

Tecnologias de Tratamento de Bifenilas Policloradas (PCBs) e outros Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)

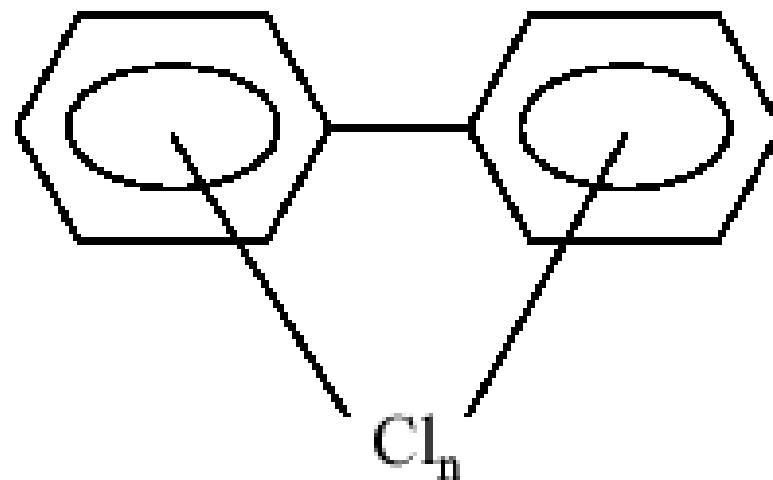
Resíduos PCB mais comuns atualmente no Brasil
Tecnologias de tratamento não convencionais

Paulo Fernandes - Diagno
Ministério do Meio Ambiente
Brasília – Julho de 2015



Introdução

$C_{12}H_{10-n}Cl_n$



**Bifenilas
Policloradas**

Congêneres

Tabela 1. Congêneres de PCBs possíveis, n.^o de isômeros, Massa Molecular e Porcentagem de cloro para vários isômeros de PCBs⁴.

Bifenil	Nº de Isômeros	Massa Molecular	% Cloro
Monocloro	3	188.7	18.8
Dicloro	12	223.1	21.8
Tricloro	24	257.5	41.3
Tetracloro	42	292.0	48.6
Pentacloro	46	326.4	54.3
Hexacloro	42	360.9	58.9
Heptacloro	24	395.3	62.8
Octacloro	12	429.8	66.0
Nonacloro	3	464.2	68.7
Decacloro	1	498.7	71.2
Total	209		

Quím. Nova vol.24 no.3 São Paulo May/June 2001

José Carlos Pires Penteado

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química USP, Av. Lineu Prestes, 748, 05508-901 São Paulo - SP

Jorge Moreira Vaz

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/SP, Travessa R, 400, 05508-900 São Paulo -

SP



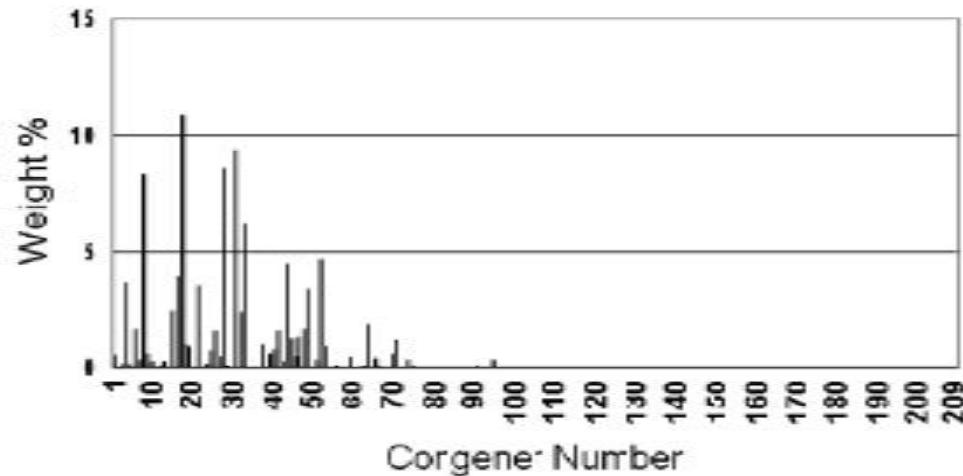
Aroclors - Monsanto

Table of Aroclors

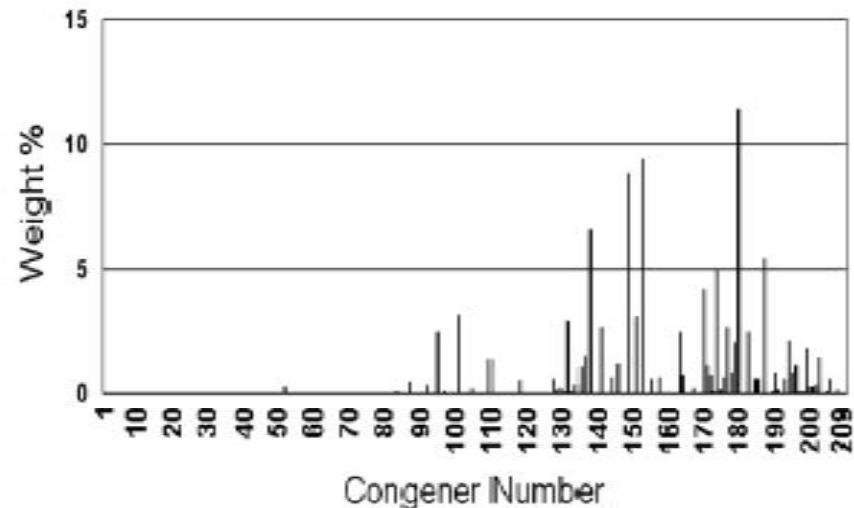
IUPAC Name	Type
Aroclor 1016	Mixture
Aroclor 1210	Mixture
Aroclor 1216	Mixture
Aroclor 1221	Mixture
Aroclor 1231	Mixture
Aroclor 1232	Mixture
Aroclor 1240	Mixture
Aroclor 1242	Mixture
Aroclor 1248	Mixture
Aroclor 1250	Mixture
Aroclor 1252	Mixture
Aroclor 1254	Mixture
Aroclor 1260	Mixture
Aroclor 1262	Mixture
Aroclor 1268	Mixture
Aroclor (unspecified)	Mixture

Composição dos Aroclors

Aroclor 1016



Aroclor 1260



Características físico-químicas

Mistura de compostos:

209 “congêneres” com propriedades diferentes:

- Alto peso molecular: 286 para Tetracloro-bifenila.
- Alta densidade e viscosidade
- Alta estabilidade química e térmica

Reações Características

- Reação com metais alcalinos: exotérmica

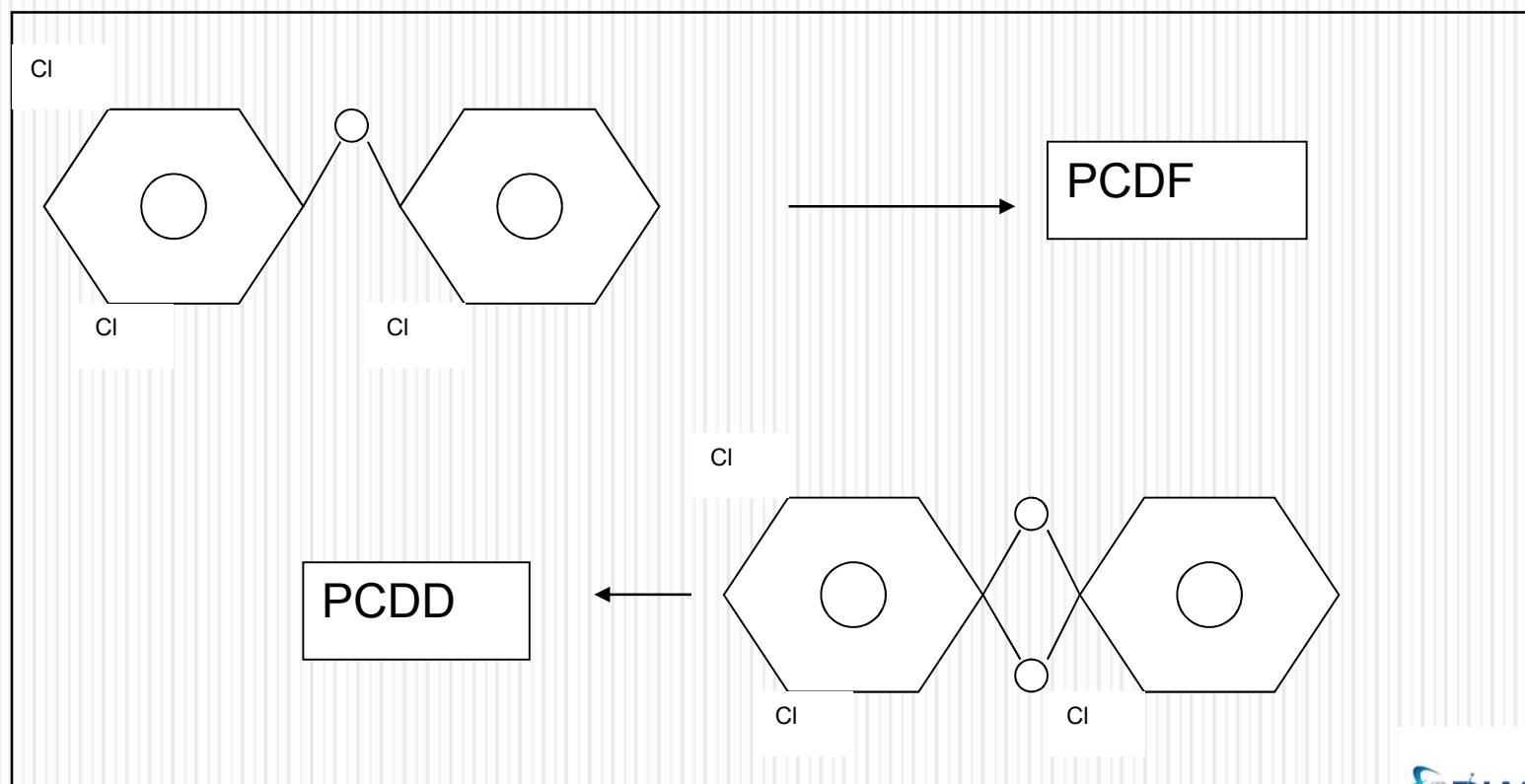


- Reação com Oxigênio completa (acima de 1200°C):



Introdução - Características físico-químicas

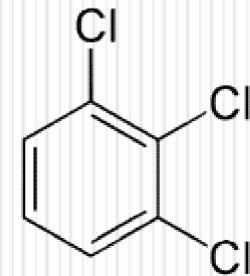
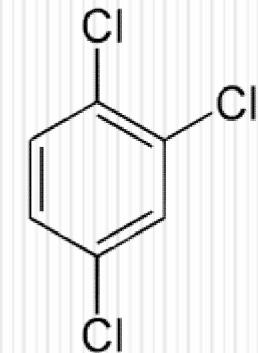
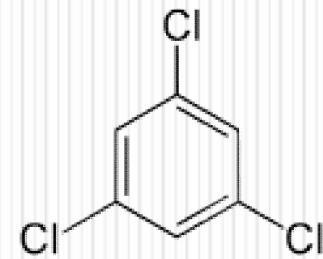
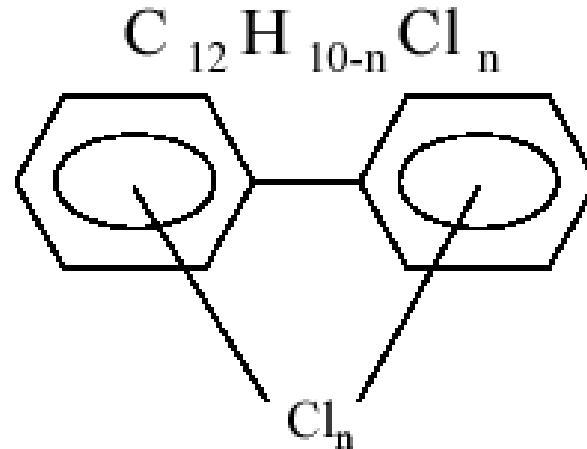
Reação com Oxigênio incompleta (a partir de 400° C):
(risco para equipamentos em operação – resíduos contaminados por Dioxinas)



Aspectos biológicos

- International Agency for Research on Cancer – IARC
 - grupo **2A** : “prováveis carcinogênicos humanos”
 - congênere de PCB 126 : grupo 1A “carcinogênico para humanos”
- PCB 1254 tem a seguinte classificação de perigo pelo GHS:
 - Toxicidade aguda – Oral – Categoria 4
 - Toxicidade aguda – Dérmica – Categoria 3
 - Carcinogenicidade – Categoria 1B
 - Toxicidade à reprodução – Categoria 1A
 - Toxicidade para orgãos-alvo específicos – Exposição única– Categoria 3
 - Toxicidade para orgãos-alvo específicos – Exposição repetida – Categoria 1
 - Perigoso ao ambiente aquático – Agudo – Categoria 1
 - Perigoso ao ambiente aquático – Crônico – Categoria 1

Óleo “Ascarel”



Óleo Ascarel

Designation: D 2283 – 86 (Reapproved 1997)

Standard Specification for Chlorinated Aromatic Hydrocarbons (Askarels) for Transformers¹

Components	Type A	Type B	Type C	Type D	Type E	Type F	Type G	Type H A
Hexachlorobiphenyl B	60	45						
Pentachlorobiphenyl C				70		45	60	
Trichlorobiphenyl D			80		100			
Trichlorobenzene E	40			30			40	
Tri-tetra blend F		55	20			55		100
Phenoxypropene oxide G	0,18 to 0,22			0,18 to 0,22	0,18 to 0,22			
Diepoxide-type compound H		0,115 to 0,135	0,115 to 0,135			0,115 to 0,135	0,115 to 0,135	0,10 to 0,25

Histórico – Geração dos resíduos

- Década de 20: Disseminação do uso de transformadores elétricos.
Subestações prediais.
- Década de 30: Regulamentação de prevenção a incêndios (EUA).
- Década de 60: Início do monitoramento ambiental coordenado pela ONU.
 - 1968: Acidente de Yusho. / Love canal – NY
- Década de 70:
 - 1971: Monsanto interrompe a fabricação do Therminol
 - 1975: Envio da Lei do TSCA ao Congresso dos EUA
 - 1979: Aprovação do TSCA
- **Década de 80:**
 - **1981: Portaria 019 – Brasil**
 - **1989: Aprovação final do TSCA após emendas**

Legislação Brasileira - 1981

- :
 - **Portaria Interministerial (MIC/MI/MME) 0019 de 19/01/81:**
 - Proíbe, em todo o território nacional, a fabricação, comercialização e uso das PCBs, em estado puro ou mistura, e estabelece prazos para cada aplicação.
 - **Estabelece que “transformadores em operação na data da publicação poderão continuar funcionando até que seja necessário seu esvaziamento, quando não poderão ser reenchidos com o mesmo fluido. Somente com outro que não contenha PCB”.**
 - Proíbe o descarte em aterros sanitários, cursos e coleções de água, etc.
 - Segundo esta portaria, somente é permitido o armazenamento ou destruição do produto.

Geração de óleos contaminados

Regulamentos - 1986

Instrução Normativa Sema STC/CRS-001 de 15/06/86

Norma ABNT/NBR-8371

- Apresentam procedimentos quanto ao manuseio, rotulagem, transporte e armazenamento.
- Fornecem orientações quanto a 1^{os} Socorros, segurança e higiene do trabalho

Situação nos anos 80 e Consequências:

- **Ausência de instalações para tratamento:**
 - Forçou a armazenagem prolongada
 - Adiou a retirada de operação
 - Contaminação das áreas de armazenagem e operação
- **Ausência de regras para operação e manutenção**
 - Substituição sem controle criou grande volume de outros óleos contaminados
 - Falta de controle sobre os óleos minerais usados provocou grande “contaminação cruzada” via regeneração.
 - Reforma não controlada de equipamentos contaminados gerou contaminação cruzada dos óleos isolantes

Situação nos anos 80 e Consequências:

- **Dificuldades de análises químicas:**
 - Disseminação da contaminação alterou a composição das misturas originais:
 - Dificuldades de padronização
 - Não é possível obter padrões que correspondam às amostras
 - Aproximações inerentes a qualquer metodologia escolhida
 - Determinação de “Aroclors” X Determinação de “Congêneres”

Tipos de resíduos PCB

- Substratos não PCB/Contaminados por PCB:
 - O tratamento pode ser feito pela remoção do PCB e posterior tratamento do substrato.
- PCB:
 - Material constituído por qualquer Bifenila policlorada ou mistura de PCBs
 - O tratamento deverá transformar as PCB em outros compostos.

Tipos de resíduos

- Substratos contaminados: podem ser tratados pela remoção do PCB
 - Resíduos em “Estado Líquido”:
 - Outros óleos isolantes: Reação com metais alcalinos
 - Solventes: Destilação
 - Água: Adsorção, bio-tratamento, incineração, pirólise a plasma
 - PCB em estado puro: conversão do PCB em outros compostos não PCB: Reação com metais alcalinos, incineração, pirólise a plasma

Tipos de resíduos

- Substratos contaminados: podem ser tratados pela remoção do PCB
 - Resíduos em “Estado Sólido”:
 - Impermeáveis: não absorvem o produto, a contaminação fica na superfície.
 - Materiais internos de transformadores: aço, aço silício, peças de ferro, bronze, fios de cobre ou alumínio
 - Materiais externos aos equipamentos: parte exterior dos tanques, “buchas” de procelana vitrificada
 - Caixas de capacitores
 - Isoladores de vidro ou porcelana
 - Lavagem por solvente com posterior destinação do PCB removido e do substrato.

Tipos de resíduos

- Substratos contaminados: podem ser tratados pela remoção do PCB
- Resíduos em “Estado Sólido”:
 - Permeáveis: materiais capazes de absorver o produto:
 - Materiais internos a transformadores e capacitores: papel isolante, madeiras, papelões e pressboard, materiais poliméricos, isoladores poliméricos: lavagem com posterior tratamento do PCB removido
 - Solos e lodos: Remoção do PCB por processos térmicos com posterior tratamento do PCB removido ou bio-tratamento.

Tipos de resíduos: Transformadores em operação

- Como classificar um equipamento em operação?
 - Contém PCB em seu isolante líquido
 - Contém PCB em seus materiais sólidos internos
- Classificação em função do teor de PCB em seu isolante líquido (equilíbrio)
- Tratamento pela remoção do PCB de seu meio isolante

Tipos de resíduos: Transformadores fora de operação

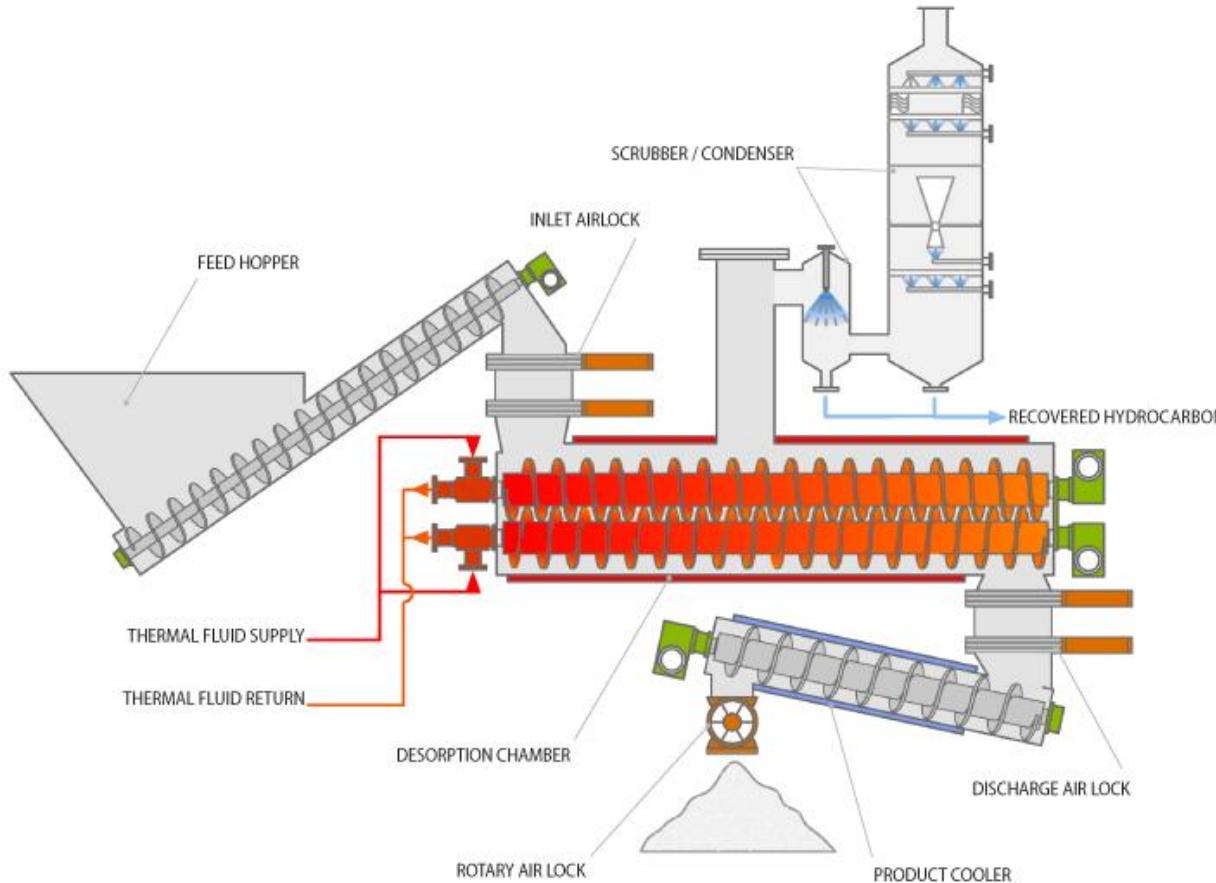
- Contém PCB em seu isolante líquido
- Contém PCB em seus materiais sólidos internos
- Classificação em função do teor de PCB em seu isolante líquido
- Tratamento pela remoção do PCB dos materiais e peças que o compõem

Solos contaminados

Aterramento



Solos contaminados “Dessorção” térmica



Solos contaminados “Dessorção” térmica

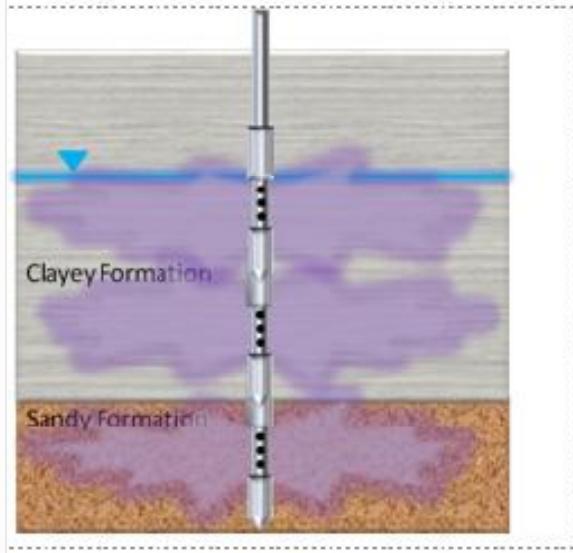


Solos contaminados “Dessorção” térmica



Solos contaminados

Tratamentos “in-situ” (químico ou biológico)



Focused 3-D Site Characterization, Injection and Hydraulic Fracturing Techniques for Improved Results with In-Situ Oxidation, Reduction and Biological Remediation – It's a Contact Sport

John Fontana, PG, Vista GeoScience

130 Capital Drive, Suite C, Golden, Colorado 80401

Phone: 303-277-1694,

JFontana@VistaGeoScience.com

[John Fontana's LinkedIn Profile](#)

Pirólise a plasma

O plasma é um estado da matéria descoberto em 1979 por Sir William Crookes.

“Tocha a plasma”: Processo desenvolvido pela Westinghouse Electric Corp nos anos 60 para os projetos “Gemini e Apolo” da NASA: simulação da reentrada na atmosfera terrestre.

Fluxo de gás a baixa pressão submetido a arco elétrico de alta potência (energia).

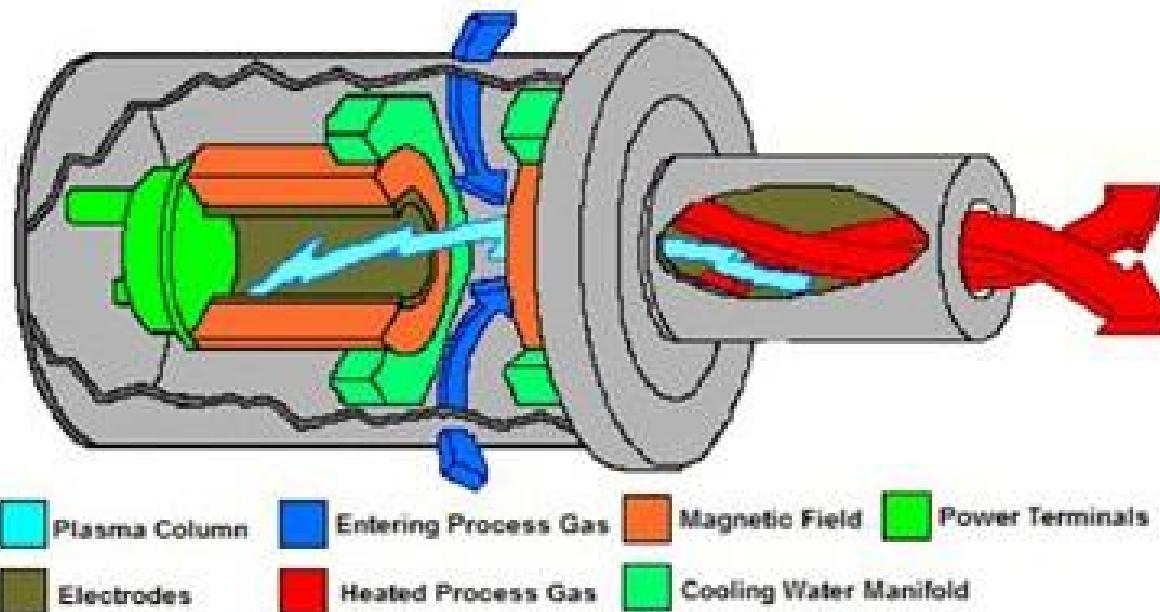
Nível energético dos elétrons é elevado pela descarga elétrica

Ao retornar ao nível fundamental a energia recebida é liberada em forma de calor.

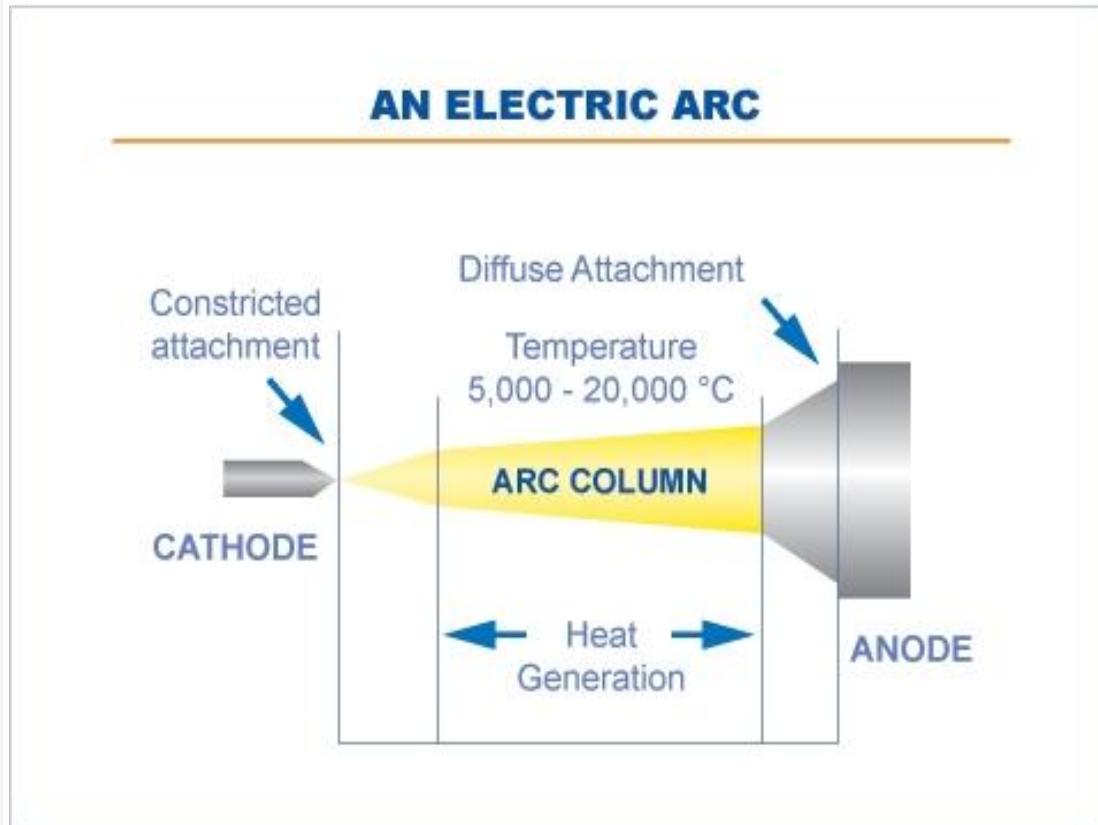
Temperaturas extremamente elevadas sem necessidade de combustão.

Tratamento PCB

Pirólise a plasma

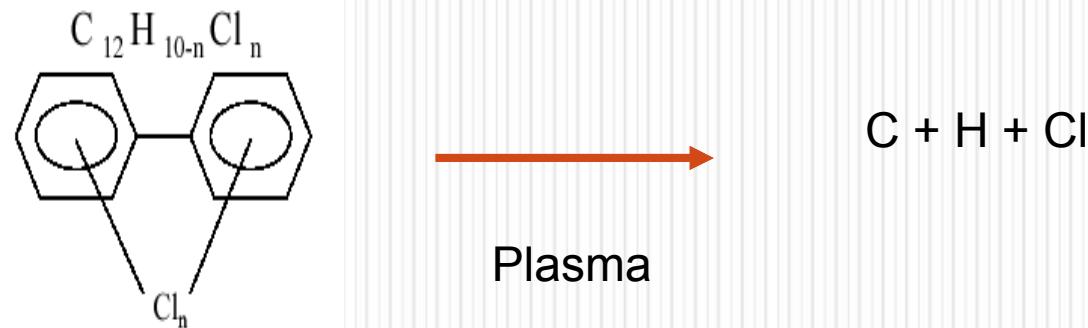


Pirólise a plasma



Pirólise a plasma: funcionamento

- O resíduo, em estado líquido ou particulado fino em suspensão líquida, é injetado na região da “pluma de plasma”: Cerca de 5.000 °C (temperatura varia com o projeto específico”).
- Na pluma ocorre a “atomização” dos componentes do resíduo:
 - Para o PCB:



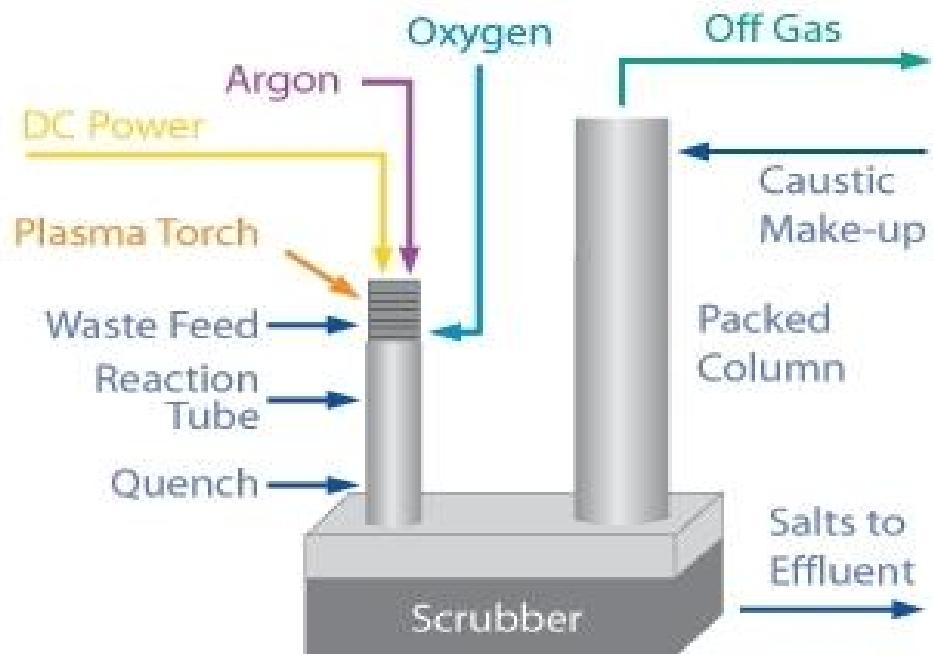
Pirólise a plasma: funcionamento

- O gás utilizado para o plasma é “oxidante”: Oxigênio puro ou em mistura com gás inerte (Argônio, Hélio, Neônio)
 - Evita-se o uso de ar ou misturas de Nitrogênio para evitar formação de **NO_x**
- Na “câmara de reação”, onde a temperatura é mantida a 1.200 °C, ocorre a “recombinação” dos elementos:
 - Para o PCB:



Pirólise a plasma: aplicação para tratamento de resíduos

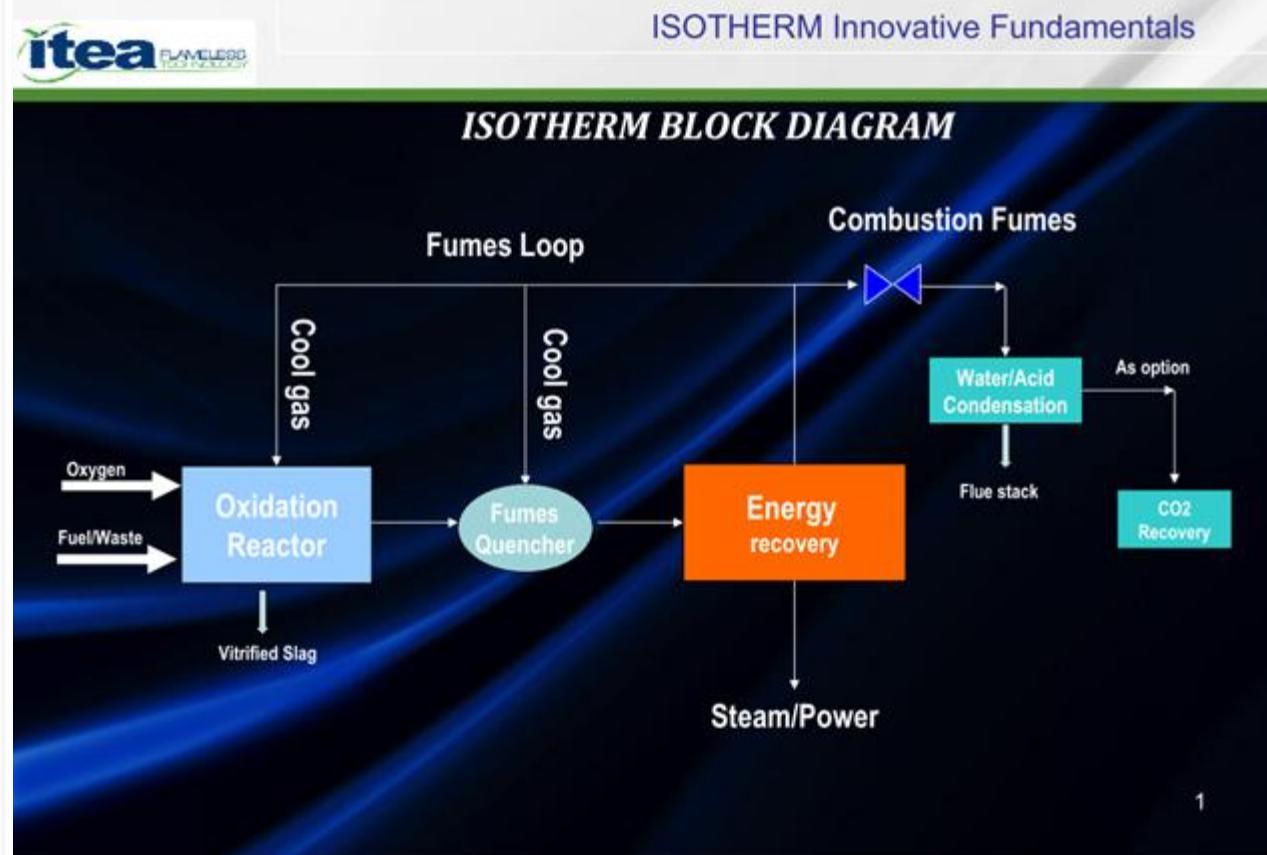
SIMPLIFIED PROCESS SCHEMATIC



Pirólise a plasma: características

- Facilidade de operação:
- Controle eletrônico da potência (temperaturas)
- Menor volume de gases emitidos (não há combustível)
- Facilidade de adaptação para resíduos diferentes
- Consumo de energia elétrica: custos mais elevados se comparados aos custos dos combustíveis fósseis.
- Consumo de gases
- Consumo de eletrodos
- Possibilidade de recuperação da energia

Destinação final Oxidação sem chama



1

Obrigado
Paulo Fernandes

fernandes@diagno.com.br

Tel: 41-33280368