



# **Oxidação em Água Supercrítica Aplicada à Destruição de Poluentes Organoclorados**



 **Meio Ambiente**  
Ministério do Meio Ambiente



**UnB**

**Prof. Vinícius Ricardo de Souza**

Doutorando em Ciências e Tecnologias em Saúde

Universidade de Brasília – Faculdade de Ceilândia



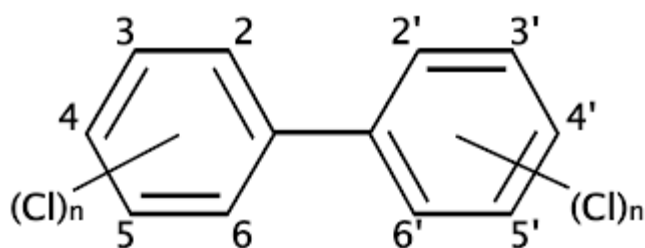
# Problema: Óleo Contaminado com PCBs



<http://diariocatarinense.clicrbs.com.br/>

Inventário sobre PCBs (ANEEL, 2014):

- 3,3 milhões de litros de óleo de transformador a serem descartados;
- Cerca de 8,1 milhões de equipamentos contém algum nível de PCBs;
- Transformadores e depósitos de PCBs espalhados pelo país;
- Infraestrutura atual impede o cumprimento da Res. Conama nos prazos exigidos.



Bifelinos Policlorados -  
PCBs



<http://www.ecodebate.com.br/>



# Resolução Conama PCB e 316/2002

---

Art. 10. Para fins de elaboração do Inventário de PCB....

IV - **Classe 4** - .... fluidos contendo PCB até 50 mg/kg (ppm) de PCB.

Parágrafo único. Os .... fluidos classificados como **Classe 4** não poderão ser destinados como isentos de PCB...

Art. 26. Para fins de destinação .... equipamentos classificados como **Classe 1** (> 500 ppm)...

III - ... **tratamento térmico** que apresente “Eficiência de Destruição e Remoção (EDR)” mínima de **99,9999%**...

## **RESOLUÇÃO CONAMA nº 316 de 2002**

III - **Tratamento Térmico**: para os fins desta regulamentação é todo e qualquer processo cuja operação seja realizada acima da temperatura mínima de **oitocentos graus Celsius**.



# Passivo Ambiental de PCBs no Brasil

## Impacto econômico

(Copel, 2014)

Inventário:

R\$ 0,2 bilhão;

Gerenciamento:

R\$ 3,4 bilhões

Destinação > 50 ppm:

R\$ 5 bilhões;

Destinação entre 2 e 50 ppm:

R\$16,9 bilhões.

**Total: R\$ 25,5 bilhões**



(Copel, 2014)

# Tecnologia alternativa para tratar PCBs < 50 ppm

## Oxidação em Água Supercrítica (OASc)

- Tecnologia alternativa para tratamento de POPs que não podem ser tratados de maneira eficaz em termos de custos por tecnologias convencionais. (Qi e outros, 2014);
- OASc é menos dispendiosa do que a incineração para resíduos aquosos contendo 1 a 20% em massa (Thomason e Modell, 1984);
- Tecnologia utilizada para tratar 95% de todo o óleo contaminado com PCBs na Coreia do Sul devido à baixa concentração de PCBs (< 50 ppm) (Kim e outros, 2011).
- OASc trata todas as formas de resíduos orgânicos. É especialmente eficaz no tratamento de resíduos industriais perigosos, tais como óleos, resíduos de pesticidas e POPs (Innoveox.com)



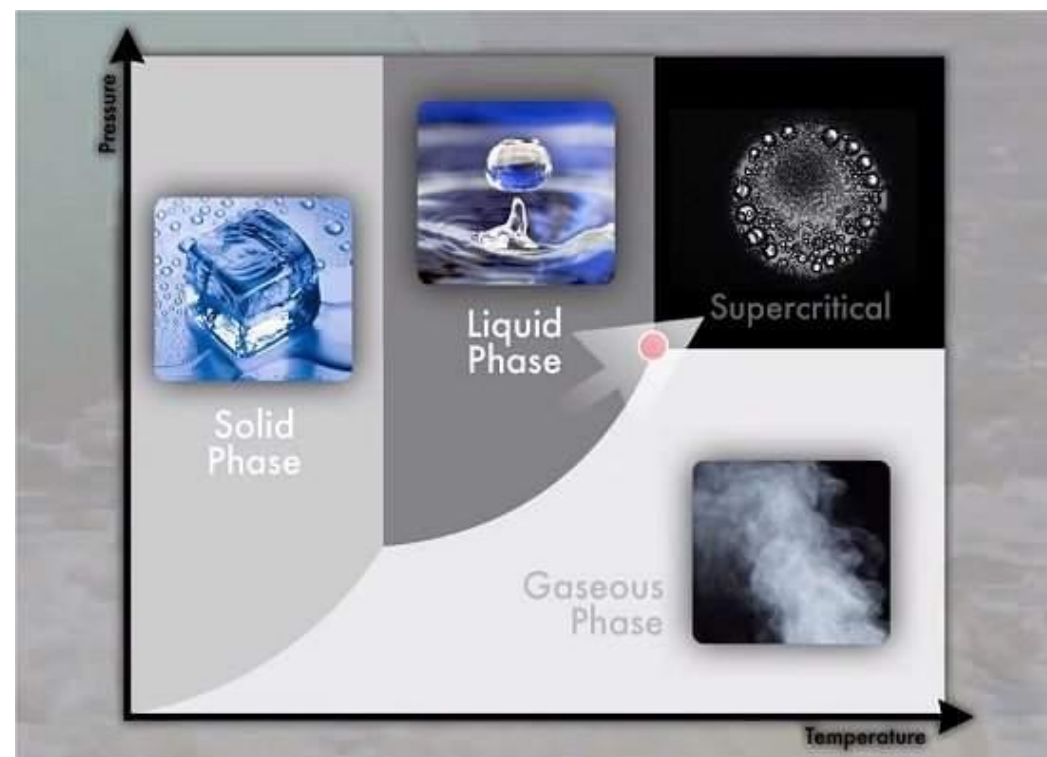


# Oxidação em Água Supercrítica (OASc)?

- Tecnologia nova (1980...);
- Meio de reação: água supercrítica;
- Oxidante:  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_2$ .

## Meio de Reação Ideal:

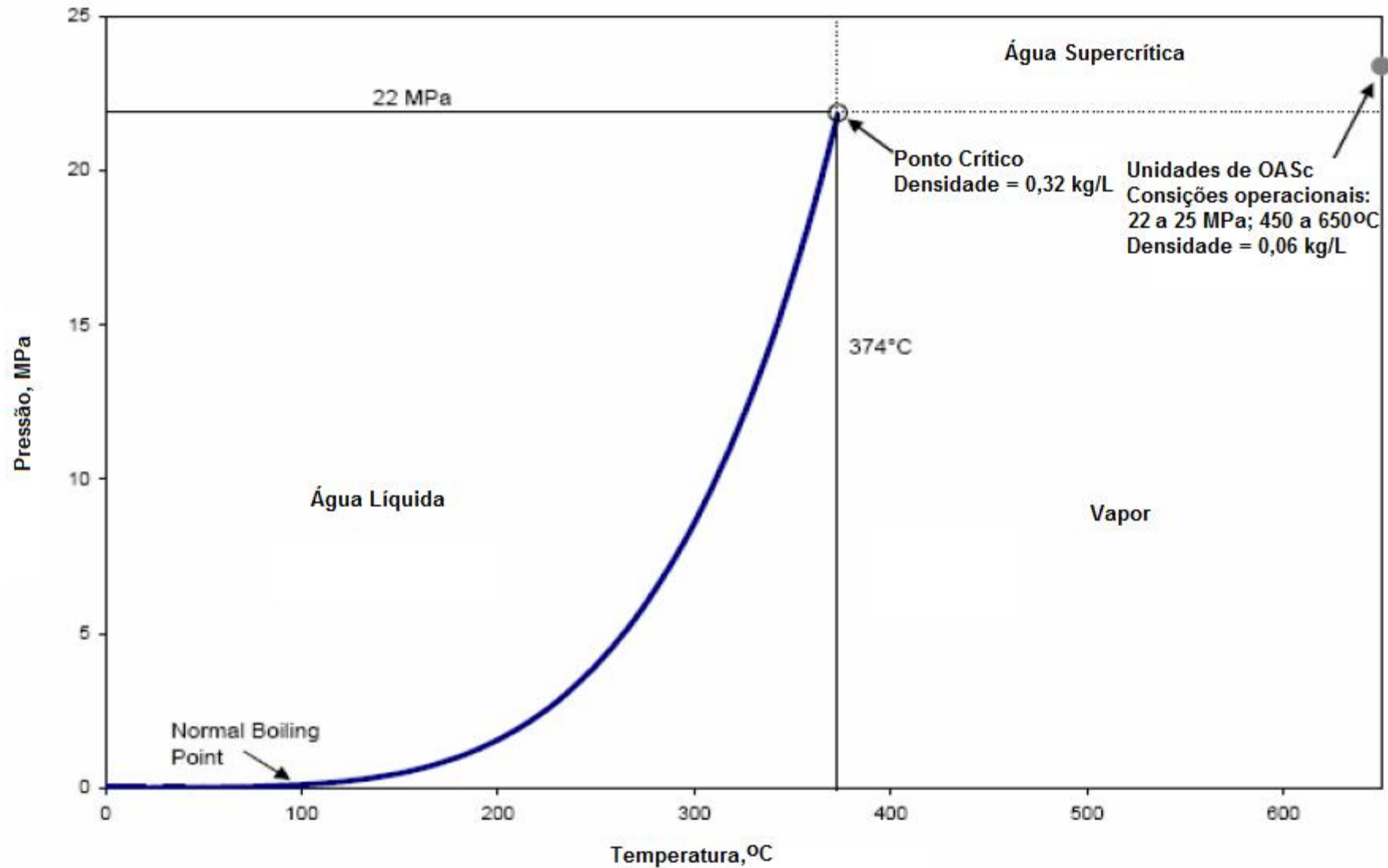
- Água supercrítica é apolar;
- Solvente ambientalmente correto;
- Dissolução máxima de oxigênio e hidrocarbonetos;
- Fase única: sem limitação de transferência de massa.



<http://science.nasa.gov/>



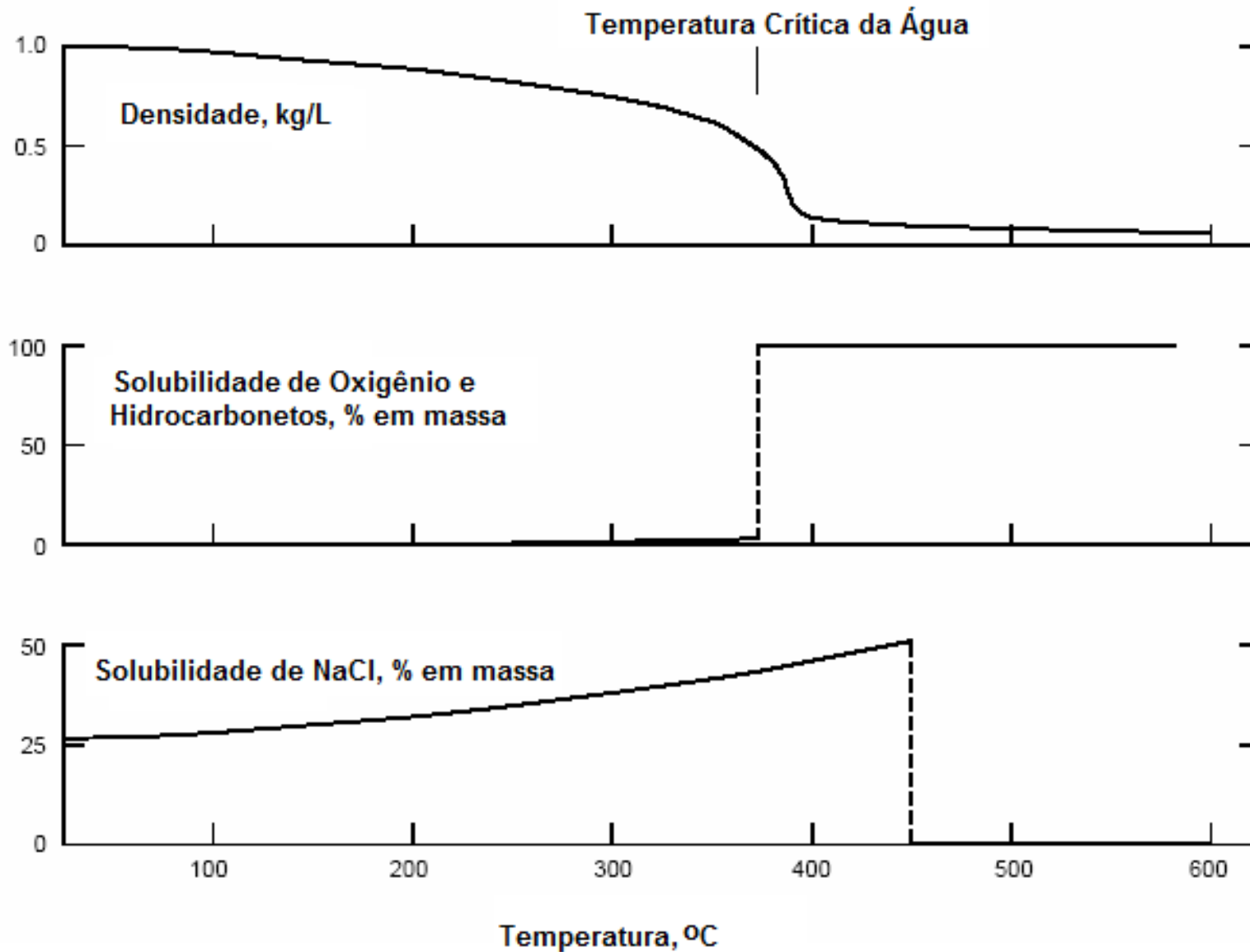
# O que é Água Supercrítica?



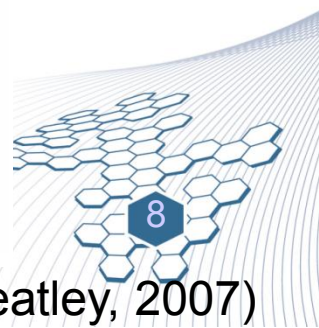
Downey e Wheatley, 2007



# Propriedades da Água Supercrítica



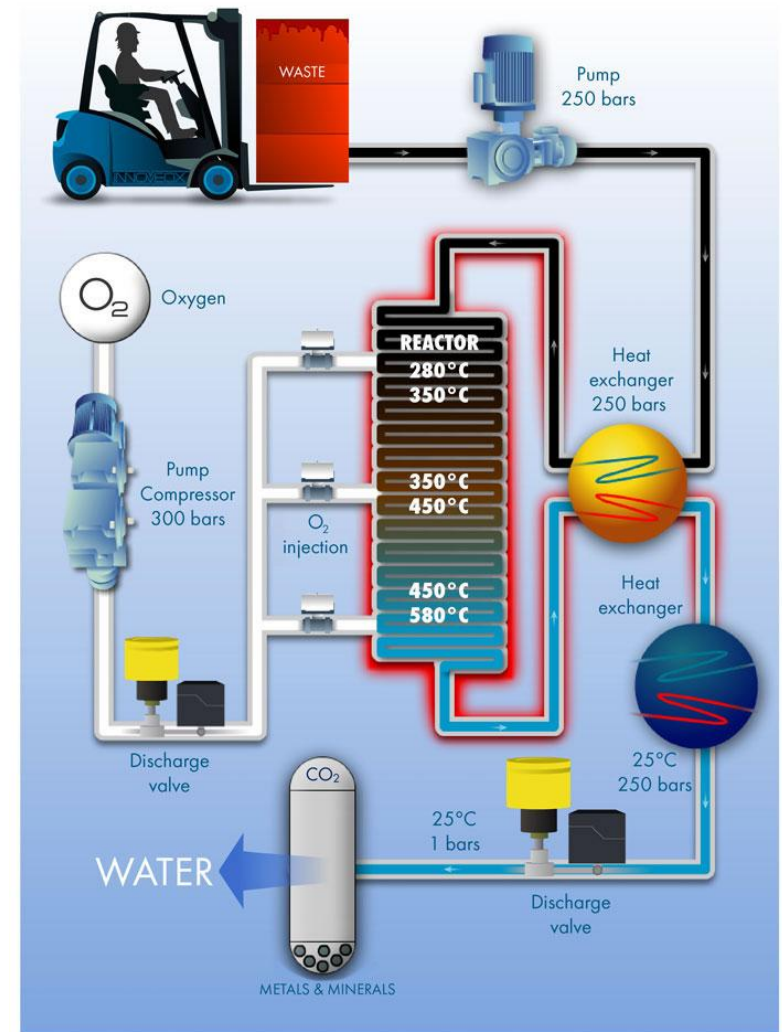
(Downey e Wheatley, 2007)





# Quais as vantagens da OASc?

- Processo rápido (segundos);
- **Destruição completa (> 99,99%);**
- PCBs são mineralizados a:  
vapor, CO<sub>2</sub> e HCl;
- Ausência de dioxinas e furanos;
- Processo pode ser autossustentável;
- Temperatura de destruição (450-650 °C);
- Tecnologia versátil para outros resíduos:  
**POPs**, doméstico, laboratorial e industrial.



Innoveox.com



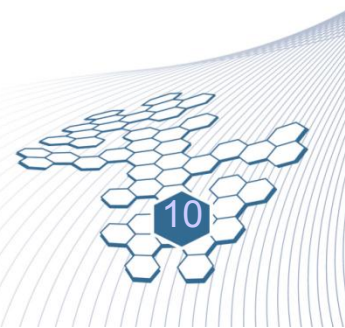
# Quais as desvantagens da OASc?

---

- Grande consumo de energia durante o processo;
- Heteroátomos, tais como cloro, flúor e enxofre, são convertidos em ácidos inorgânicos ou sais, se cátions, tais como sódio ou potássio estão presentes.
- Ligas metálicas especiais para reatores e trocadores de calor devido à corrosão e deposição de sais;
- Mão de obra qualificada;
- Tecnologia em desenvolvimento.



<http://science.nasa.gov/>



# Quais as soluções para estes problemas?

---

A **corrosão** é normalmente solucionada pela aplicação de materiais de revestimento internamente ao reator e trocadores de calor;

A **deposição de sal** tem sido abordada com sucesso por meio de uma variedade de métodos, incluindo a **utilização de raspadores de sal no interior de reatores** nos EUA e no Japão;

Utilizam-se também **aditivos na alimentação de organoclorados**;

A General Atomics usou aditivos na alimentação para processar continuamente resíduos orgânicos contendo até 20% em massa.



## Quais são os Subprodutos da OASc?

Ao contrário de incineração, a OASc não produz  $\text{NO}_x$  ou  $\text{SO}_x$  como subprodutos gasosos devido à baixa temperatura de oxidação;

Também são ausentes  $\text{NO}^{2-}$ ,  $\text{NO}^{3-}$  (ambos são consumidos)

$\text{SO}_4^{2-}$  permanece como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (se cátions não estão presentes) ou sal (se há cátions presentes) após as reações de oxidação.

Portanto, não há necessidade de tratar os efluentes gasosos e líquidos, que são produzidos pela OASc;

Esta é uma das principais razões que resultou em boa aceitação da OASc em vários países.



Unidade OASc da General Atomics



## **Principais Poluentes Organoclorados Tratados pela OASc**

(Vijgen e McDowall, 2008)

### **Pesticidas:**

Aldrina, clordano, DDT, dieldrina, endrina, heptacloro, mirex e toxafeno;

### **Químicos Industriais:**

PCBs e hexaclorobenzeno;

### **Subprodutos industriais:**

Misturas de dioxinas e furanos policlorados.





# Plantas Comerciais de OASc no Mundo

---

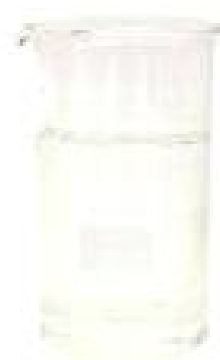
## Atualmente em Operação (Marrone e outros, 2004):

EUA	Desde 1992 foram construídas mais de 20 plantas para o Governo dos EUA. A partir de 2007 um conjunto de 3 unidades do exército está dedicado à destruição de agentes de guerra química com capacidade de 12.000 T/ano (General Atomics)
Irlanda	1 unidade comercial processa esgoto doméstico e industrial
Coréia	1 unidade processa DNT e PCBs com uma capacidade de 1.800 kg/h.
França	1 unidade processa esgotos industriais a uma taxa de 100 kg/h. Destruição de PCB também foi testada com sucesso.
Japão	1 unidade trata resíduos de Laboratório (Univ. Tóquio); 1 unidade da Mitsubishi trata PCBs a 2 ton./dia.

# Reações em Água Supercrítica

Resíduo	Reagentes	AS c	Produtos
Celulose	$C_6H_{10}O_5 + 6O_2$	→	$6CO_2 + 5H_2O$
Metano	$CH_4 + 2O_2$	→	$CO_2 + 2H_2O$
Benzeno	$2C_6H_6 + 15O_2$	→	$12CO_2 + 6H_2O$
Dioxina (PCDD)	$Cl_2-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11O_2$	→	$12CO_2 + 4HCl$
Clorofórmio	$2CHCl_3 + O_2 + 2H_2O$	→	$2CO_2 + 6HCl$
TNT	$4[CH_3-C_6H_2-(NO_2)_3] + 21O_2$	→	$28CO_2 + 10H_2O + 6N_2$
Cloreto de Ferro	$4FeCl_2 + O_2 + 4H_2O$	→	$2Fe_2O_3 + 8HCl$
Armas Químicas	$Cl-C_2H_4-S-C_2H_4-Cl + 7O_2$	→	$4CO_2 + 2H_2O + 2HCl + H_2SO_4$

# Oxidação de Compostos Tóxicos em ASc



<http://www.scfi.eu/>



### **Subprodutos tóxicos:**

Nenhum para POPs normais.

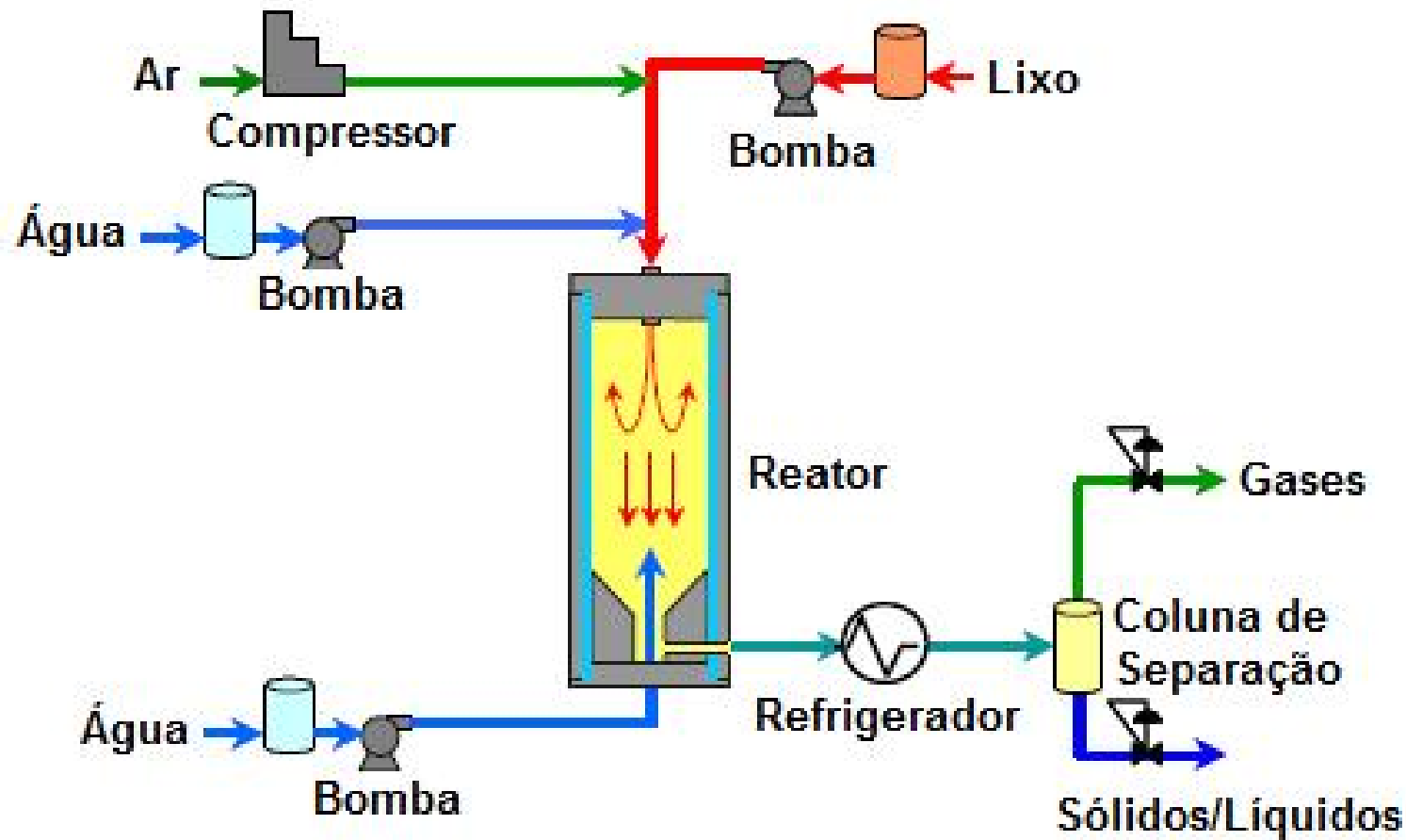
Se estiver presente Cr (VI) no efluente líquido, devido à ligas de aço inox, uma membrana de troca iônica pode ser utilizada para remoção.

### **Capacidade para tratar todos os POPs:**

Comprovada em estudos-piloto na General Atomics (EUA) e em outros países.



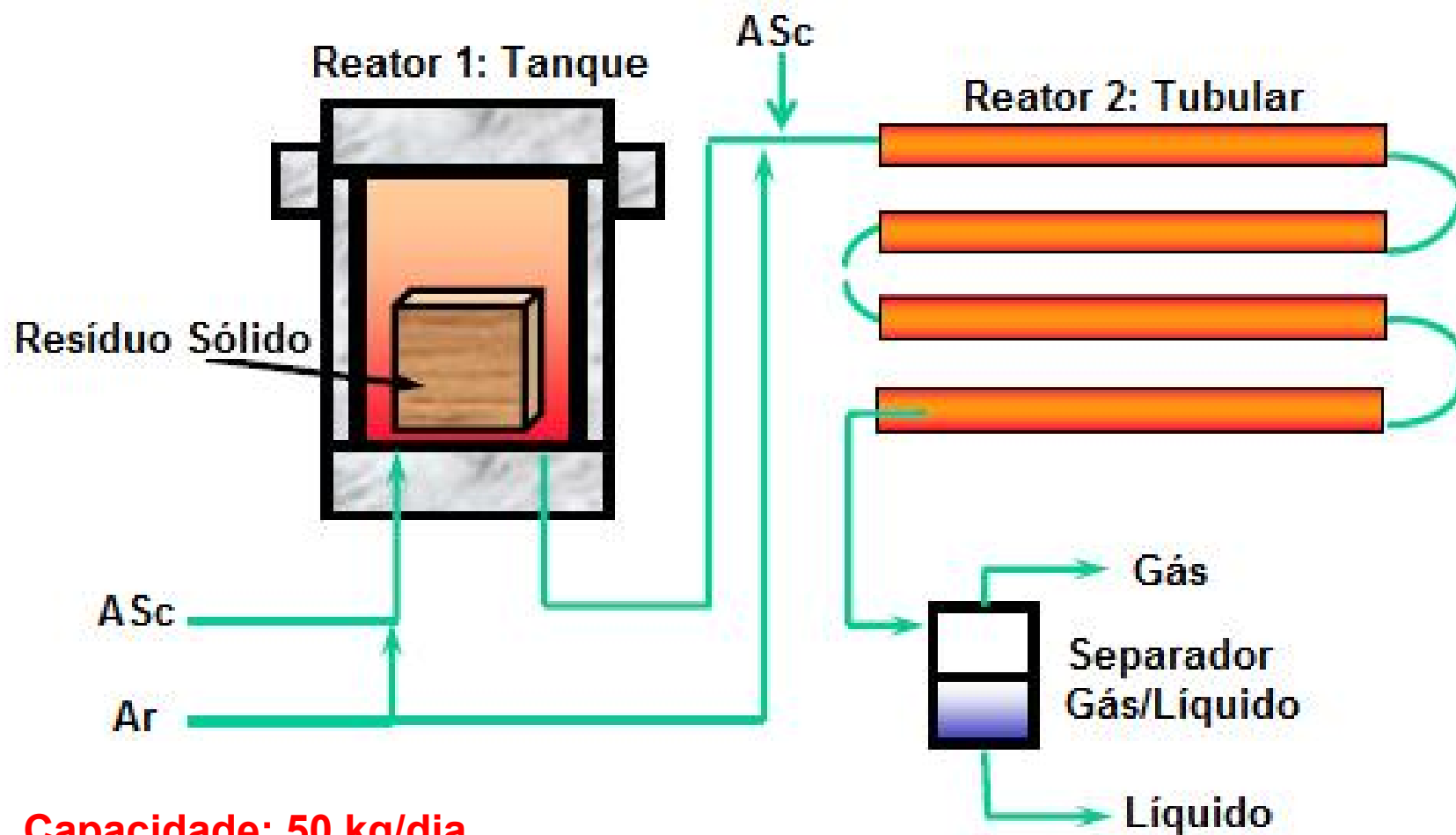
# Fluxograma de um Processo OASc



(Vijgen e McDowall, 2008)



# OASc de Resíduos Sólidos (PCBs): Japão



**Capacidade: 50 kg/dia**  
**Concentração de PCBs: < 1000 mg/kg**

(Vijgen e McDowall, 2008)

# Há Formação de Dioxinas e Furanos na OASc?

---

## Estudo de Weber, 2004:

Concentrações elevadas de PCDD/DF podem ser geradas pela OASc.

Verificou aumento do **Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ)** em 50% na OASc de PCBs (99,8%) a 450 °C e 5 min.

A 98,7% houve um aumento de TEQ de cerca de 1.000% a 425 °C e 15 min.

“A temperatura de aplicação prática da OASc não pode ser maior que 450 °C devido a limitações dos materiais empregados”.

Eficiências de destruição de PCB/POPs tem que ser baseadas em TEQ total e não apenas em eficiências de destruição de PCB/POP totais.

O controle de PCDD/DF é obrigatória na avaliação de uma tecnologia de destruição POP/PCB.



# Dioxinas e Furanos...

---

## Downey, 2007 (General Atomics):

Realizou testes de destruição de PCB em lodo contaminado com misturas de Arocloros (1016, 1254 e outros).

Testes realizados em fluxo contínuo com  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P = 235\text{ bar}$ .

Amostras líquidas e gasosas foram recolhidas segundo metodologia aprovada pela EPA e analisadas para determinar o PCB, dioxinas e furanos.

Nas amostras líquidas, não foram detectadas dioxinas, PCBs ou furanos.

Nas amostras gasosas, 17 tipos de dioxinas e furanos foram avaliados. 14 das 17 ficaram abaixo do limite de detecção CG/MS.

Os 3 restantes foram detectados em concentrações extremamente baixas.

A concentração de dioxinas/furanos no efluente gasoso foi estimada em cerca de 2 ordens de grandeza abaixo do padrão MACT de  $0,2\text{ ng/m}^3\text{ seco}$ .



## Comentário de Downey sobre Weber

---

O trabalho de Weber não representa o estado da arte da tecnologia OASc;

Condições normais de funcionamento para aplicações OASc industriais (600 a 650 °C), são significativamente superiores à utilizadas □□ no artigo de Weber (450 °C).

Não é surpreendente que a má destruição de PCB seria observada, bem como a formação de compostos indesejáveis, tais como PCDD e PCDF.

A OASc não tem a limitação de temperatura indicada atualmente, nem o tinha em 2004.



## Taro Oe (2007) (Organo Corporation):

Em condições de reação não adequadas, permanece a possibilidade de que dioxinas e furanos sejam criadas.

Weber disse que a OASc cria PCDD/DF abaixo de 450 °C, e a OASc é limitada a essa temperatura devido a limitações de material, o que não é verdade.

Não podemos relatar resultados abaixo de 450 °C, pois destruimos PCBs a  $\approx 600$  °C.

Acreditamos que 450 °C é muito baixa para se destruir PCB, incluindo PCDD/DF sem catalisadores.





## Comentários Adicionais de Taro sobre Weber

---

Eu não posso concordar plenamente com a opinião de Weber.  
(Veja também Marrone, Hodes, Smith, Tester)

No Japão, a Mitsubishi desenvolveu um processo para destruição de PCBs utilizando OASc.

Diz-se que a condição OASc da Mitsubishi para tratar PCBs é de cerca de 400 °C com o uso de catalisadores.

Eles possuem um contrato com a JESCO, e construíram uma usina comercial de 2t-PCB/dia, em Tóquio. Sua planta tem tratado PCBs desde 2005.



## Tecnologia de Oxidação em Água Supercrítica (OASc):

- É promissora para o tratamento de PCBs no Brasil;
- Adequada para óleos com baixa conc. de PCBs (< 50 ppm);
- Passivo ambiental avaliado em 16,9 bilhões de reais;
- Destruição de PCBs abaixo do limite de detecção CG/MS;
- Os efluentes do processo podem ser liberados no meio ambiente sem tratamento adicional;
- Não produz dioxinas e furanos em condições otimizadas;
- Tecnologia portátil, ideal para locais remotos;
- Já está consolidada em nosso grupo de pesquisa;
- Tecnologia segura, eficiente e ambientalmente correta.



Prof. Dr. Anderson J. Gomes

E-mail: [ajgomes@unb.br](mailto:ajgomes@unb.br) / Cel: (61) 9501-9599

Prof. Dr. Araken dos Santos W. Rodrigues

E-mail: [araken@unb.br](mailto:araken@unb.br) / Cel: (61) 9223-5908

Profa. Dra. Claire N. Lunardi Gomes

E-mail: [clunardi@unb.br](mailto:clunardi@unb.br) / Cel: (61) 9426-1240

Prof. Vinícius Ricardo

E-mail: [profviniciusricardo@gmail.com](mailto:profviniciusricardo@gmail.com) / Cel: (61) 8165-7544

**Muito obrigado pela atenção!!**

