relativa aos valores limite e aos objectivos de qualidade para a descarga de certas substâncias perigosas, e da Directiva n.º 88/347/CEE, de 16 de Junho, que altera o anexo II da Directiva n.º 86/280/CEE, haviam já sido transpostas para o direito interno através do Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março, entretanto revogado pelo Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

A respectiva transposição foi entretanto efectuada pelo Decreto-Lei n.º 56/99, de 26 de Fevereiro.

Por forma a uniformizar o respectivo regime jurídico e de modo a incluir na legislação nacional disposições que regulem de forma adequada a descarga no meio hídrico de certas substâncias perigosas — cuja toxicidade e elevado potencial de persistência e bioacumu-

lação exigem, numa perspectiva de protecção dos recursos e da saúde pública, um controlo estrito da sua emissão —, torna-se assim necessário alterar o Decreto-Lei n.º 56/99, de 26 de Fevereiro, transpondo também para o direito interno a Directiva n.º 90/415/CEE, de 27 de Julho, que altera o anexo II da Directiva n.º 86/280/CEE.

Foi ouvida a Associação Nacional de Municípios Portugueses.

Assim, nos termos da alínea a) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta, para valer como lei geral da República, o seguinte:

Artigo 1.º

Os artigos 1.º e 3.º do Decreto-Lei n.º 56/99, de 26 de Fevereiro, passam a ter a seguinte redacção:

«Artigo 1.º

1...1

1 — O presente diploma transpõe para o direito interno a Directiva n.º 86/280/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, a Directiva n.º 88/347/CEE, de 16 de Junho, e a Directiva n.º 90/415/CEE, de 27 de Julho, e tem por objectivo fixar os valores limite a considerar na fixação das normas de descarga de águas residuais na água e no solo, os objectivos de qualidade para certas substâncias ditas 'perigosas', os métodos de referência e o respectivo processo de controlo, com vista a eliminar ou reduzir a poluição que podem provocar nesses meios.

2 —

Artigo 3.º

1...1

1 —

- a)
- b)
- c)
- d)
- e)
- f)
- g)
- h)
- i)
- j)
- l) 1, 2-dicloroetano (DCE);
- m) Tricloroetileno (TRI);
- n) Percloroetileno (PER);
- o) Triclorobenzeno (TCB).

2 —

3 —

4 —

5 —

Artigo 2.º

Ao anexo II ao Decreto-Lei n.º 56/99, de 26 de Fevereiro, são aditados os capítulos VIII, IX, X e XI, publicados em anexo ao presente decreto-lei e dele fazendo parte integrante.

Artigo 3.º

É revogada a Portaria n.º 895/94, de 3 de Outubro.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 12 de Agosto de 1999. — *António Manuel de Oliveira Guterres* — *Joaquim Augusto Nunes de Pina Moura* — *Maria de Belém Roseira Martins Coelho Henriques de Pina* — *António Ricardo Rocha de Magalhães* — *José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa*.

Promulgado em 17 de Setembro de 1999.

Publique-se.

O Presidente da República, JORGE SAMPAIO.

Referendado em 20 de Setembro de 1999.

O Primeiro-Ministro, *António Manuel de Oliveira Guterres*.

VIII — Disposições específicas relativas ao 1, 2-dicloroetano (DCE) (1) n.º CAS — 107-06-2

A) Valores limite das normas de descarga

Tipo de instalações industriais (2) (3)	Valor médio	Valor limite (4)	
		Peso (g/l) (5)	Concentração (mg/l) (6)
a) Produção apenas de 1, 2-dicloroetano (sem transformação ou utilização no mesmo local)	Mês Dia	2,5 5	1,25 2,5
b) Produção de 1, 2-dicloroetano e transformação ou utilização no mesmo local, excepto para os fins definidos na alínea e) (7).	Mês Dia	5 10	2,5 5
c) Transformação de 1, 2-dicloroetano noutras substâncias que não sejam cloreto de vinilo (8)	Mês Dia	2,5 5	1 2
d) Utilização de DCE para o desengorduramento de metais [fora de uma instalação industrial abrangida pela alínea b)] (9).	Mês Dia	— —	0,1 0,2
e) Utilização de DCE na produção de permutadores de iões (10)	Mês Dia	— —	— —

(1) O artigo 8.º aplica-se, nomeadamente, à utilização de DCE como solvente fora do local de produção ou de transformação, quando as descargas anuais forem inferiores a 30 kg/ano.

(2) A capacidade de produção de DCE purificado tem em conta a reciclagem para a secção de purificação de DCE nessa instalação da fracção de DCE não submetida a um processo de *cracking* na unidade de produção de cloreto de vinilo (CV) associada à unidade de produção de DCE.

A capacidade de produção ou de transformação corresponde à capacidade licenciada, ou, caso não esteja definida, à quantidade anual mais elevada, produzida ou transformada durante os quatro anos imediatamente anteriores à concessão ou à revisão da licença. A capacidade licenciada pela direcção regional do ambiente (DRA) não deverá ser muito diferente da produção efectiva.

(3) Poderá ser criado um sistema de controlo simplificado se as descargas anuais não ultrapassarem 30 kg/ano.

(4) Tendo em conta a volatilidade do DCE e a fim de assegurar que as medidas de protecção das águas não acarretam um aumento de poluição, por esta substância, do solo ou do ar, no caso de ser utilizado um processo que recorra à agitação ao ar livre dos efluentes que contêm DCE, os valores limite deverão ser observados a montante das instalações correspondentes, assegurando o controlo do conjunto das águas susceptíveis de estarem poluídas.

(5) Os valores limite são estabelecidos em relação:

Nos sectores a) e b), à capacidade de produção de DCE purificado, expresso em toneladas;
No sector c), a capacidade de transformação de DCE, expresso em toneladas.

Todavia, no caso do sector b), se a capacidade de transformação e de utilização for superior à capacidade de produção, os valores limite aplicar-se-ão relativamente à capacidade global de transformação e utilização. Se existirem várias instalações industriais no mesmo local, os valores limite aplicar-se-ão ao conjunto dessas instalações.

(6) Sem prejuízo do n.º 2 do anexo I ao presente diploma, as concentrações limite são indicadas em relação aos seguintes volumes de referência:

Sector a): 2 m³/t de capacidade de produção de DCE purificado;
Sector b): 2,500 m³/t de capacidade de produção de DCE purificado;
Sector c): 2,500 m³/t de capacidade de transformação de DCE.

(7) Os valores limite têm em consideração todas as fontes difusas internas e ou a utilização de DCE como solvente dentro da instalação industrial de produção, sendo assim assegurada uma redução das descargas de DCE de mais de 99 %.

De qualquer forma, a combinação da melhor tecnologia disponível e a ausência de qualquer fonte difusa interna permite realizar uma redução superior a 99,9 %.

(8) As produções visadas são, nomeadamente, as de etileno diamina, etileno poliamina, 1, 1, 1-tricloroetano, tricloroetileno e percloroetileno.

(9) Estes valores limite só se aplicam às instalações industriais cujas descargas anuais excedam 30 kg/ano.

(10) Os valores limite para este sector serão fixados logo que o progresso técnico e científico o permita ou quando estejam disponíveis valores limite fixados a nível da União Europeia.

B) Objectivos de qualidade

Meio	Objectivos de qualidade	Unidade de medida
Águas interiores de superfície	10	µg/l
Águas de estuário		
Águas costeiras do litoral		
Águas marítimas territoriais		

C) Métodos de referência

1 — O método de medição de referência para a determinação da presença de 1, 2-dicloroetano nos efluentes e nas águas é a cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões após extração por solvente apropriado ou a cromatografia em fase gasosa após isolamento pelo processo *purge and trap* e retenção por meio de separador capilar arrefecido por criogenia. O limite de determinação é de 10 µg/l para os efluentes e de 1 µg/l para as águas.

2 — A exactidão e a precisão do método devem ser de $\pm 50\%$ para uma concentração que represente duas vezes o valor do limite de determinação.

3 — As DRA poderão estabelecer concentrações de DCE com base nas quantidades de AOX (compostos halogenados absorvíveis), EOX (compostos halogenados

extractáveis) ou VOX (compostos halogenados voláteis), desde que a Comissão considere, previamente, que esses métodos produzem resultados equivalentes e até à adopção da directiva geral sobre solventes.

As DRA estabelecerão, periodicamente, a relação de concentração entre o DCE e o parâmetro utilizado.

IX — Disposições específicas relativas ao tricloroetileno (TRI) (1) n.º CAS — 79-01-6

A) Valores limite das normas de descarga

Tipo de instalações industriais (2)	Valor médio	Valor limite (3)	
		Peso (g) (4)	Concentração (mg/l) (5)
a) Produção de tricloroetileno (TRI) e de percloroetileno (PER)	Mês Dia	2,5 5	0,5 1
b) Utilização de tricloroetileno (TRI) para desengorduramento de metais (6)	Mês Dia	— —	0,1 0,2

(1) O artigo 8.º aplica-se, nomeadamente, à utilização de TRI como solvente para a limpeza a seco, para a extração de gorduras ou de aromas e para o desengorduramento de metais, quando as descargas anuais forem inferiores a 30 kg/ano.

(2) Poderá ser criado um sistema de controlo simplificado se as descargas anuais não ultrapassarem 30 kg/ano.

(3) Tendo em conta a volatilidade do tricloroetileno e a fim de assegurar que as medidas de protecção das águas não acarretam um aumento de poluição, por esta substância, do solo ou do ar, no caso de ser utilizado um processo que recorra à agitação ao ar livre dos efluentes que contêm tricloroetileno, os valores limite deverão ser observados a montante das instalações correspondentes, assegurando o controlo do conjunto das águas susceptíveis de estarem poluídas.

(4) No caso do sector a), os valores limite de descarga de tricloroetileno são indicados em relação à capacidade de produção global de TRI+PER.

Para as instalações industriais existentes que utilizem a desidrocloreção do tetracloreto, a capacidade de produção é equivalente à capacidade de produção TRI+PER, sendo o rácio de produção TRI+PER considerado a um terço.

A capacidade de produção ou de transformação corresponde à capacidade licenciada, ou, caso não esteja definida, à quantidade anual mais elevada, produzida ou transformada durante os quatro anos imediatamente anteriores à concessão ou à revisão da licença. A capacidade licenciada pela DRA não deverá ser muito diferente da produção efectiva.

(5) Sem prejuízo do n.º 2 do anexo 1 ao presente diploma, as concentrações limite de TRI são indicadas em relação ao seguinte volume de referência: sector a): 5 m³/t de capacidade de produção de TRI+PER.

(6) Estes valores limite só se aplicam às instalações industriais cujas descargas anuais excedam 30 kg/ano.

B) Objectivos de qualidade

Meio	Objectivos de qualidade	Unidade de medida
Águas interiores de superfície	10	µg/l
Águas de estuário		
Águas costeiras do litoral		
Águas marítimas territoriais		

C) Métodos de referência

1 — O método de medição de referência para a determinação da presença de tricloroetileno (TRI) nos efluentes e nas águas é a cromatografia em fase gasosa com

deteção por captura de electrões após extração por solvente apropriado.

O limite de determinação de TRI é de 10 µg/l para os efluentes e de 0,1 µg/l para as águas.

2 — A exactidão e a precisão do método devem ser de $\pm 50\%$ para uma concentração que represente duas vezes o valor do limite de determinação.

3 — As DRA poderão estabelecer concentrações de TRI com base nas quantidades de AOX (compostos halogenados absorvíveis), EOX (compostos halogenados extractáveis) ou VOX (compostos halogenados voláteis), desde que a Comissão considere, previamente, que esses métodos produzem resultados equivalentes e até à adopção da directiva geral sobre solventes.

As DRA estabelecerão, periodicamente, a relação de concentração entre o TRI e o parâmetro utilizado.

X — Disposições específicas relativas ao percloroetileno (PER) (1) n.º CAS — 127-18-4

A) Valores limite das normas de descarga

Tipo de instalações industriais (2)	Valor médio	Valor limite (3)	
		Peso (g) (4)	Concentração (mg/l) (5)
a) Produção de tricloroetileno (TRI) e de percloroetileno (PER) (processos TRI+PER)	Mês Dia	2,5 5	0,5 1
b) Produção de tetracloreto de carbono e de percloroetileno (processos TETRA+PER)	Mês Dia	2,5 5	1,25 2,5

Tipo de instalações industriais (²)	Valor médio	Valor limite (³)	
		Peso (g/t) (⁴)	Concentração (mg/l) (⁴)
c) Utilização de PER para o desengorduramento de metais (⁶)	Mês Dia	— —	0,1 0,2
d) Produção de clorofluorcarbono (⁷)	Mês Dia	— —	— —

(¹) O artigo 8.º aplica-se, nomeadamente, à utilização de PER como solvente para a limpeza a seco, para a extração de gorduras ou de aromas e para o desengorduramento de metais, quando as descargas anuais forem inferiores a 30 kg/ano.

(²) Poderá ser criado um sistema de controlo simplificado se as descargas anuais não ultrapassarem 30 kg/ano.

(³) Tendo em conta a volatilidade do percloroetileno e a fim de assegurar que as medidas de protecção das águas não acarretam um aumento de poluição, por esta substância, do solo ou do ar, no caso de ser utilizado um processo que recorra à agitação ao ar livre dos efluentes que contêm percloroetileno, os valores limite deverão ser observados a montante das instalações correspondentes, assegurando o controlo do conjunto das águas susceptíveis de estarem poluídas.

(⁴) No caso dos sectores a) e b), os valores limite de descarga de PER são indicados, quer relativamente à capacidade de produção global de TRI+PER, quer relativamente à capacidade de produção global de TETRA+PER.

A capacidade de produção ou de transformação corresponde à capacidade licenciada, ou, caso não esteja definida, à quantidade anual mais elevada, produzida ou transformada durante os quatro anos imediatamente anteriores à concessão ou à revisão da licença. A capacidade licenciada pela DRA não deverá ser muito diferente da produção efectiva.

(⁵) Sem prejuízo do n.º 2 do anexo I ao presente diploma, as concentrações limite de PER são indicadas em relação aos seguintes volumes de referência:

Sector a): 5m³/t de capacidade de produção de TRI+PER;
Sector b): 2 m³/t de produção de TETRA+PER.

(⁶) Estes valores limite só se aplicam às instalações industriais cujas descargas anuais excedam 30 kg/ano.

(⁷) Os valores limite para este sector serão fixados logo que o progresso técnico e científico o permita ou quando estejam disponíveis valores limite fixados a nível da União Europeia.

B) Objectivos de qualidade

Meio	Objectivos de qualidade	Unidade de medida
Águas interiores de superfície	10	µg/l
Águas de estuário		
Águas costeiras do litoral		
Águas marítimas territoriais		

C) Métodos de referência

1 — O método de medição de referência para a determinação da presença de percloroetileno (PER) nos efluentes e nas águas é a cromatografia em fase gasosa

com detecção por captura de electrões após extração por solvente adequado.

O limite de determinação de PER é de 10 µg/l para os efluentes e de 0,1 µg/l para as águas.

2 — A exactidão e a precisão do método devem ser de ±50% para uma concentração que represente duas vezes o valor do limite de determinação.

3 — As DRA poderão estabelecer concentrações de PER com base nas quantidades de AOX (compostos halogenados absorvíveis), EOX (compostos halogenados extractáveis) ou VOX (compostos halogenados voláteis), desde que a Comissão considere, previamente, que esses métodos produzem resultados equivalentes e até à adopção da directiva geral sobre solventes.

As DRA estabelecerão, periodicamente, a relação de concentração entre o PER e o parâmetro utilizado.

XI — Disposições específicas relativas ao triclorobenzeno (TCB) (¹)

A) Valores limite das normas de descarga

Tipo de instalações industriais	Valor médio	Valor limite (²)	
		Peso (g/t) (³)	Concentração (mg/l) (³)
a) Produção de TCB por desidrocloração de HCH e ou transformação de TCB	Mês Dia	10 20	1 2
b) Utilização e ou transformação de clorobenzenos por cloração do benzeno	Mês Dia	0,5 1	0,05 0,1

(¹) O TCB pode apresentar-se sob a forma de um dos seus três isómeros:

1, 2, 3-TCB — CAS n.º 87-61-6;
1, 2, 4-TCB — CAS n.º 120-82-1 (n.º 118 da lista CEE);
1, 3, 5-TCB — CAS n.º 180-70-3.

O TCB técnico (n.º 117 da lista CEE) é uma mistura dos três isómeros, com preponderância de 1, 2, 4-TCB, podendo igualmente conter pequenas quantidades de di- e tetraclorobenzeno. No entanto, as disposições do presente diploma aplicam-se ao TCB total (soma dos três isómeros).

(²) O artigo 8.º aplica-se, nomeadamente, à utilização de TCB como solvente ou suporte de corantes na indústria têxtil ou como componente dos óleos utilizados em transformadores enquanto não existir legislação comunitária específica a este respeito.

(³) Os valores limite de descarga de TCB (soma dos três isómeros) são indicados:

Sector a): em relação à capacidade global de produção de TCB;
Sector b): em relação à capacidade global de produção ou de transformação de monoclorobenzenos e diclorobenzenos.

A capacidade de produção ou de transformação corresponde à capacidade licenciada, ou, caso não esteja definida, à quantidade anual mais elevada, produzida ou transformada durante os quatro anos imediatamente anteriores à concessão ou à revisão da licença. A capacidade licenciada pela DRA não deverá ser muito diferente da produção efectiva.

(⁴) Sem prejuízo do n.º 2 do anexo I ao presente diploma, as concentrações limite são indicadas em relação aos seguintes volumes de referência:

Sector a): 10 m³/t de TCB produzido ou transformado;
Sector b): 10 m³/t de monoclorobenzeno e diclorobenzeno produzidos ou transformados.

B) Objectivos de qualidade ⁽¹⁾

Meio	Objectivos de qualidade	Unidade de medida
Águas interiores de superfície	0,4	µg/l
Águas de estuário		
Águas costeiras do litoral		
Águas marítimas territoriais		

⁽¹⁾ Não deve haver, com o tempo, qualquer aumento significativo, directo ou indirecto, na poluição resultante de descargas de *HCB* que afectem a sua concentração em sedimentos, moluscos, crustáceos e peixes.

C) Métodos de referência

1 — O método de medição de referência para a determinação da presença de triclorobenzeno (*TCB*) nos efluentes e nas águas é a cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões após extracção por solvente adequado. O limite de determinação para cada isómero separadamente é de 1 µg/l para os efluentes e de 10 µg/l para as águas.

2 — O método de referência para a determinação do *TCB* nos sedimentos e nos organismos é a cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões após preparação adequada da amostra. O limite de determinação para cada isómero separadamente é de 1 µg/l de matéria seca.

3 — A exactidão e a precisão do método devem ser de ±50% para uma concentração que represente duas vezes o valor do limite de determinação.

4 — As DRA poderão estabelecer concentrações de *TCB* com base nas quantidades de AOX (compostos halogenados absorvíveis) ou EOX (compostos halogenados extractáveis) desde que a Comissão considere, previamente, que esses métodos produzem resultados equivalentes e até à adopção da directiva geral sobre solventes.

As DRA estabelecerão, periodicamente, a relação de concentração entre o *TCB* e o parâmetro utilizado.

MINISTÉRIO DA CULTURA

Decreto-Lei n.º 391/99

de 30 de Setembro

Propôs-se o Governo, como consta do seu Programa, rever o modelo organizacional do Centro Cultural de Belém (CCB), por forma a permitir maior flexibilidade de gestão, uma mais clara assunção das responsabilidades por parte do Estado, a captação de apoios mecenáticos e a geração de receitas próprias e, por outro lado, reforçar a definição do CCB como espaço privilegiado de articulação entre as grandes instituições estatais de produção artística e entre estas e os promotores culturais privados.

Ao longo dos três últimos anos e meio foi possível desenhar e implementar um inovador projecto cultural para o CCB: definiram-se novas orientações, expandiram-se as actividades, prosseguiu-se uma programação diversificada e dirigida a todos os públicos. A recente abertura do Museu do Design é um exemplo, dos de maior significado, da consolidação da nova orientação seguida. Como se propunha o Governo, o projecto cul-

tural do CCB tem-se concretizado graças à conjugação e articulação de esforços de instituições culturais públicas, de artistas, criadores, produtores e promotores privados. E tem recebido grande acolhimento do público que aflui ao Centro para participar das numerosas iniciativas que nele se têm desenvolvido. Hoje em dia o CCB é uma inquestionável referência na vida cultural do País, estabeleceu relações estreitas com numerosas entidades nacionais e estrangeiras e goza de um forte prestígio internacional.

Eslarecido o modelo cultural, torna-se agora necessário redefinir o modelo organizacional que melhor o sirva. O Estado não pode deixar de assumir as suas responsabilidades face a um equipamento que, construído com dinheiros públicos, é, em grande parte, e não pode deixar de sê-lo, sustentado por dinheiros públicos.

Apesar de o CCB gerar receitas próprias que cobrem cerca de metade das suas despesas, o projecto cultural que desenvolve, de manifesto interesse público, não é viável sem um comprometimento regular e efectivo do Estado. O modelo previsto pelo anterior governo, que se fundava na aliança entre Estado e empresas — que teriam uma participação muito significativa quer no financiamento das actividades do CCB, quer na sua gestão —, desde muito cedo demonstrou estar assente numa ficção que nada tinha a ver com a realidade. A captação de apoios mecenáticos privados tem-se revelado, aliás — o que se compreende bem —, ser mais profícua quando orientada para projectos concretos do CCB do que quando dirigida ao seu apoio institucional.

Analysaram-se e ponderaram-se vários modelos organizacionais e concluiu-se que, na fase de consolidação em que se encontra o CCB, o que garante a indispensável flexibilidade de gestão de um equipamento complexo e com uma actividade intensa e muito diversificada — seja no domínio cultural, seja no das actividades que geram importantes fontes de receita — é o que assume uma profunda reforma do modelo vigente. O CCB dispõe de um património que lhe permite gerar receitas muito significativas, mas para a prossecução do interesse público cultural que lhe está confiado carece de um apoio sustentado do Estado, que, pelo seu lado, deve dispor de meios de intervenção na gestão do Centro.

Pelo presente diploma alteram-se algumas normas do Decreto-Lei n.º 361/91, de 3 de Outubro, que criou a Fundação das Descobertas, e modificam-se os estatutos dessa Fundação. Algumas alterações são meras actualizações face à nova conjuntura da ordem jurídica, mas as de maior significado reflectem o empenho e a responsabilidade do Estado na vida do CCB.

A alteração do nome de Fundação das Descobertas para Fundação Centro Cultural de Belém visa eliminar um factor de perturbação na identificação do Centro, ajustando a designação ao nome por que é conhecido nacional e internacionalmente, bem como clarificar que o CCB não tem, nem nunca teve, apesar das intenções do anterior governo, que nunca foram concretizadas, nenhum papel particular a desempenhar na valorização das descobertas quinhentistas.

Nos estatutos agora modificados, para além de ajustamentos de pormenor, ampliaram-se os fins e as actividades do CCB, modificou-se o elenco e as competências dos seus órgãos sociais, nomeadamente suprimindo-se o conselho de mecenas que não correspondia a nenhuma co-responsabilização das empresas funda-

Anexo.2

- Ficha de Segurança – Tricloroetileno

1. Identificação do produto e da empresa

Identificação da substância/preparação

Referência do produto: FM 114995

Nome do produto: **Tricloroetileno**

Data da revisão: 12/11/07

Identificação da sociedade/empresa

Empresa: F. MAIA Ind. e Com. Ltda. * Rua Pedro Rodrigues, 19 * 06715 - 770 * Cotia - SP * Brasil
Tel.: +55 11 4615 4600 * Email: laboratorio@fmaia.com.br

2. Composição e informação sobre os ingredientes

Este produto químico é uma substância pura.

Natureza química: Solvente orgânico

Nome químico: Tricloroetileno

Sinônimos: -----

No. - CAS: 79 - 01 - 6

Massa molar: 131,79 g/mol

Formula molecular (Hill): C₂HCl₃

Formula molecular: Cl₂CCHCl

3. Identificação de perigos

Pode causar câncer. Irritante para os olhos e pele. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores. Possibilidade de efeitos irreversíveis. Reservado aos utilizadores profissionais. Atenção - Evitar a exposição - obter instruções específicas antes da utilização.

4. Medidas de primeiros socorros

Após a inalação:

Exposição ao ar fresco. Manter livres as vias respiratórias. Chamar um médico.

Após contato com a pele:

Lavar abundantemente com água. Tirar a roupa contaminada.

Após contato com os olhos:

Enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta (durante pelo menos 10 minutos). Consultar imediatamente um oftalmologista.

Após ingestão:

Atenção em caso de vômito. Perigo de aspiração! Manter livres as vias respiratórias. Chamar imediatamente um médico. Em caso de vômito espontâneo: perigo de aspiração! Pode ocorrer falência pulmonar. Chamar um médico.

- *Laxante:*
Sulfato de sódio (1 colher de sopa / 1/4 litro de água).
Carvão ativado (20 - 40 g, numa suspensão a 10%). Chamar imediatamente um médico.

5. Medidas de combate a incêndio

Meios adequados de extinção:

Adaptar ao meio ambiente.

Riscos especiais:

Difícilmente combustível. Possibilidade de formação de fumos perigosos em case de incêndio nas zonas próximas. Em caso de

incêndio pode formar-se cloreto de hidrogênio.

Equipamento especial de proteção para o combate ao incêndio:

Permanência na área de perigo só com roupa de proteção apropriada e com uma máscara de oxigênio independente do ar ambiente

Outras informações:

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

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamentos

Medidas de proteção para as pessoas:

Evitar o contato com a substância. Não inalar os vapores/aerossóis. Garantir a ventilação com ar fresco em recintos fechados.

Método de limpeza / absorção:

Absorver com um agente higroscópico. Proceder à eliminação de resíduos. Limpeza posterior.

Medidas de proteção do meio ambiente:

Não deixar escapar para a canalização de águas residuais.

7. Manuseio e armazenamento

Manuseio:

Indicações para o manuseio seguro:

Trabalhar com exaustor. Não inalar a substância. Evitar a formação de vapores/aerossóis.

Armazenamento:

Hermeticamente fechado. Em local seco e bem ventilado. Só acessível a pessoas autorizadas

Temperatura de armazenamento:

Sem limitação.

8. Controle de exposição e proteção individual

Equipamento de proteção individual:

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

Proteção respiratória:

Necessário em caso de formação de vapores/aerossóis. Utilizar máscara e Filtro A.

Proteção dos olhos:

Necessário utilizar óculos de segurança.

Proteção das mãos:

Necessário utilizar luvas de viton ou nitrilo.

Higiene industrial:

Mudar imediatamente a roupa contaminada. Recomenda-se a profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e o rosto. Nunca comer ou beber no local de trabalho. Trabalhar com exaustor, não inalar a substância.

9. Propriedades físico-químicas

Forma	líquido
Cor	incolor
Odor	característico
Valor de pH	não disponível

Viscosidade dinâmico	(20°C)	0,550	mPa*s
Temperatura de fusão		-86	°C
Temperatura de ebulição		87	°C
Temperatura de ignição		410	°C
Ponto de inflamação		Não disponível	
Limites de explosão	Inferior	7,9	Vol %
	Superior	100	Vol %
Pressão de vapor	(20°C)	77	hPa
Densidade	(20°C)	1,46	g/cm ³
Densidade relativa de vapor		4,53	
Solubilidade em	Água	(20°C)	~1
Decomposição térmica		> 110	°C
log Pow		2,29	(experimental)

10. Estabilidade e reatividade

Condições a serem evitadas:

Aquecimento forte.

Substâncias a serem evitadas:

Metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais em forma de pó, hidróxidos alcalinos, amidas alcalinas, compostos de hidrogênio de semi-metais, ácido perclórico, oxigênio / hidróxidos alcalinos, óxido nítrico, metais ligeiros, cloreto de alumínio, oxidantes fortes.

Produtos de decomposição perigosa:

Em caso de incêndio vide o item 5.

Outras informações:

Sensível à ação do calor, decomposição.

- *Materiais inapropriados:*
Diversos materiais plásticos.

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

11. Informações toxicológicas

Toxicidade aguda:

LD ₀ (oral, humano):	7000 mg/kg.
LCL ₀ (inalação, rato):	8000 ppm (V) /4 h.
LD ₅₀ (oral, rato):	4920 mg/kg.
LD ₅₀ (cutânea, coelho)	> 29000 mg/kg

Sintomas específicos em estudos com animais:

Teste de irritação da pele (coelho):	Irritações severas
Teste de irritação dos olhos (coelho):	Irritações

Toxicidade subaguda a crônica:

Em experiências realizadas com animais em condições similares às condições de trabalho a substância mostrou-se cancerígena. Há a possibilidade de uma ação mutagênica em seres humanos. As suspeitas baseiam-se no danos comprovados a nível do material genético dos células somáticas em seres humanos ou animais, exigindo ainda uma clarificação definitiva.

Mutagenicidade bacteriana: Ames test: negativo

Outras informações toxicológicas

- *Após a inalação de vapores:*
Irritação das mucosas, tosse, dificuldade em respirar e sonolência.
Possível consequência é edema pulmonar (Período de latência até ao início da ação.).
- *Após o contato com pele:*
Irritação. Efeito desengordurante da pele, possivelmente seguido de inflamação secundária. Risco de reabsorção cutânea.
- *Após contato com olhos:*
Irritação.
- *Após ingestão:*

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

- *Após absorção:*
Cefaléias, vertigens, disritmia cardíaca, náuseas, agitação, espasmos, embriagado, narcose. A absorção pode causar lesões no fígado e rins.
- *Após longa exposição ao produto:*
Efeito tóxico em sistema nervoso central.

Informação adicional:

Não se podem excluir outras propriedades perigosas. O produto deve ser manipulado com as precauções habituais dos produtos químicos.

12. Informações ecológicas

Degradação biológica:

Biodegradação: 19% / 28 d (teste em frasco fechado)

Não facilmente biodegradável

Comportamento no meio ambiente:

Distribuição: log Pow: 2,29 (experimental)

Não se prevê um apreciável potencial de bio-acumulação (log Pow 1-3)

Efeitos ecotóxicos:

- *Efeitos biológicos:*
Efeito prejudicial nos organismos aquáticos. Pode causar efeitos negativos a longo prazo no ambiente aquático.
- *Toxicidade em Peixes:*
P.promelas LC₅₀: 41 mg/l /96 h
- *Toxicidade em Daphnia:*
Daphnia magna CE₅₀: 18 mg/l /48 h
- *Toxicidade em algas:*
Selenastrum capricornutum IC₅₀: 175 mg/l / 96 h
- *Toxicidade em bactérias:*
Photobacterium phosphoreum CE₅₀: 975 mg/l /5 min..

Dados ecológicos adicionais:

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

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Produto:

No Brasil não existe norma federal sobre a eliminação de produtos químicos ou de substâncias residuais. Produtos químicos que dêem origem a substâncias residuais são geralmente considerados como resíduos especiais. A eliminação segue regulamentação estadual quando e onde aplicável. Sugerimos que se entre em contato com a entidade competente (repartição do Estado ou empresa especializada no tratamento de resíduos), que poderá dar informações sobre as medidas de eliminação.

Embalagem:

Eliminação de acordo com as normas legais. As embalagens contaminadas devem ser tratadas da mesma maneira que a substância correspondente. Caso não existam quaisquer normas legais neste sentido, as embalagens não-contaminadas podem ser tratadas como lixo Doméstico normal ou podem ser submetidas a um processo de reciclagem.

14. Informações sobre transporte

No. ONU 1710

- Transporte rodoviário DNER
- Nome TRICLORÓETILENO
- Classe de Risco 6.1

No. de Risco	60
Grupo de embalagem	III
• Transporte por via marítima	IMDG, GGVSee
Nome	TRICHLOROETHYLENE
Classificação	6.1/UN 1710/PG III
Ems	6.1 - 0
MFAG	340
• Transporte por via aérea	ICAO, IATA
Nome	TRICHLOROETHYLENE
Classificação	6.1/UN 1710/PG III

As informações relativas ao transporte por via marítima e aérea mencionam-se de acordo com a regulamentação internacional e no formato aplicável no Brasil. Não estão consideradas possíveis diferenças a nível nacional

15. Regulamentações

Etiquetas de acordo com as Diretivas da ONU:

- *Etiquetagem regulamentar obrigatória das substâncias perigosas:*

Símbolo: T Tóxico

Frases R: 45 - 36/38 - 52/53 - 67 - 68 Pode causar câncer. Irritante para os olhos e pele. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores. Possibilidade de efeitos irreversíveis.

Frases S: 53 - 45 - 61 Evitar a exposição - obter instruções específicas antes da utilização. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo). Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança.

NOTA: As informações regulamentares indicadas nesta seção referem-se unicamente as principais prescrições especificamente aplicáveis ao produto objeto da FDS (Sistema completo de transporte de dados com garantia de entrega). Chama-se a atenção do usuário sobre a possível existência de outras disposições que complementem estas prescrições. Recomenda-se considerar qualquer tipo de medidas ou disposições, internacionais, nacionais, ou locais de possível aplicação.

16. Outras informações

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

Anexo.3

- Dados experimentais – Ajuste cinético

Modelo Cinético:

$$C_{TCE} = C_{TCE0} \frac{1}{[1 + (n - 1) C_{TCE0}^{n-1} k t]^{1/n-1}}$$

- **Ensaio A:**

tempo (h)	Dados experimentais (mgL ⁻¹)	Modelo cinético (mgL ⁻¹)	Quadrado dos resíduos
0	169,4	148,5	
15	134,8	143,7	
37	132,7	136,9	
44	131,0	134,7	
56	120,9	131,1	
91	113,7	120,7	
163	105,8	100,5	
182	96,6	95,4	
206	95,2	89,2	
228	92,2	83,7	
332	50,5	59,6	
380	62,7	49,8	
426	29,8	41,1	
500	23,1	28,7	
564	23,8	19,5	
716	6,1	4,4	

Ajuste cinético - Parâmetros	
<i>n</i>	0,4712
<i>k</i> (Lm ⁻² h ⁻¹)	3,20E-02
<i>R</i> ²	0,9692

• **Ensaio B:**

tempo (h)	Dados experimentais (mgL ⁻¹)	Modelo cinético (mgL ⁻¹)	Quadrado dos resíduos
0	264,3	256,7	56,93
15	229,2	248,6	375,74
37	242,8	236,8	35,81
44	225,5	233,2	58,38
56	217,1	226,9	97,15
91	201,2	209,3	66,10
163	205,1	175,4	882,42
182	174,3	167,0	53,86
206	189,4	156,7	1074,24
228	156,7	147,5	84,83
332	67,2	108,1	1670,12
380	97,9	92,0	34,23
426	52,9	77,9	627,98
500	48,7	57,8	82,62
564	49,2	43,0	39,46
716	37,2	16,8	415,26

Ajuste cinético - Parâmetros	
n	0,6577
$k (Lm^{-2}h^{-1})$	1,52E-02
R^2	0,9786

• **Ensaio C:**

tempo (h)	Dados experimentais (mgL ⁻¹)	Modelo cinético (mgL ⁻¹)	Quadrado dos resíduos
0	192,8	206,8	
15	202,5	181,2	
127	89,9	93,1	
175	62,7	76,8	
221	64,0	65,6	
295	52,6	53,1	
359	50,9	45,5	
511	43,5	33,9	

Ajuste cinético - Parâmetros	
<i>n</i>	1,7463
<i>k</i> (Lm ⁻² h ⁻¹)	1,58E-04
<i>R</i> ²	0,9712

• **Ensaio D:**

tempo (h)	Dados experimentais (mgL ⁻¹)	Modelo cinético (mgL ⁻¹)	Quadrado dos resíduos
0	297,4	313,2	
15	298,2	272,3	
127	150,3	149,2	
175	97,9	127,8	
221	108,8	113,1	
359	100,0	85,8	
511	81,1	69,3	

Ajuste cinético - Parâmetros	
<i>n</i>	2,4155
<i>k</i> (Lm ⁻² h ⁻¹)	3,03E-06
<i>R</i> ²	0,9599