

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA
ORGÂNICA DO EFLUENTE DA DESCONTAMINAÇÃO DA MADEIRA TRATADA
COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO**

SUENNI PIRES FERREIRA

Porto Alegre

2015

SUENNI PIRES FERREIRA

QUÍMICA INDUSTRIAL

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA
ORGÂNICA DO EFLUENTE DA DESCONTAMINAÇÃO DA MADEIRA TRATADA
COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO**

*Dissertação submetida ao Programa
de Pós Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em
Engenharia, modalidade Acadêmica.*

***Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes
Co-Orientador: Prof^o. Dr. Marçal José Rodrigues Pires***

Porto Alegre

2015

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora, pelo Co-Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes – UFRGS/PPGE3M

Co-Orientador: Prof^o. Dr. Marçal José Rodrigues Pires - PUCRS

Banca Examinadora:

Dr^a. Heldiane Souza Santos

CECOM – IQ – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental Universidade FEEVALE

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Dedico essa dissertação de mestrado
aos meus pais e minha família.

AGRADECIMENTOS

A minha família, especialmente aos meus pais, agradeço por todo apoio e amor incondicional em todos os momentos.

Ao meu namorado Daniel Moura, por ser a pessoa que sempre me incentiva a seguir em frente. Obrigada por toda paciência, amizade e amor. Hoje, quero te agradecer, porque você fez, faz e fará sempre parte da minha história.

A Professora Doutora Andréa Moura Bernardes pela orientação, pelo incentivo e pelos ensinamentos passados ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Marçal José Rodrigues Pires pela co-orientação, pela indicação de orientação, pelo estímulo, pelas sugestões e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) do Departamento de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela acolhida, assistência e apoio nos experimentos.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental (LQAmb) da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), em especial a Heldiane Santos e Suzana Ferrarini pelos ensinamentos, acolhimento, simpatia e grande ajuda.

A minha grande amiga Verena Santos da Costa pela amizade, carinho e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pela concessão da bolsa.

Agradeço a Deus por mais uma conquista em minha vida. Entender a vontade de Deus, nem sempre é fácil, mas crer que Ele tem um plano para nossa vida faz a caminhada sempre valer à pena!

"O tempo não para! Só a saudade é que faz as coisas pararem no tempo"...
(Mario Quintana)

RESUMO

Nas mais diversas atividades industriais hoje existentes está presente a problemática dos resíduos gerados e seu gerenciamento. Os efluentes líquidos são uma grande fonte de poluição dos recursos hídricos, sendo necessário o controle das condições de seu descarte. Para efluentes contendo poluentes orgânicos uma das alternativas de tratamento que vem sendo muito utilizada é o uso de Processos Oxidativos Avançados - POA's. Esses processos se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente. Esses processos têm obtido grande atenção devido ao aumento da complexidade e dificuldade no tratamento de águas residuárias, o que tem sido motivo para a busca de novas metodologias visando a remediação desses rejeitos. Diante disso, o presente trabalho tem por objetivo estudar os processos (POA's), para a degradação da matéria orgânica em efluente oriundo da descontaminação de madeira tratada com Arseniato de Cobre Cromatado – CCA. Este efluente é gerado através de extração ácida em ciclos de madeira tratada com CCA que foram utilizados como postes tanto de eletricidade como de telefonia. O efluente gerado na extração ácida foi caracterizado através dos parâmetros de pH, Condutividade, Demanda Química de Oxigênio, Carbono Orgânico Dissolvido, Sólidos totais e metais. Após caracterização, o efluente foi submetido aos processos oxidativos avançados de Fotólise, Fotocatálise heterogênea, Eletrólise e Fotoeletrooxidação, a fim de degradar a matéria orgânica. Depois de realizados os processos, o efluente foi caracterizado novamente com os mesmos parâmetros. Pode-se concluir que todos os processos utilizados alcançaram resultados positivos, degradaram a matéria orgânica, mas o processo que obteve melhor rendimento de degradação foi o de Eletrólise que degradou 68% da matéria orgânica presente no efluente.

Palavras-chave: Efluente, CCA, Matéria Orgânica, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

In the most diverse industrial activities exist today is present the problem of waste generated and its management. Liquid effluents are a major source of pollution of water resources, requiring the control of the disposal conditions. For wastewater containing organic pollutants the use of Advanced Oxidation Processes - POA's has been widely used. These processes are based on the generation of free radicals, especially the hydroxyl radical (HO^\cdot), which has high oxidizing power and can promote the degradation of several polluting compounds efficiently. These processes have achieved great attention due to the increasing complexity and difficulty in the treatment of residual waters, which has been the reason for the search of new methods for remediation of these wastes. Therefore, this paper aims to study these processes (POA's) for the degradation of organic matter in the effluent coming from the decontamination of wood treated with CCA - chromated copper arsenate. This effluent is generated by cycles of acid extraction of wood treated with CCA which were used as both telephone and electricity poles. The effluent generated by the acid extraction was characterized by the parameters pH, conductivity, chemical oxygen demand, dissolved organic carbon and metals. After characterization, the effluent was subjected to advanced oxidation processes photolysis, heterogeneous photocatalysis, Electrolysis and photoelectrooxidation (which are the three processes together) in order to degrade organic matter. After the effluent treatment, the solution was again characterized by the same parameters. It can be concluded that all the processes used have achieved positive results, degrading organic matter, but the process that showed the best performance degradation was the electrolysis with 68% less organic matter.

Keywords: Effluent, CCA, Organic Matter, Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea	27
Figura 2 - Representação esquemática dos mecanismos de oxidação	35
Figura 3 - Voltamograma de voltametria cíclica	38
Figura 4 - Célula eletroquímica de três eletrodos e um compartimento	39
Figura 5 - Representação do Raios-X	41
Figura 6 – Tanque de aço inoxidável utilizado para descontaminação da madeira tratada com CCA em escala piloto (4,5 kg de madeira para 30 L de solução extratora)	44
Figura 7 – Recipiente plástico utilizado para retirada do excesso de água da madeira após cada etapa de extração ou lavagem	44
Figura 8 - Representação esquemática do processo de Fotólise	50
Figura 9 - Eletrodos: (A) Cátodo e (B) Ânodo	50
Figura 10 - Fonte luminosa de 250 W e bulbo de quartzo	51
Figura 11 - Seção transversal do reator anelar ao longo do plano perpendicular ao eixo x, exibindo irradiação negativa	51
Figura 12 - Representação esquemática do processo de Fotocatálise Heterogênea	52
Figura 13 - Ilustração do processo de Eletrólise	53
Figura 14 - Ilustração do processo de Fotoeletrooxidação	53
Figura 15 - Eletrodo catódico	55
Figura 16 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cr (III), com taxa de varredura de 0,05 V/s	59
Figura 17 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cu (II), com taxa de varredura de 0,05 V/s	59
Figura 18 - Gráfico de Voltametria Cíclica para solução sintética de As (V), com taxa de varredura de 0,05 V/s	60
Figura 20 - Gráfico de Voltametria Cíclica para o Piloto 2, com taxa de varredura de 0,05 V/s	61
Figura 21 - Gráfico de Voltametria Cíclica para o Piloto 3, com taxa de varredura de 0,05 V/s	62
Figura 22 - Gráfico de Voltametria Cíclica do efluente com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de 0,05 V/s	63
Figura 23 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cr (III) com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de 0,05 V/s	63
Figura 24 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cu (II) com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de 0,05 V/s	64
Figura 25 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de As (V) com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de 0,05 V/s	65
Figura 26 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de H ₂ SO ₄ , com taxa de varredura de 0,05 V/s	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do preservante CCA.....	18
Tabela 2 - Padrões para emissão de lançamento de efluentes, relacionados aos parâmetros de interesse para a madeira tratada com CCA.	19
Tabela 3 - Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. O potencial de redução da BV e da BC foi informado em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio.	28
Tabela 4 - Pontos da curva multielementar a partir dos padrões comerciais Titrisol® Merck.	43
Tabela 5 - Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas de caracterização dos efluentes obtidos no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA.....	45
Tabela 6 - Parâmetros instrumentais do FAAS segundo recomendações do fabricante.....	47
Tabela 7 - Parâmetros instrumentais do HG-AAS.....	48
Tabela 8 - Caracterização do efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA.....	56
Tabela 9 - Resultados de HG-AAS para arsênio total com	58
Tabela 10 – Resultados da caracterização do efluente após a fotólise.....	67
Tabela 11 - Resultados de As, Cr e Cu após fotólise.....	67
Tabela 12 - Resultados após FH.....	68
Tabela 13 - Resultados para As, Cr e Cu após FH	68
Tabela 14 - Medidas de intensidade de radiação UV	69
Tabela 15 - Resultados de radiação UV e dose de radiação no efluente.....	69
Tabela 16 - Resultados após eletrólise	70
Tabela 17 - Resultado DQO para eletrólise 16 h.....	71
Tabela 18 - Resultados para As, Cr e Cu após eletrólise.....	71
Tabela 19 - Resultados de FRX para cobre	72
Tabela 20 - Resultados após fotoeletrooxidação	73
Tabela 21 - Resultados para As, Cr e Cu após FEO.....	73
Tabela 22 - Resultados para COD com filtração	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HO [·]	Radical Hidroxila
AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica
ads	Adsorvido
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CCA	Arseniato de Cobre Cromatado
CE	Contra Eletrodo
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
d.p	Desvio Padrão
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMAA	Ácido Dimetilarsínico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E _{bg}	Energia de Band Gap
EL	Eletrólise
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
E _p	Potencial de Pico
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
F	Fotólise
F AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama
FEO	Fotoeletrooxidação
FH	Fotocatálise Heterogênea
FRX	Fluorescência de Raios-X
HG AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos
h _ν	Radiação Ultravioleta
I _p	Corrente de Pico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MMAA	Ácido Monometilarsônico
MO _x	Matéria Orgânica
pH	Potencial de Hidrogênio
POA's	Processos Oxidativos Avançados
PO's	Processos Oxidativos
R	Radical
RO	Radical Orgânico
UV	Ultravioleta
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 A MADEIRA TRATADA COM CCA	17
3.1.1 Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)	18
3.1.2 Classificação dos Resíduos da Madeira Tratada com CCA	18
3.2 PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE COBRE, CROMO E ARSÊNIO DOS RESÍDUOS DE MADEIRA	19
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA MADEIRA TRATADA	20
3.4 ANÁLISES DE ESPECIAÇÃO	21
3.4.1 Especiação de Arsênio	21
3.4.2 Especiação do Cromo	23
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS	24
3.5.1 Processos Oxidativos Convencionais (PO's)	24
3.5.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's)	25
3.5.2.1 Fotocatálise Heterogênea (FH)	26
3.5.2.2 Processo Eletroquímico – Eletrólise (EL)	31
3.5.2.3 Fotoeletrooxidação (FEO)	33
3.6 FONTES DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)	36
3.7 VOLTAMETRIA CÍCLICA	38
3.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	40
4 METODOLOGIA	42
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	42
4.1.1 Preparo das Curvas Analíticas	42
4.1.2 Tratamento e Disposição dos Resíduos de Laboratório	43
4.2 PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO DA MADEIRA	43
4.2.1 Análises de Caracterização do Efluente	46
4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA	48
4.4 PROCESSOS OXIDATIVOS	49
4.4.1 Medida de Intensidade de Radiação UV e Cálculo da Dose de Radiação	54
4.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA DESCONTAMINAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA	56
5.2 ESPECIAÇÕES DOS ELEMENTOS CROMO E ARSÊNIO	57
5.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA	58
5.3.1 Voltametria das Soluções Sintéticas	58
5.3.2 Voltametria dos Efluentes Obtidos nos Testes Pilotos de Descontaminação	60
5.3.3 Voltametrias com Eletrodo de Ti	62
5.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE	66
5.4.1 Fotólise (F)	67
5.4.2 Fotocatálise Heterogênea (FH)	68
5.4.3 Medidas da Intensidade de Radiação e Cálculo da Intensidade de Radiação e dose UV	69
5.4.4 Eletrólise (EL)	70
5.4.5 Fotoeletrooxidação (FEO)	72

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
7 CONCLUSÕES	78
8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS	80
ANEXOS	89

1 INTRODUÇÃO

A madeira empregada em postes na distribuição de energia elétrica e telefonia têm sua origem biológica, o que a torna favorável ao apodrecimento. Para intensificar a resistência destes postes são utilizados preservantes como o Arseniato de Cobre Cromatado (CCA), que é formado por uma mistura que contém em média 34% de óxido crômico, 13% de óxido cúprico, 25% de pentóxido de arsênio, 28% de água e inertes. Este preservante possui constituintes altamente tóxicos que geram resíduos no descarte da madeira tratada no final de sua vida útil.

Uma das formas de mitigar os problemas ambientais decorrentes do uso da madeira tratada é a descontaminação de seus resíduos, geralmente feita por extração ácida a quente. Entretanto, esse processo gera um efluente líquido que contém elementos tóxicos oriundos do CCA e por ser um efluente proveniente de madeira, também contém alta concentração de matéria orgânica.

Com o intuito de reduzir a alta carga orgânica do efluente líquido proveniente da extração ácida a quente, os Processos Oxidativos (PO's) e Oxidativos Avançados (POA's), visam a mineralização dos poluentes orgânicos e não somente a transferência de fases, podendo ser considerados uma solução.

Dentro dos PO's pode-se citar a Fotólise, que se refere à quebra de ligações químicas através da absorção de fótons, ou seja, se o fóton emitido possuir energia suficiente ou superior que a energia específica da ligação química, ou das várias ligações que compõe a molécula, a absorção do fóton pela molécula causará a quebra da ligação e a Fotólise da molécula. Os compostos que absorvem a radiação ultravioleta ou que apresentam alto rendimento quântico de Fotólise são chamados de fotodegradáveis ou fotossensíveis.

E dentre os POA's pode-se citar os processos de Fotocatálise Heterogênea e Eletrólise. A Fotocatálise Heterogênea se baseia na ativação de um semicondutor, por absorção fotônica resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando sítios oxidantes e redutores (par elétron/lacuna) (Hoffman et al, 1995). Os sítios oxidantes são capazes de hidrolisar moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor gerando o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), um agente com alto poder de oxidação. A lacuna foto gerada e o radical $\text{HO}\cdot$ podem subsequentemente oxidar os contaminantes orgânicos. Já a Eletrólise baseia-se na

imposição de uma diferença de potencial elétrico ou uma densidade de corrente entre os eletrodos, visando à remoção da carga orgânica e outros poluentes. O uso da Eletrólise apresenta algumas vantagens, tais como a pequena área exigida, fácil montagem do equipamento, a ausência de reagentes químicos no processo, não gerando, portanto, subprodutos tóxicos indesejáveis, um baixo tempo de retenção do efluente, a fácil automatização do sistema e a eficiência obtida pelo tratamento (Toba, 2012).

Pode-se justificar a escolha dos POA's para este estudo, pois são tratamentos baseados na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que por sua vez caracterizam-se por ser substâncias altamente oxidantes capazes de transformar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir do uso de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação através de luz ultravioleta (UV) (Teixeira e Jardim, 2004). Porém, um inconveniente muitas vezes encontrado nos processos de degradação, é a geração de intermediários tóxicos; o que torna necessário o acompanhamento do processo através da realização de testes de toxicidade (Parra, 2001).

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo foi degradar a matéria orgânica presente no efluente da descontaminação da madeira tratada com Arseniato de Cobre Cromatado pelos Processos Oxidativos Avançados para atender a legislação e fazer o correto descarte do mesmo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA;
- Determinar a corrente elétrica que será utilizada nos processos de Eletrólise e Fotoeletrooxidação através de Voltametria Cíclica;
- Degradar a matéria orgânica proveniente do efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA, pelo Processo Oxidativo de Fotólise e pelos Processos Oxidativos Avançados de Fotocatálise Heterogênea, Eletrólise e Fotoeletrooxidação;
- Determinar a especiação do metal cromo e do metalóide arsênio antes e após a aplicação dos POA's;
- Caracterizar o efluente após os Processos Oxidativos Avançados e verificar se estão de acordo com os limites de emissão e os critérios da legislação ambiental vigente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A MADEIRA TRATADA COM CCA

A madeira é empregada para diversas funções, por apresentar inúmeras vantagens e opções de utilização. A origem biológica deste material, constituído essencialmente por uma matriz relativamente hidrofóbica e de fibras hidrofílicas, o diferencia de outros materiais industriais. Porém, a grande desvantagem associada a este fato é a propensão à deterioração (Clausen 1996; Kin 2000).

No ambiente terrestre, os fungos, as bactérias e os insetos são os principais agentes biológicos que destroem a madeira. Para atenuar ou até mesmo impedir a biodeterioração utiliza-se principalmente preservantes, que são substâncias químicas tóxicas aos agentes biodeterioradores.

Os preservantes hidrossolúveis são os mais utilizados para esse fim e são compostos por uma associação de vários sais solúveis em água, em que as substâncias químicas presentes possuem ação inseticida e fungicida (Jang et al. 2002).Dentre esses preservantes destaca-se o arseniato de cobre cromatado (CCA), utilizado em diversos países, gerando, conseqüentemente, um grande volume de madeira tratada no mundo inteiro.

Na América Latina, o Brasil aparece como o maior consumidor de madeira tratada, com aproximadamente 700.000 m³/ano, a maior parte oriunda de florestas plantadas de eucalipto (93,5%) e pinus (6,5%). Deste total, a grande maioria é tratada com CCA, aplicada na produção de mourões (62%), postes (30%), dormentes (5%) e para a construção civil (3%) (Revista da Madeira, 2006).

Do ponto de vista comercial, a associação de sais presentes no CCA é uma excelente alternativa para aumentar a durabilidade da madeira. Entretanto, no que diz respeito ao meio ambiente e à saúde pública, seu uso é polêmico, devido ao alto índice de toxicidade apresentada. Os componentes presentes neste preservante, principalmente arsênio e cromo, são elementos com alta toxicidade e, em vários países, há restrições quanto à sua utilização (Revista da Madeira, 2002).

Essas restrições possuem como base a perda dos componentes do CCA ao longo do tempo por lixiviação ou volatilização, acarretando riscos de contaminação ao ser humano e ao meio ambiente (Silva, 2006). Além dos problemas ambientais e

ocupacionais relacionados à produção e utilização da madeira tratada com CCA, um desafio ainda maior, atualmente, é a disposição final dos resíduos gerados após a vida útil, por serem considerados perigosos (Silva, 2008).

3.1.1 Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)

O CCA é basicamente constituído por uma mistura de óxidos como pode ser observado na tabela 1. Normalmente é empregada a mistura contendo em média 34% de óxido crômico, 13% de óxido cúprico, 25% de pentóxido de arsênio e 28% de água ou substâncias inertes (Ferrarini, 2012).

Tabela 1 - Composição do preservante CCA

Composto	Fórmula Química	Concentração % (m/m)
Óxido crômico	CrO ₃	34,2
Óxido cúprico	CuO	13,3
Pentóxido de Arsênio	As ₂ O ₅	24,5
Água ou inertes	H ₂ O	28,0

Fonte: Adaptado de Ferrarini, 2012.

O CCA reage quando aplicado na madeira, tornando-se insolúvel e protegendo-a contra o apodrecimento por fungos, ataque por insetos e furadores marinhos, sendo empregado em postes, dormentes, construções residenciais e comerciais, mourões, estacas e outros (Revista da Madeira, 2006).

3.1.2 Classificação dos Resíduos da Madeira Tratada com CCA

No que diz respeito à classificação dos resíduos resultantes dos processos de tratamento da madeira, existem diferentes interpretações. Esses resíduos recebem a classificação de perigosos em alguns países europeus e, por esse motivo, a sua disposição final segue legislação rigorosa (Helsen, 2005).

No Brasil, segundo norma ABNT NBR 10004, os efluentes líquidos e resíduos originados do processo de preservação da madeira proveniente de plantas que utilizam preservantes inorgânicos contendo As ou Cr são classificados como resíduos perigosos.

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes com resíduos e substâncias cujo impacto à saúde humana e ao meio ambiente é conhecido (ABNT NBR 10004).

De acordo com a resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedecem às condições padrões e exigências dispostas nessa resolução e em outras normas aplicáveis. A partir de abril de 2008, os padrões de lançamento de efluentes foram alterados, sendo o parâmetro cromo total substituído por cromo hexavalente e cromo trivalente.

No Rio Grande do Sul, a resolução nº 128 do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA (2006) estabelece limites mais restritivos que os limites nacionais para lançamento de efluentes contendo esses íons metálicos.

A tabela 2 apresenta os padrões de lançamento para os efluentes de acordo com a legislação nacional (CONAMA nº 430/2011), a do estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA nº 128/2006).

Tabela 2 - Padrões para emissão de lançamento de efluentes, relacionados aos parâmetros de interesse para a madeira tratada com CCA.

Parâmetro	Unidade	CONAMA nº 430/2011	CONSEMA/RS nº 128/2006
Arsênio total	mg As L ⁻¹	< 0,5	< 0,1
Cobre dissolvido	mg Cu L ⁻¹	< 1,0	n.c.
Cobre total	mg Cu L ⁻¹	n.c.	< 0,5
Cromo total	mg Cr L ⁻¹	n.c.	< 0,5
Cromo hexavalente	mg Cr (VI) L ⁻¹	< 0,1	< 0,1
Cromo trivalente	mg Cr (III) L ⁻¹	< 1,0	n.c.
pH		5,0 - 9,0	6,0 - 9,0

Fonte: Adaptado de Santos, 2014.
n.c.= não consta

3.2 PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE COBRE, CROMO E ARSÊNIO DOS RESÍDUOS DE MADEIRA

A descontaminação química da madeira tratada com CCA é uma alternativa que tem sido proposta para reduzir o impacto ambiental quando a mesma é substituída ou descartada. A madeira descontaminada pode ser reutilizada em

materiais de construção como mourões, na produção de energia pela incineração controlada, descartada em aterros industriais ou utilizada em compostagem (Janin et al., 2012).

A metodologia que mais vem sendo empregada para a remoção dos componentes presentes nos resíduos da madeira tratada com CCA é a extração ácida. Para ocorrer reversão das reações de fixação por meio de conversão dos compostos do CCA para suas formas solúveis em água, submetem-se esses resíduos aos processos de extração com ácido (Clausen, 2001). O ácido sulfúrico é o mais utilizado na remoção dos elementos tóxicos dos resíduos da madeira tratada com CCA (Moghaddam, 2008; Janin, 2009).

Ferrarini (2012) obteve resultados na descontaminação de postes de madeira tratados com CCA utilizando extração com H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O processo, realizado em 3 ciclos com aquecimento a 75°C por 2 horas, seguidos por 3 etapas de lavagem por 1 hora cada, removeu 98, 85 e 97 % do As, Cr e Cu, respectivamente. O autor concluiu que a metodologia de extração ácida desenvolvida foi eficaz para remoção dos três elementos.

No entanto, os processos de descontaminação da madeira tratada com CCA produzem lixiviados contendo concentrações muito elevadas de As, Cr e Cu. O arsênio é um elemento cuja toxicidade depende da forma química em que se encontra no meio (Pontius et al., 1994; Viraraghavan et al., 1999). Por outro lado, cromo trivalente e cobre são elementos traço essenciais, mas a liberação excessiva no ambiente é prejudicial para os seres humanos e para a vida silvestre (Sadhra et al. 2007; Ma et al., 2007).

Portanto, os elementos metálicos e a matéria orgânica contidos no lixiviado ácido, produzido durante o processo de descontaminação da madeira, devem ser removidos antes da sua liberação no meio ambiente.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA MADEIRA TRATADA

Baseado em Santos (2014) além da quantificação dos metais por métodos espectrométricos, outras técnicas são utilizadas para caracterização de efluentes, visando conhecer suas características físicas, químicas e biológicas. Outros parâmetros devem ser monitorados a fim de adequar o processo de tratamento aos

padrões de emissão de acordo com a legislação ambiental (Resolução CONSEMA 128/2006, Resolução CONAMA 430/2011). Portanto, essa etapa é de extrema importância, pois o desconhecimento destas condições, provavelmente inviabilizará o processo como um todo.

3.4 ANÁLISES DE ESPECIAÇÃO

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure Applied Chemistry*), o termo análise de especiação é definido como a atividade analítica capaz de identificar e/ou medir as quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais em uma amostra. A especiação permite:

- a) diferenciar os estados de oxidação;
- b) diferenciar a coordenação entre íons, formas catiônicas, neutras, protonadas e desprotonadas;
- c) diferenciar espécies monoméricas e poliméricas;
- d) caracterizar os diferentes graus de associações homogêneas e heterogêneas dos metais com componentes naturais (Kotas e Stasicka, 2000).

Nos últimos anos, o número de estudos nesta área tem crescido devido ao fato de que muitas vezes, para o analista, a concentração total de um elemento não explica seus efeitos nos diferentes ambientes (Cornelis, 2005). A especiação analítica consiste na identificação e quantificação de diferentes espécies que, juntas, correspondem à concentração total de um determinado elemento. Devido ao fato de a toxicidade de um elemento depender, dentre outras coisas, de seu estado de oxidação e da forma como está ligado, a especiação proporciona uma maior e mais ampla obtenção de informações quando comparada à sua simples análise (Carvalho et al., 2004).

3.4.1 Especiação de Arsênio

O Arsênio (As) ocorre na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas. Sua presença é proveniente tanto de fontes naturais quanto antrópicas (Santos, 2010). Em decorrência do risco de intoxicação crônica por As, os limites máximos permitidos para esse elemento em

água potável vêm diminuindo ao longo do tempo. Atualmente, a concentração máxima permitida de As para águas potáveis é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Portaria 518/2004-Ministério da Saúde) e para águas de superfície e subterrânea $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Resolução 396/2008-CONAMA). Segundo a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA 128/2006, para efluente a concentração máxima aceitável de arsênio total é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

No meio ambiente, a mobilidade e a toxicidade dependem do estado de oxidação e da estrutura química da espécie. Em particular, o estado de oxidação do arsênio desempenha um papel importante em seu comportamento ambiental e na sua toxicidade.

As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente. Por exemplo, a medida da concentração total de arsênio não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente. Para estimar o risco envolvido, precisa ser levado em consideração a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o arsênio está presente. Por isto a necessidade de utilizarem-se métodos analíticos que ajudem a diferenciar essa forma.

Com relação à toxicidade das espécies de arsênio, sabe-se que os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas metiladas, ácido monometilarsônico (MMAA) e ácido dimetilarsínico (DMAA). O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arsenato), sendo que ambas as formas tem comprovadamente efeitos carcinogênicos (Carvalho et al., 2004).

Para arsênio inorgânico, normalmente determina-se As (III) por geração de hidreto com NaBH_4 em uma faixa ácida muito ampla. Para a determinação de arsênio inorgânico total [As (III) + As (V)], faz-se a redução do As (V) a As (III) e determina-se o arsênio inorgânico total como As (III).

Segundo IAEA-TECDOC-1542 (2007), pode-se especiar arsênio através de técnica de geração de hidretos seletiva de espécies inorgânicas com Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos. Nesta técnica utiliza-se um ácido como carregador e NaBH_4 como redutor. Podem-se usar diferentes ácidos como, por exemplo, ácido clorídrico, ácido cítrico, mercaptoacético e ácido acético, mas os que resultam melhor sinal de resposta para As (III) e As (V) são o HCl e o CH_3COOH .

3.4.2 Especificação do Cromo

A grande utilização dos compostos de cromo pode causar contaminação ambiental, devido à disposição dos mais variados tipos de rejeitos, principalmente industriais, no meio ambiente (Kumar et al., 1997).

Os dois principais estados de oxidação do cromo, Cr (III) e Cr (VI), presentes nas águas naturais, diferem significativamente nas propriedades geoquímicas, toxicológicas e biológicas. Enquanto o Cr (III), dentro de uma estreita faixa de concentração, é uma espécie essencial para os mamíferos, atuando nos mecanismos de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas, o Cr (VI) é conhecido por seus efeitos tóxicos nos seres humanos (Monteiro et al., 2002). A elevada toxicidade do Cr (VI) é atribuída à sua capacidade de atravessar a membrana celular e à sua força como agente oxidante (Girard e Hubert, 1996).

Segundo CONAMA nº 430/2011 a concentração de cromo hexavalente no efluente final não deve ultrapassar $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e a concentração de cromo trivalente não deve ultrapassar 1 mg L^{-1} . Já na Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA 128/2006, a concentração de cromo hexavalente no efluente final não deve ultrapassar $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e para cromo total não deve ultrapassar $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

O método colorimétrico mais usado para a determinação de Cr total e Cr (VI) é baseado na reação do Cr (VI) com difenilcarbazida (Sule e Ingle, 1996). A reação ocorre na faixa de pH de 1,6 a 2,2, e a absorvância do complexo vermelho-violeta formado é medida em 540 nm (Clesceri et al., 1998). O Cr (III) não reage com difenilcarbazida (Pflaum e Howick, 1956). Recomenda-se que o reagente seja adicionado antes da acidificação (Milacic et al., 1992), para evitar que as espécies de Cr (III) sejam solubilizadas e liberadas de complexos ou de partículas coloidais e também evitar a redução do Cr (VI) pelos compostos orgânicos presentes na amostra (Sule e Ingle, 1996).

Existem alguns interferentes nesta técnica, podendo se citar o molibdênio hexavalente e sais de mercúrio que reagem com a difenilcarbazida, produzindo cor; o vanádio que interfere fortemente, entretanto pode estar presente em concentrações superiores a dez vezes a do cromo, sem causar problemas; tem-se uma provável interferência do permanganato que é eliminada pela redução prévia da

azida; ferro em concentração superior a 1 mg Fe.L^{-1} pode produzir cor amarela, entretanto o íon férrico produz fraca coloração e não dificulta o desenvolvimento do método, se a transmitância for medida no comprimento de onda selecionado e por fim a cor e turbidez interferem sendo necessário a preparação de uma nova prova em branco com a amostra, adicionada de todos os reagentes com exceção da solução de difenilcarbazida (ABNT NBR 13738).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS

A crescente preocupação da sociedade, da comunidade científica e das autoridades em preservar o meio ambiente vem aumentando a competitividade das indústrias. Atender os rigores da Legislação Ambiental, seus padrões e limites, passa pela busca de novos processos de tratamento de efluentes residuários que permitam a sua redução e reutilização, preferencialmente, dentro do próprio processo produtivo, visando à redução de custos.

Diante deste cenário, os Processos Oxidativos apresentam-se como alternativa de alta eficiência no tratamento de águas residuárias, assim como de poluentes atmosféricos e solos contaminados.

Os processos oxidativos, direcionados para a preservação ambiental, geralmente são baseados na destruição dos poluentes ou na transformação de moléculas indesejáveis em outras menos tóxicas.

As principais aplicações dos processos oxidativos são oxidar poluentes em produtos finais não poluentes, converter poluentes em substâncias intermediárias biodegradáveis, converter poluentes em substâncias removíveis por alguma operação ou processo unitário como oxidação, etc.

3.5.1 Processos Oxidativos Convencionais (PO's)

Os processos oxidativos se baseiam na mineralização da matéria orgânica e não somente na transferência de fases. A mineralização dos poluentes pode ocorrer por métodos biológicos, físicos ou químicos, sendo que, dentre os mais utilizados, pode-se citar o biológico. Este é mais utilizado devido a possibilidade de tratar grandes volumes, com baixo custo e versatilidade (Hidaka et al., 1989).

Embora os processos oxidativos sejam, geralmente, o preposto no que se refere à proteção do meio ambiente, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial (Augugliaro et al., 1995). Entre os processos oxidativos pode-se citar o uso da Fotólise.

Em meados dos anos 1970, a oxidação com radiação UV foi usada com sucesso para tratar águas subterrâneas contaminadas com complexos clorados. Esse sucesso tecnológico impulsionou várias empresas a entrarem no mercado, particularmente, no tratamento de águas contaminadas com cianeto provenientes da indústria galvânica. No entanto, muitos problemas surgiram em função da inexperiência em relação à tecnologia do reator, principalmente, deposição nas lâmpadas, reações incompletas e corrosão nos sistemas (Venkatadri e Peters, 1993).

A fotólise pode promover reações de oxidação/redução se a energia eletromagnética fornecida for equivalente à energia necessária para promover os elétrons do estado fundamental para o estado excitado. As reações fotolíticas podem ser induzidas diretamente se os compostos absorventes forem às espécies a serem degradadas ou indiretamente se os compostos absorventes estiverem disponíveis para transferir a energia de um fóton para as espécies a serem remediadas (Young e Jordan, 1995).

Poucas aplicações de fotólise direta foram aceitas. A transmissividade ótica da maioria dos efluentes é baixa, principalmente se sólidos estiverem presentes (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

3.5.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H_2O_2 ou O_3 são, geralmente, termodinamicamente espontâneas. Entretanto, são cineticamente lentas. Na presença de radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxila, $HO\cdot$, podem ser obtidas taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos (Rajeshwar e Ibanez, 1997; Dezotti, 1998). A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência

dos Processos Oxidativos Avançados. Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (Dezotti, 1998).

Existem muitos métodos disponíveis para geração de radicais livres HO•. Estes podem ser não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta) e fotoquímicos (absorvem luz UV) (Munter, 2001).

Dentre os métodos fotoquímicos, existem duas estratégias para geração de radicais HO•:

- Fotocatálise homogênea: Soluções homogêneas contendo H₂O₂, O₃ ou uma combinação dos dois são submetidas à luz ultravioleta.
- Fotocatálise heterogênea: partículas coloidais de semicondutor, como o TiO₂, absorvem a luz ultravioleta gerando o radical HO• na interface partícula/solução. Neste caso, a foto excitação é transferida para comprimentos de onda maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como foto receptor.

Em uma primeira geração, estes sistemas utilizavam lâmpadas de mercúrio de baixa pressão e potência. No entanto, o desenvolvimento de lâmpadas com intensidade extra-alta propiciou o projeto de sistemas mais compactos e reduziu o custo do tratamento (Dezotti, 1998). Alguns tipos de lâmpadas, com luz de intensidade significativa, na faixa de comprimento de onda de 200 a 300 nm, já foram desenvolvidos como:

- Lâmpadas de pressão de vapor de mercúrio de baixa pressão;
- Lâmpadas de pressão de vapor de mercúrio de média pressão;
- Lâmpadas de xenônio
- Lasers (ex. KrCl) (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

3.5.2.1 Fotocatálise Heterogênea (FH)

Fotocatálise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um catalisador, usualmente um semicondutor, que pode ser foto excitado para formar sítios elétron-doadores (sítios redutores) e elétron-aceptores (sítios oxidantes), promovendo grande extensão de reação. O processo é heterogêneo porque há duas fases ativas, sólido e líquido. Os orbitais moleculares de semicondutores podem ser representados por uma estrutura de bandas. As bandas de interesse para a

fotocatálise heterogênea são: banda de valência ocupada (BV) e banda de condução desocupada (BC), separadas por uma diferença de energia chamada de energia de *band gap* (E_{bg}) (Venkatadri e Peters, 1993).

Quando o semiconductor é irradiado e absorve fótons com energia igual ou superior ao *band gap*, um elétron é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna positiva na banda de valência, conforme ilustrado na figura 1. Depois da separação, o elétron (e^-) e a lacuna (h^+) podem recombinar gerando calor ou podem ser envolvidos em reações de transferência de elétron com outras espécies em solução, como por exemplo, a oxidação ou redução de elétron-doador (D) ou elétron-aceptor (A), respectivamente.

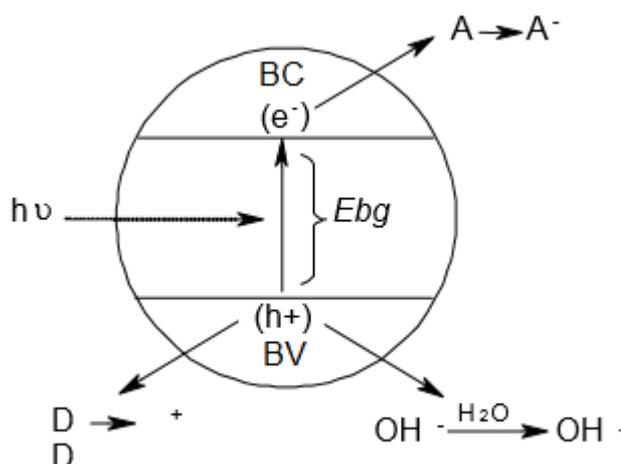


Figura 1 - Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogenea

Onde A: Espécie aceptora de elétrons; D: Espécie doadora de elétrons; E_{bg} : energia do bandgap; $h\nu$: radiação UV; BC: Banda de Condução; BV: Banda de Valência; e^- : elétron promovido da BV.

Fonte: Kunz et al., 2002.

Para ocorrer reações de oxidação, a banda de valência tem que ter um potencial de oxidação mais alto que os compostos ou espécies químicas. O potencial de redução da BV para a BC para diferentes semicondutores varia +4,0 V e -1,5 V, em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), respectivamente. Então, uma seleção cuidadosa de foto catalisadores permitirá que uma grande faixa de espécies possa ser tratada através desses processos.

Óxidos metálicos e sulfetos listados na tabela 3 representam a maior classe de materiais empregados como foto catalisadores (Parra, 2001). O comprimento de

onda necessário para ativar o catalisador deve ser igual ou inferior ao calculado pela equação de Planck (equação 1).

$$\lambda = \frac{hc}{E_{bg}} \quad (\text{equação 1})$$

Onde: E_{bg}: energia de band gap; h é a constante de Planck; c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda.

Tabela 3 - Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. O potencial de redução da BV e da BC foi informado em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio.

Semicondutor	Potencial de redução BV (V)	Potencial de redução BC (V)	Band gap E (eV)	Band gap λ (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	+0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAS	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Fonte: Morais, 2005.

Entre os semicondutores listados, óxido de titânio é o semicondutor mais difundido para aplicações ambientais. O TiO₂ é biológica e quimicamente inerte, estável frente à foto corrosão e apresenta custo reduzido em relação aos demais. Dióxido de titânio Degussa P-25 tornou-se referência para aplicações ambientais (Peralta-Zamora et al., 1998).

Embora ZnO também seja uma alternativa satisfatória, sua aplicação só é possível em meio alcalino uma vez que apresenta aumento de solubilidade frente soluções ácidas (Parra, 2001). Os sítios gerados, no processo de fotocatalise heterogênea, são capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a CO₂, H₂O e compostos inorgânicos a HCl, HBr, SO₄²⁻, NO³⁻, bem como reduzindo metais dissolvidos e outras espécies químicas presentes (Pera-Titus et al., 2004). As lacunas podem reagir com espécies adsorvidas, no entanto, normalmente são capturadas pela água ou grupos hidroxila superficiais, formando

radicais hidroxila (HO•), normalmente retidos na superfície do catalisador, equações 2 e 3 (Ghaly et al., 2001):



Conforme já mencionado, esses radicais são altamente reativos frente à maioria das moléculas orgânicas e inúmeras espécies inorgânicas. Adicionalmente, os elétrons na banda de condução reduzem o O₂ adsorvido formando radical superóxido (equação 4).



Desta forma reduz-se a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna. Além disso, o radical superóxido pode reagir com diversas espécies ou gerar radicais hidroxila. Alternativamente, os elétrons podem reagir com espécies oxidantes presentes no sistema. Os fotocatalisadores mais empregados para estudos de fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) necessitam de radiação ultravioleta para sua ativação. Essa radiação pode ser proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão, ou também através de radiação solar (Parra, 2001).

Métodos heterogêneos orientados para a remediação de efluentes industriais, ou pelo menos a substratos de interesse ambiental são abundantes (Parra et al., 2002; Sarria et al., 2004). Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função do grande número de variáveis que afetam diretamente as taxas de degradação, sendo as mais reportadas:

(1) Tipo de Semicondutor: a escolha do tipo de catalisador envolve questões relacionadas a custos e eficiência. O semicondutor mais empregado é o TiO₂ (P-25 da Degussa) seguido pelo ZnO. Sendo que o ZnO além de ter menor área superficial que o TiO₂ ainda apresenta importante grau de solubilização no meio ácido (Parra, 2001).

- (2) Dosagem do semicondutor: é um parâmetro importante que pode afetar a taxa de degradação (Parra, 2001). Os valores citados na literatura para o TiO_2 correspondem a concentrações de 0,1 a 5 g.L^{-1} , dependendo da matriz e de características como geometria e modo de operação do foto reator (Pera-Titus et al., 2004).
- (3) Concentração do efluente: para efluentes mais diluídos tem sido observado comportamento correspondente à reação de pseudo primeira ordem, para concentrações mais altas a taxa de reação é máxima e a reação é de ordem zero (Alaton et al., 2002).
- (4) pH, temperatura, força iônica: os processos de foto reação são sensíveis a pequenas variações destes parâmetros, uma vez que influenciam grandemente a adsorção da matéria orgânica no semicondutor (Cho et al., 2002; Wiszniowski et al., 2004);
- (5) Compostos Inorgânicos: a presença de ânions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- e de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , exercem influencia sobre a taxa de degradação. O tipo de efeito e a magnitude de sua influência dependem de vários fatores inclusive do efluente (Wang et al., 2005). Os íons carbonatos e cloretos retardam o processo de degradação, uma vez que atuam como sequestradores de radical hidroxila (Cho et al., 2004; Wiszniowski et al., 2004; Pera-Titus et al., 2004);
- (6) Presença de oxigênio e outros agentes oxidantes: segundo Sarria e colaboradores (2002) as taxas de degradação fotoquímica de substratos orgânicos são maiores quando da adição de oxigênio ou de várias outras espécies oxidantes (peróxido de hidrogênio, por exemplo). A dependência da concentração de oxigênio pode ser explicada pela capacidade que o oxigênio molecular tem de retirar elétrons da BC suprimindo a recombinação elétron-lacuna (Sarria et al., 2004).
- (7) Fornecimento de radiação: cada semicondutor tem energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da BC para a BV ($E_{\text{band gap}}$) e essa energia está associada a um comprimento de onda, conforme tabela 3. Por exemplo: para o semicondutor TiO_2 , que absorve no ultravioleta próximo, o comprimento de onda deve ser menor que $<387 \text{ nm}$;
- (8) Geração de produtos característicos de reação: algumas matrizes submetidas ao processo fotocatalítico acabam formando produtos refratários ao tratamento impedindo assim a mineralização completa do efluente.

Outra questão importante de ser ressaltada para o emprego do tratamento fotocatalítico em larga escala é o uso de fotocatalisadores na forma de suspensão, o que exige, ao final do processo, separação dos produtos da reação e o óxido. Para resolver esta limitação do processo há estudos, principalmente baseados na imobilização dos fotocatalisadores em suportes diversos (vidro, sílica e metais) (Peralta-Zamora et al., 1998; Bauer et al., 1999; Rodrigues-Barreto, 2001). No entanto, a imobilização tem o inconveniente de reduzir a área disponível do fotocatalisador, reduzindo sua eficiência.

No caso de seu emprego para degradação de matrizes recalcitrantes, existem diversos relatos de aumento da biodegradabilidade o que a torna viável para ser utilizada como sistema de pré-tratamento de efluentes (Peralta-Zamora et al., 1997; Andreozzi et al., 2001; Parra et al., 2000). Uma alternativa interessante para evitar a etapa de separação de fases, no caso do emprego do TiO_2 , consiste na sua inclusão na etapa biológica subsequente, sem que isso represente risco para essa etapa de tratamento.

3.5.2.2 Processo Eletroquímico – Eletrólise (EL)

A eletrólise consiste na aplicação de uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica composta de pares de eletrodos (ânodos e cátodos), onde é gerado um campo elétrico. Junto aos eletrodos, quando polarizados, ocorrem as reações de redução (cátodo) e oxidação (ânodo). Esta técnica vem sendo estudada há cerca de 40 anos como alternativa para oxidação de diversos poluentes (Silveira, 2013).

A eletrólise é uma técnica que oferece opções viáveis para eliminar compostos tóxicos contidos em efluentes aquosos. É utilizada, mostrando-se bastante eficiente, na recuperação de metais pesados por meio de reações de redução catódica, além da oxidação de diversos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais (Savall, 1995).

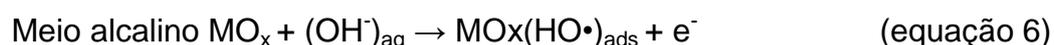
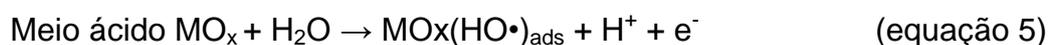
Está técnica apresenta-se como um “processo limpo”, ou seja, sem geração de lodos, onde o principal reagente é o elétron. É um método aplicado para o tratamento de efluentes por ser versátil, seguro e ter custo efetivo, facilidade de automação, compatibilidade ambiental (Fukunaga, 2003).

A oxidação eletroquímica consiste na eletrólise do efluente, onde ocorre a transferência de elétrons entre o composto poluente e o eletrodo, e através desta transferência ocorrem reações tipo redox que transformam o poluente em produtos não prejudiciais a saúde e pouco agressivos ao meio ambiente. A oxidação pode ocorrer através da eletro-geração de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio, ou através da oxidação sobre uma superfície catalítica (Alvarez-Gallegos e Pletcher, 1999).

Nos últimos 30 anos, o processo eletroquímico tem sofrido um grande avanço e tem mostrado uma boa alternativa para a eliminação de compostos orgânicos tóxicos contidos em vários tipos de efluentes aquosos (Chiang, 1997).

Muitos pesquisadores realizaram estudos com a aplicação do processo eletroquímico para a degradação do fenol, com a utilização de diferentes tipos de materiais de eletrodo, como a platina, grafite, dióxido de chumbo. Em alguns destes estudos, foram apresentados mecanismos de oxidação eletroquímica deste composto orgânico, que se transforma em benzoquinona e hidroquinona, os quais são os principais intermediários aromáticos e podem oxidar-se a ácidos alifáticos, como o ácido oxálico, ácido maléico, entre outros, e possivelmente até sua completa mineralização (Fukunaga, 2003).

Savall, (1995), Comninellis e De Batisti, (1996), Fóti et al. (1997), Simond et al. (1997), apresentaram uma proposta de mecanismo de reação de compostos orgânicos sobre o ânodo de óxido metálico com evolução simultânea de oxigênio. Durante a descarga da água ocorre a formação de radicais hidroxila que ficam adsorvidos na superfície do ânodo (representado por MO_x), tanto em meio ácido (equação 5) como em meio alcalino (equação 6).



Outros materiais de eletrodos foram estudados por pesquisadores para a degradação eletroquímica de compostos orgânicos, principalmente tendo como base o titânio revestido com misturas de óxidos metálicos, como os dióxidos de rutênio, estanho, chumbo (Fukunaga, 2003; Hu et al. 2001).

Portanto, o material de eletrodo é de fundamental importância no desenvolvimento e na aplicação dos processos eletroquímicos para o tratamento dos poluentes presentes em meios aquosos (Simond e Comninellis, 1997).

3.5.2.3 Fotoeletrooxidação (FEO)

O processo de Fotoeletrooxidação (FEO) é fundamentado na união da fotólise, fotocátalise heterogênea e eletrólise, ou seja, a aplicação de uma densidade de corrente ou potencial juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta iluminando a superfície semicondutora do ânodo da célula eletroquímica.

A junção destes processos tem mostrado um importante efeito sinérgico, onde as velocidades de degradação observadas são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

Neste processo os únicos reagentes envolvidos são os fótons e os elétrons. A técnica tem se revelado bastante eficiente na geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), os quais oxidam compostos orgânicos presentes nos efluentes aquosos (Taucher e Zamora-Peralta, 2004).

Portanto, o processo de FEO consiste na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico onde o ânodo, revestido com óxidos metálicos, permanece sob a incidência da radiação UV (Pelegrini et al., 2001; Faria et al., 1997).

Pesquisas apontam para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos ou complementares (Freire et al., 2000; Kunz et al., 2002).

Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos tratamentos convencionais:

- Não troca o contaminante somente de fase e sim o transforma quimicamente.
- Geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) do contaminante.
- Usualmente não gera lodo, que requer um processo de tratamento ou disposição.

- Não requer a adição de produtos químicos.
- É muito útil para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico.

Como desvantagens, pode-se citar:

- Formação de subprodutos de reação, em alguns casos.
- Pode necessitar de grandes tempos de retenção.
- Os custos podem ser elevados quando comparados aos processos biológicos, por exemplo.
- Necessita de mão de obra treinada para sua operação.

O mecanismo de reação do processo de FEO já foi motivo de muitas discussões entre os pesquisadores, existindo algumas divergências. Os principais pontos de discussão com relação ao processo de oxidação são: identificação da espécie iniciadora do processo, a região onde ocorre e as espécies intermediárias formadas (Freire et al., 2000; Ziulli e Jardim, 1998).

A oxidação anódica pode ocorrer por troca direta entre composto orgânico e a superfície do eletrodo ou de forma indireta pela intermediação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo. Quando a eletrólise é conduzida a potenciais tais que a evolução de oxigênio ocorre de forma simultânea, a oxidação indireta parece ser o principal caminho (Nogueira e Jardim, 1998; Ziulli e Jardim, 1998). A hipótese mais aceita para o mecanismo de fotoeletrooxidação está representada de forma esquemática na Figura 2 (Bertazzoli e Pelegrini, 2002; Simond e Comninellis, 1997).

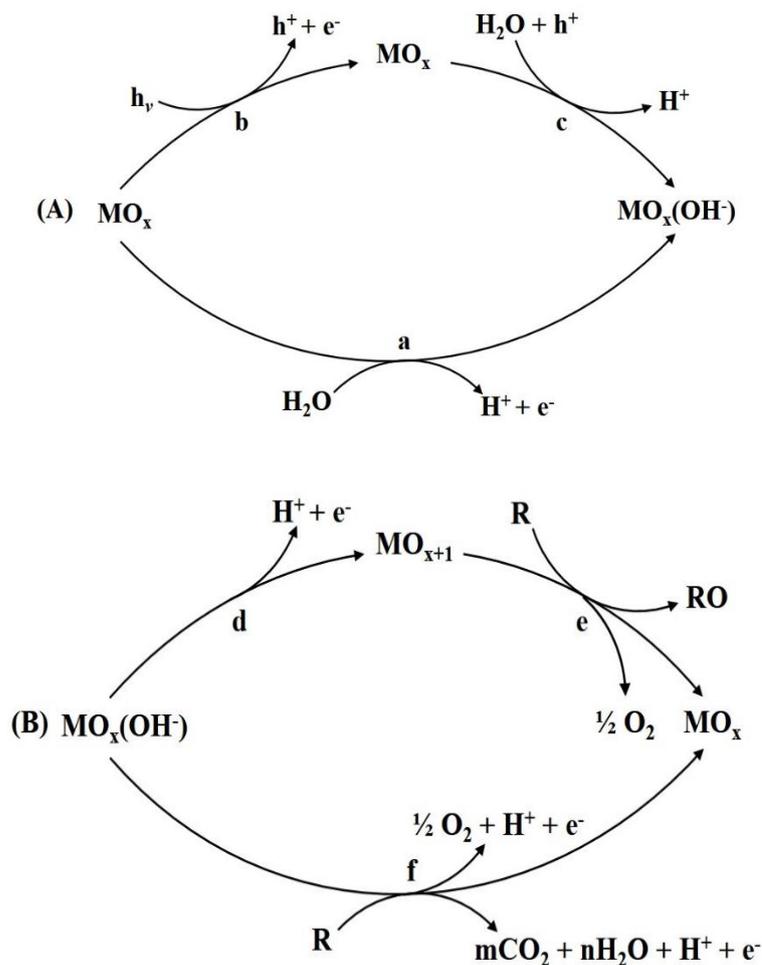
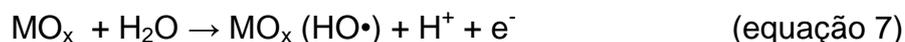


Figura 2 - Representação esquemática dos mecanismos de oxidação
 Onde: (A) formação dos radicais hidroxilas (HO•) na superfície do eletrodo; (B) oxidação dos compostos orgânicos.

Fonte: Scialdone, 2009.

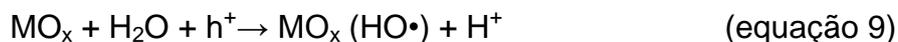
Na eletrólise, a descarga das moléculas de água na superfície do ânodo forma radicais hidroxila fisicamente adsorvidos, de acordo com a equação:



De forma paralela, a incidência de radiação, com energia $h\nu$, sobre o óxido promove elétrons para a banda de condução, ocorrendo à formação de par elétron/lacuna, conforme equação:



A formação da lacuna positiva (h^+) possibilita a descarga anódica da água, de acordo com a equação:

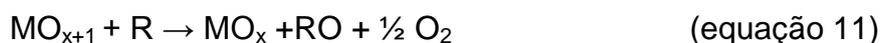


Após a formação do radical hidroxila duas linhas são possíveis para a oxidação: direta ou gradativa.

Na oxidação gradativa ocorre a promoção dos óxidos a óxidos superiores, segundo a equação 10:



Esses óxidos superiores oxidam os compostos orgânicos, conforme a equação:



Na oxidação direta o radical hidroxila pode oxidar diretamente os compostos orgânicos, de acordo com a equação:



A evolução de oxigênio concorre com os processos (equação 11 e 12).

3.6 FONTES DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

A radiação ultravioleta cobre a região do espectro eletromagnético entre 400 e 100 nm, sendo classificada em:

- UV-A (400-315 nm);
- UV-B (315-280 nm);
- UV-C (280-100 nm).

Refere-se à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última como ultravioleta extremo ou de vácuo (Cavicchioli e Gutz, 2003).

Na prática, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais. Isto se deve ao fato delas terem, relativamente, custo baixo e facilidade de funcionamento. Além disso, possuem dois outros pontos favoráveis: boa eficiência energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no UV).

As lâmpadas de baixa pressão são essencialmente monocromáticas com $\lambda = 253$ nm, sua eficiência de conversão da potência em radiação UV é melhor do que as lâmpadas de média e alta pressão. Apesar de apresentarem potência nominal aproximadamente uma ordem de grandeza maior, convertem em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica consumida. No entanto, para compensar a baixa intensidade luminosa das lâmpadas de baixa pressão, torna-se conveniente a construção de bulbos compridos, às vezes enrolados em forma de espiral, de maneira a se obter um maior fluxo luminoso total (Cavicchioli e Gutz, 2003; Golimowski e Golimowska, 1996).

Já as fontes de média e alta pressão apresentam um espectro de emissão caracterizado por linhas mais alargadas e um fundo contínuo que cobre toda a região UV, inclusive a faixa do ultravioleta próximo (UV-A) e têm incursão na região visível, emitindo também uma grande quantidade de calor (Cavicchioli e Gutz, 2003).

Cabe registrar a possibilidade de se utilizar, como fontes de UV, lâmpadas de mercúrio. Para tanto, é suficiente remover o bulbo externo de vidro, cujas paredes internas são cobertas por material fluorescente, expondo o núcleo interno da lâmpada, constituído precisamente por uma lâmpada de mercúrio de média/alta pressão num invólucro de quartzo. Para possibilitar que a mesma seja imersa na solução e não bloquear a passagem da radiação UV coloca-se no lugar do bulbo de vidro um de quartzo. Como todas as lâmpadas de mercúrio, estas também devem ser operadas com o suporte de um reator externo (Cavicchioli e Gutz, 2003; Golimowski e Golimowska, 1996).

3.7 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria estuda as relações entre voltagem, corrente e tempo durante a eletrólise em uma célula eletroquímica, envolvendo a determinação de substâncias em solução que podem ser oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho (ET). Sobre o ET é aplicado um potencial variável contínuo e a corrente resultante do circuito é medida. Dependendo da polaridade do potencial aplicado, os componentes da solução sofrem oxidação ou redução em potenciais característicos que podem ser usados para identificar as espécies ativas. O gráfico de potencial em função da corrente obtido é conhecido como voltamograma, um típico voltamograma é apresentado na Figura 3 (Bard e Faulkner, 1980).

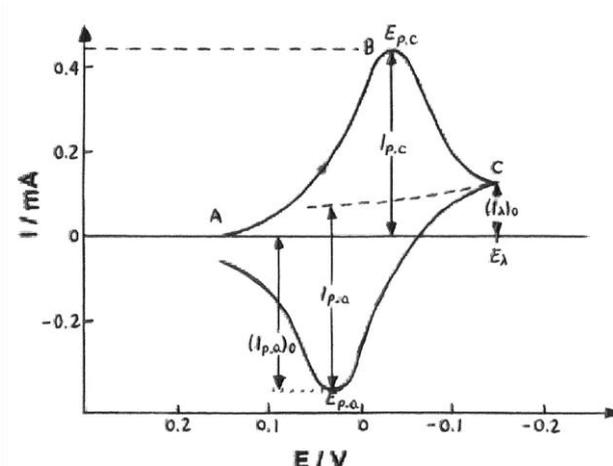


Figura 3 - Voltamograma de voltametria cíclica

Fonte: Brett e Brett, 1993.

No voltamograma é possível observar nas zonas catódicas e anódicas a presença de picos de redução e oxidação, nos quais ocorre um aumento da corrente até que se atinja um valor máximo, denominado corrente de pico (I_p), e o potencial referente a essa corrente se denomina potencial de pico (E_p).

A voltametria cíclica de varredura (VC) compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre a concentração do eletrólito são derivadas a partir das medidas de corrente em função do potencial aplicado sob condições de completa polarização do eletrodo de trabalho.

A célula eletroquímica (Figura 4) é constituída de três eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho (ET), outro eletrodo de material inerte de superfície

relativamente grande (o contra eletrodo) (CE) e o eletrodo de referência (ER). O potencial é aplicado entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente, obtendo-se assim o voltamograma.

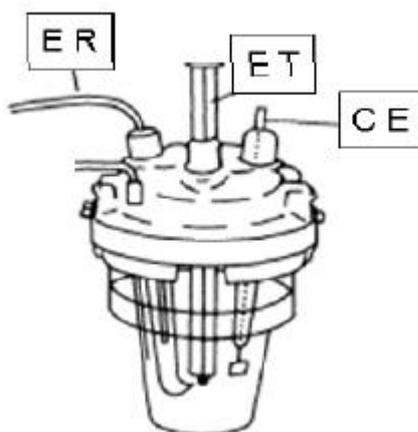


Figura 4 - Célula eletroquímica de três eletrodos e um compartimento
Fonte: Brett e Brett, 1993.

A instrumentação necessária para a realização dessa técnica é um potenciostato com gerador de programa de potencial, computador para registrar os gráficos de corrente em função do potencial, célula convencional de três eletrodos e uma solução contendo o eletrólito.

O potenciostato é um dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica. Ao realizar este controle o potenciostato atua como um catalisador ou inibidor de reações eletroquímicas, ou seja, com um equipamento destes é possível controlar, através do potencial elétrico, estas reações.

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo (Pacheco et al., 2013).

A intenção dos ensaios de voltametria foi encontrar um valor de corrente (A) e um de potencial (V) para poder-se calcular a densidade de corrente que será

utilizada para eletrólise e fotoeletrooxidação. A equação para densidade de corrente está descrita abaixo:

$$J = \frac{i}{A} \quad (\text{equação 13})$$

Sendo:

J = densidade de corrente (A/cm²);

i = corrente (A);

A = área (cm²).

A área que se deve calcular é a área do eletrodo, portanto área de um cilindro, que é calculada como equação descrita abaixo:

$$A = \pi r^2 h \quad (\text{equação 14})$$

Sendo:

A = área (cm²);

π = constante;

r = raio do cilindro (cm);

h = altura do cilindro.

3.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Na espectrometria de fluorescência de raios-X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia, ele absorve esta energia promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo estará numa situação instável, chamada “Estado Excitado”. Na natureza tudo tende a buscar o estado de estabilidade, desta forma o átomo excitado tende naturalmente

a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida na absorção é uma característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação (Beckhoff et al., 2006).

A análise por espectrometria de fluorescência de raios-X é baseada no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada. A emissão de espectros de linha característica pode ser induzida pelo impacto de partículas aceleradas, tais como elétrons, prótons, partículas alfa e íons, e também, pelo impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios-X ou de uma fonte radioativa. Geralmente a excitação direta do elétron é utilizada em técnicas de micro sonda eletrônica, enquanto as fontes de radioisótopos e geradores de prótons são comumente associadas à dispersão de energia do elétron. Um átomo ao receber uma descarga de raios-X possibilita a entrada de fótons de raios-X que atingem um elétron. Este elétron é retirado da camada atômica de menor energia, deixando um vazio (Figura 5). Este vazio é preenchido por um elétron de maior energia. No processo há liberação de energia (fluorescência) desprendida na forma de um fóton de raios-X.

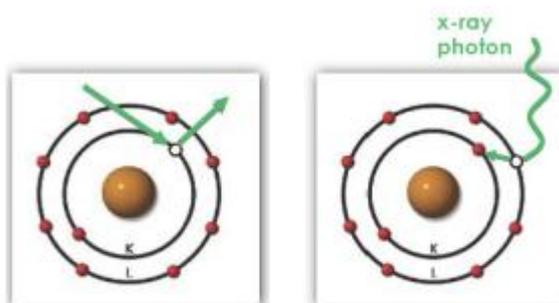


Figura 5 - Representação do Raios-X

Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007.

A radiação emitida pela amostra demonstra as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra. O feixe refletido é guiado em um sistema chamado dispersivo, produzindo espectros de linhas que estão diretamente relacionados com os elementos presentes na amostra.

A Fluorescência de Raios-X foi utilizada para verificar a eletrodeposição de cobre na técnica de Eletrólise.

4 METODOLOGIA

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização deste trabalho, composta pela definição dos procedimentos experimentais e dos sistemas de processos oxidativos aplicados ao efluente da madeira tratada com CCA.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados para as análises foram de grau analítico procedentes da Merck, sendo preparados com água deionizada ultra pura (MilliQ Plus®).

A vidraria utilizada foi lavada com detergente neutro 5% (EXTRAN®) e, posteriormente, descontaminada com solução aquosa a 10% HNO₃ por um período de no mínimo 48 horas. Após este processo de descontaminação, as vidrarias foram enxaguadas com água deionizada ultra pura.

4.1.1 Preparo das Curvas Analíticas

Para as análises por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama foi necessário a construção de uma curva multielementar. A mesma foi desenvolvida com o objetivo de reduzir o tempo de preparação das soluções de calibração, bem como para verificar a existência de interferência entre os elementos, uma vez que os elementos As, Cu e Cr sempre estarão presentes, tanto no produto utilizado para o tratamento da madeira, quanto na madeira tratada. Essas curvas encontram-se no anexo.

A tabela 4 apresenta os pontos da curva de calibração multielementar de alta e baixa concentrações obtidas a partir de diluições adequadas de padrões individuais comerciais líquidos dos elementos em estudo na concentração de 1000 mg L⁻¹ (Titrisol, Merck), (Santos, 2010).

Tabela 4 - Pontos da curva multielementar a partir dos padrões comerciais Titrisol® Merck.

Curva Multielementar - Alta Concentração							
Elemento	Concentração (solução estoque mg L ⁻¹)	Varição (mg L ⁻¹)	P1	P2	P3	P4	P5
As	1000	10 - 100	10	25	50	75	100
Cu	1000	10 - 100	10	25	50	75	100
Cr	1000	10 - 100	10	25	50	75	100
Curva Multielementar - Baixa Concentração							
Elemento	Concentração (solução estoque µg L ⁻¹)	Varição (µg L ⁻¹)	P1	P2	P3	P4	P5
As	1000	5 - 50	5	10	25	40	50
Cu	1000	5 - 50	5	10	25	40	50
Cr	1000	5 - 50	5	10	25	40	50

Fonte: Santos, 2010.

4.1.2 Tratamento e Disposição dos Resíduos de Laboratório

Todos os resíduos gerados, líquidos e sólidos, foram segregados e adequadamente identificados, sendo recolhidos para o correto descarte e destinação final pelo almoxarifado de produtos químicos da Faculdade de Química da PUCRS e pelo Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da Faculdade de Química da UFRGS.

4.2 PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO DA MADEIRA

O processo de descontaminação da madeira tratada foi realizado segundo método desenvolvido por Santos (2014). O processo foi realizado em escala piloto em um tanque de aço inoxidável (AISI 304), com capacidade de 60 L, figura 6, no qual 30 L de água potável foram aquecidos a 75 °C após a adição de 168 mL de H₂SO₄ 95 %, resultando em uma concentração final de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹ do ácido. Em seguida, 4,5 kg de madeira tratada com CCA (*Eucalyptus spp*) foram adicionados ao tanque. A agitação mecânica da madeira e da solução ácida foi realizada com auxílio de uma pá de mistura (diâmetro de 35 cm), a 100 rpm. O aquecimento foi realizado através de resistência elétrica existente no tanque durante 2 h. As etapas de lavagem foram realizadas no mesmo tanque, utilizando 30 L de água da potável a temperatura ambiente sob agitação mecânica durante 1 hora.

Após três etapas de extração e três etapas de lavagem, o líquido foi retirado do tanque com auxílio de uma bomba vácuo Marconi MA 057/1.



Figura 6 – Tanque de aço inoxidável utilizado para descontaminação da madeira tratada com CCA em escala piloto (4,5 kg de madeira para 30 L de solução extratora)

Fonte: Santos, 2014.

Em todas as etapas do processo foram retiradas amostras para a caracterização do efluente. A madeira e o lixiviado residual do tanque foram transferidos para um recipiente plástico, figura 7. A madeira foi mantida no recipiente para a retirada do excesso de água pelo método de gradeamento, em capela de exaustão.



Figura 7 – Recipiente plástico utilizado para retirada do excesso de água da madeira após cada etapa de extração ou lavagem

Fonte: Santos, 2014.

Foram realizados três testes piloto (replicatas) denominados 1º, 2º e 3º Teste. Ao término de cada teste, os lixiviados das três etapas de descontaminação foram misturados, totalizando cerca de 60 L cada e denominados Piloto 1, Piloto 2 e Piloto 3. As águas de lavagem foram reutilizadas para a preparação da solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} do teste seguinte, sendo utilizada água potável para as etapas de lavagem somente no primeiro teste piloto.

Esta metodologia de descontaminação da madeira tratada com CCA foi aplicada anteriormente por Ferrarini (2012) e otimizada por Santos (2014). A caracterização da mistura dos efluentes obtidos nas três primeiras etapas de extração foi realizada de acordo com os parâmetros descritos na Tabela 5. Essa tabela resume os métodos analíticos utilizados para a caracterização dos efluentes obtidos no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA, os quais são detalhados a seguir.

Tabela 5 - Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas de caracterização dos efluentes obtidos no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA.

Parâmetro	Equipamento	Método analítico
Arsênio, Cobre e Cromo total.	EAA Varian AA 55	Espectrometria de Absorção Atômica com chama redutora e/ou oxidante de ar/acetileno (99,99% Air products)
Arsênio (< 10 ppm) As(III) e As(V)	VGA – 77 acoplado Varian AAS 55	GH-AAS – Geração de hidretos Acoplado à absorção atômica.
Cromo (VI)	Espectrofotômetro Micronal B442	Método colorimétrico da difenilcarbazida NBR 13738
pH	Medidor Digimed DM 20	Método eletrométrico NBR 9251
Condutividade elétrica	Medidor Digimed DM 31	Método da cela de condutividade NBR 14340
Demanda Química de Oxigênio - DQO	-	Refluxo aberto – titulométrico NBR 10357
Carbono Orgânico Dissolvido - COD	Shimadzu TOC – L CPH/CPN	Método de oxidação catalítica de combustão 680 °C
Sólidos Totais	-	Método Gravimétrico NBR 10664

Fonte: Adaptado de Santos, 2014.

4.2.1 Análises de Caracterização do Efluente

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro Digimed DM-20 previamente calibrado com valores referenciados nas soluções de calibração (tampões de pH 7,0 e 4,0).

A condutividade elétrica foi determinada pelo método analítico de cela de condutividade utilizando um aparelho Schott Instruments Lab 960 com valor referenciado na solução de calibração 1428 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

O teste da DQO engloba a determinação não somente a demanda de oxigênio satisfeita biologicamente (como a DBO), mas tudo o que é susceptível de demanda de oxigênio, em particular os sais minerais oxidáveis. Por isso mesmo a DQO é preferível à DBO para análises de despejos industriais.

As análises da DQO foram realizadas pelo método colorimétrico do refluxo fechado (Apha, 1999). De acordo com este método, adiciona-se 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora, e 3,5 mL de ácido sulfúrico a um tubo ou ampola. O tubo é vedado e invertido várias vezes para que ocorra a mistura completa dos reagentes. Após este preparo, os tubos são colocados em digestor pré-aquecido a 150 °C, onde ficam por duas horas. Depois de retirados e atingida à temperatura entre 35-40°C lê-se a absorbância em uma faixa máxima de comprimento de onda de 1500 nm por meio de um espectrofotômetro.

As análises de COD foram determinadas pelo método *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC) em aparelho TOC-L CPH Shimadzu. O NPOC representa o carbono orgânico não purgável e refere-se a átomos de carbono orgânico que estão presentes em uma amostra sob a forma não volátil.

Para a análise de Sólidos Totais utilizou-se uma porção homogênea de amostra de volume adequado, essa amostra foi evaporada em cápsula de porcelana previamente tarada, a evaporação foi realizada em banho-maria e seca em estufa à temperatura de 103 a 105 °C. O aumento da massa em relação à massa da cápsula vazia corresponde ao resíduo total, essa análise foi realizada segundo ABNT NBR 10664. O resíduo total é calculado pela seguinte expressão:

$$R = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{V} \quad (\text{equação 15})$$

Onde:

- R = resíduo total (mg.L^{-1});
- m2 = massa da cápsula com resíduo total (mg.L^{-1});
- m1 = massa da cápsula vazia (mg.L^{-1});
- V = volume da amostra (mL).

Para a análise dos metais, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Varian AA – 55. De acordo com os parâmetros recomendados pelo fabricante, ajustado para o metal de interesse. Após os devidos ajustes, foram feitas leituras individuais para cada curva. A tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados.

Tabela 6 - Parâmetros instrumentais do FAAS segundo recomendações do fabricante.

Parâmetros Instrumentais	Analito		
	Cobre	Cromo	Arsênio
Corrente (mA)	4,0	7,0	10,0
Chama	Ar acetileno (oxidante)	Ar acetileno (reduzora)	Ar acetileno (reduzora)
Fenda (nm)	0,5	0,2 (baixas concentrações) 0,5 (altas concentrações)	0,5
Comprimento de onda (nm)	324,7 (baixas concentrações) 249,2 (altas concentrações)	357,9 (baixas concentrações) 428,9 (altas concentrações)	193,7 (baixas e altas concentrações)

Fonte: Adaptado de Santos, 2010.

Por ser de difícil análise por FAAS devido à dificuldade de redução dos compostos deste elemento ao estado gasoso atômico, a determinação do elemento arsênio também foi realizada por geração de hidretos através do acessório VGA-77 acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica Varian AA-55. Os parâmetros de ajuste e as especificações dos reagentes utilizados, recomendados pelo fabricante (Varian Techtron, 1999), estão apresentados na tabela 7. Essa técnica permite a quantificação do elemento As em concentrações em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os compostos do elemento arsênio são convertidos a hidretos voláteis com boro-hidreto de sódio como agente redutor.

Tabela 7 - Parâmetros instrumentais do HG-AAS

Parâmetros instrumentais	HG -AAS
Corrente	10 mA
Tipo de chama	ar acetileno oxidante
Fenda	0,5 nm
Comprimento de onda	193,7 nm
Concentração do redutor	0,6% NaBH ₄ + 0,5% NaOH + 10% KI
Concentração do carregador	10 mol.L ⁻¹

Fonte: Adaptado de Santos, 2010.

Para a especiação do arsênio utilizou-se técnica semelhante à descrita anteriormente, porém empregou-se ácido acético ao invés de ácido clorídrico, que é próprio para detectar arsênio na forma pentavalente. A concentração do redutor (0,6% NaBH₄ + 0,5% NaOH + 10% KI) foi a mesma utilizada para detectar arsênio total e a concentração do carregador, agora ácido acético, foi de 1 mol.L⁻¹.

Tendo os valores de arsênio total e As (V), pode-se encontrar o valor de As (III) por subtração.

Para a especiação do cromo utilizou-se a norma ABNT NBR 13738 que prescreve o método colorimétrico da difenilcarbazida para determinação de cromo hexavalente em amostras de águas naturais, águas minerais e de mesa, de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, em concentrações superiores a 0,005 mg Cr (VI) L⁻¹. O cromo hexavalente foi determinado colorimetricamente, pela reação com difenilcarbazida em solução ácida. Quando um composto de cor vermelho-violeta for produzido, a sua transmitância deve ser lida em comprimento de onda de 540 nm. A concentração de cromo hexavalente deve ser obtida diretamente na curva de calibração em mg Cr (VI) L⁻¹. Neste caso a amostra foi diluída, portanto usa-se o fator de diluição para calcular a concentração em mg.L⁻¹ da amostra original.

4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados com o efluente e com as soluções sintéticas de cobre, cromo, arsênio e ácido sulfúrico para obter-se uma densidade de corrente, posteriormente utilizada para os processos de Eletrólise e FEO para degradar a matéria orgânica presente no efluente. O eletrodo de trabalho foi composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, com área de 1,5 cm², o contra eletrodo de fio de

platina e o eletrodo de referência utilizado foi de prata/cloreto de prata. Neste estudo, o experimento voltamétrico foi realizado entre -1 a 1,6 V, sendo o potencial inicial de 0 V, o potencial de primeiro vértice de 1,6 V, o potencial de segundo vértice de -1 V e a taxa de varredura de 0,05 V/s. O potenciostato utilizado foi da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302.

4.4 PROCESSOS OXIDATIVOS

Os processos oxidativos foram aplicados no efluente da madeira tratada com CCA com a finalidade de degradar a matéria orgânica presente no mesmo.

A montagem dos equipamentos para os processos que serão descritos foram otimizados por Silva (2014).

O processo de Fotólise foi realizado em um reator de borosilicato com capacidade de 2 litros, operado em batelada com recirculação, acoplado a um termostato da marca Nova Ética modelo 521-2D para controle de temperatura. Como fonte de radiação UV foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, com potência de 250 W sem o bulbo externo, acoplada a um tubo de quartzo, colocados no centro do reator. As lâmpadas de vapor de mercúrio emitem parte da radiação na faixa do infravermelho, gerando calor e por isso foi utilizado o termostato para este controle, pois a temperatura do sistema dependendo do tempo de tratamento pode chegar a 50°C. Esta temperatura pode ser prejudicial dependendo dos produtos de degradação que podem polimerizar com o calor e bloquear a superfície do ânodo.

Em um reservatório colocou-se 5 litros do efluente em estudo que foi bombeado para o reator com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de 1L.min⁻¹. Esta vazão é utilizada, para manter o reator trabalhando em seu nível máximo. O tempo total de tratamento do efluente foi de 8 horas, sendo as amostras coletadas a cada 2 horas.

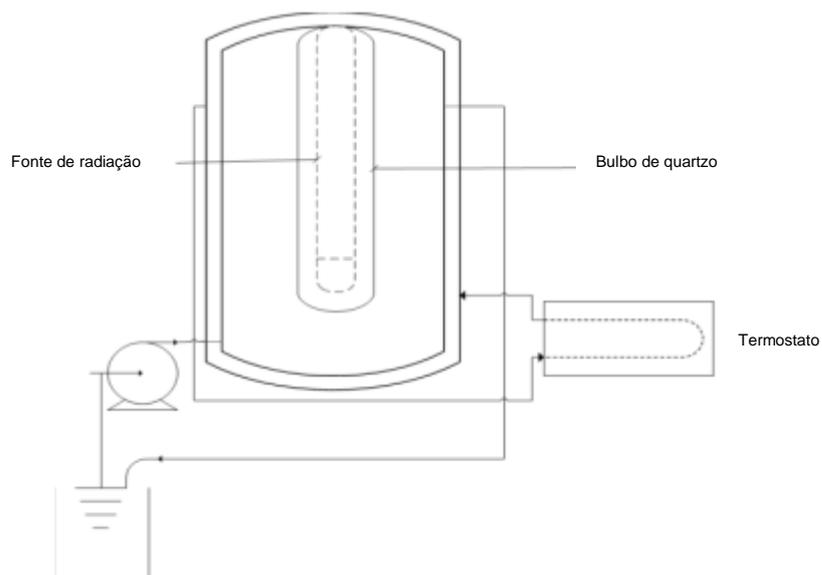


Figura 8 - Representação esquemática do processo de Fotólise
 Fonte: Silva, 2014.

O reator utilizado para o processo de Fotocatálise Heterogênea é o mesmo utilizado no processo de Fotólise. Neste caso foram inseridos no reator eletrodos. Os eletrodos são semicondutores, o cátodo é de Ti/TiO_2 com área superficial geométrica de 118 cm^2 e o ânodo é do tipo ADE® (ânodo dimensionalmente estável) composto por $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com área superficial geométrica de $475,2\text{ cm}^2$ colocados de forma concêntrica em torno da lâmpada permanecendo sob a incidência de radiação UV, com geometria de irradiação negativa, sendo esses limpos depois de cada experimento com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído em água deionizada até uma concentração de 25%.

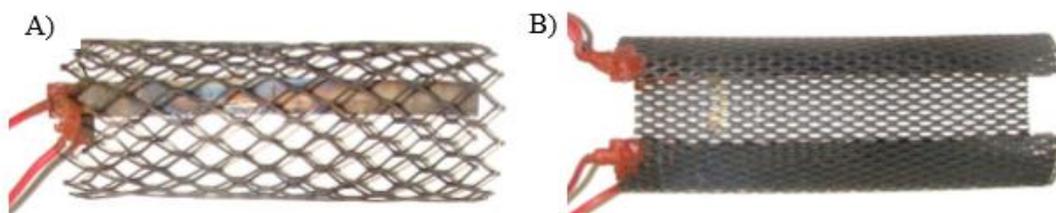


Figura 9 - Eletrodos: (A) Cátodo e (B) Ânodo
 Fonte: Silva, 2014.

Como fonte de radiação UV, foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 250 W e seu respectivo reator, sem o bulbo de vidro e acoplada a um tubo de quartzo.



Figura 10 - Fonte luminosa de 250 W e bulbo de quartzo

Fonte: Silva, 2014.

As fontes de radiação UV geralmente são instaladas em volta de um reator tubular ou no eixo de um reator anelar. No primeiro caso tem-se uma irradiação positiva e no segundo caso tem-se uma irradiação negativa, onde a energia radiante emitida é absorvida pelo sistema reacional contido no volume do reator anelar, sendo essa, a forma em que se tem maior eficiência da radiação UV emitida pela fonte externa, como observado na figura 11 (Braun et al., 1993). Na figura 12 se encontra a representação esquemática do processo como um todo.

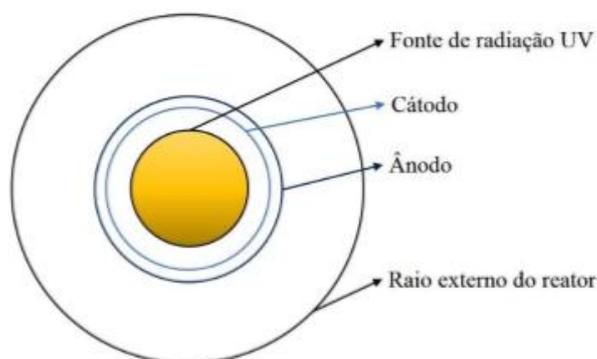


Figura 11 - Seção transversal do reator anelar ao longo do plano perpendicular ao eixo x, exibindo irradiação negativa.

Fonte: Silva, 2014

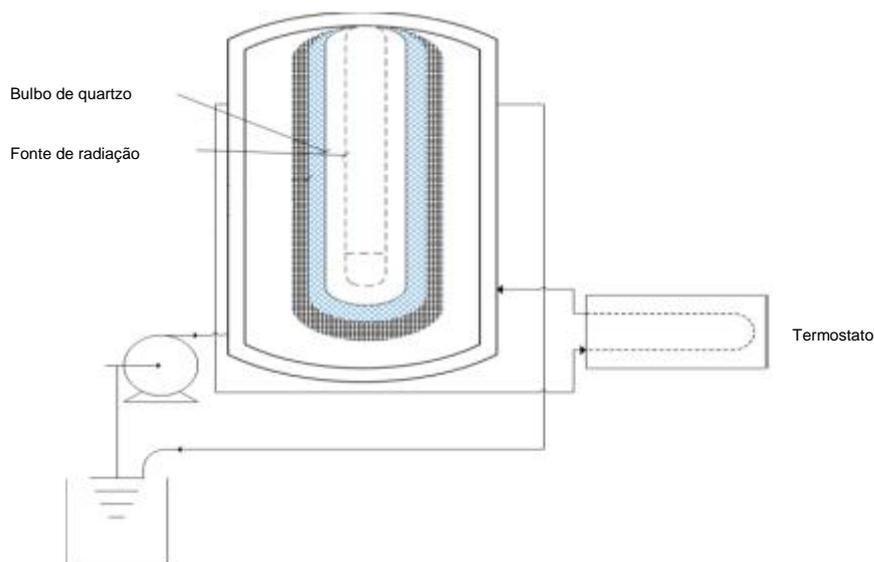


Figura 12 - Representação esquemática do processo de Fotocatálise Heterogênea.
 Fonte: Silva, 2014.

O processo de Eletrólise foi realizado no mesmo reator já citado previamente, porém neste caso foi retirada a lâmpada. No reservatório utilizado anteriormente colocou-se 5 litros de uma nova amostra do efluente em estudo (Piloto 2), que foi bombeado ao reator com auxílio de uma bomba peristáltica na mesma vazão de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Segundo estudos otimizados por Silva (2014), foi empregado uma fonte elétrica com uma densidade de corrente de $5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e potencial inicial gerado de 2,5 V (volts), associada aos mesmos dois catalisadores utilizados antes, como visto na figura 13. O tempo total de tratamento do efluente também foi de 8 horas, sendo as amostras coletadas a cada 2 horas.



Figura 13 - Ilustração do processo de Eletrólise
Fonte: Autor, 2014.

Para o processo de Fotoeletrooxidação são utilizados todos os processos em conjunto: Fotólise, Fotocatálise Heterogênea e Eletrólise, como ilustrado na figura 14.



Figura 14 - Ilustração do processo de Fotoeletrooxidação
Fonte: Autor, 2014.

4.4.1 Medida de Intensidade de Radiação UV e Cálculo da Dose de Radiação

As características de emissão e geometria da fonte luminosa são fatores decisivos para a eficiência de um reator fotoquímico.

A intensidade da radiação UV da lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 250 W foi medida utilizando o aparelho UV light meter, da Instrutherm MRUR-203, para medidas de água deionizada e para o efluente.

O tempo de exposição do efluente aos processos foto mediado foi realizado com base na equação (Marmitt et al., 2010):

$$t = t_t \times \frac{V_u}{V_t} \quad (\text{equação 16})$$

Onde:

- t é o tempo de irradiação (min);
- t_t é o tempo total do experimento (min);
- V_u é o volume útil do reator (L);
- V_t é o volume total de efluente a ser tratado (L).

Com esse resultado pode-se calcular a dose de radiação UV:

$$D = i \times t \quad (\text{equação 17})$$

Onde:

- D é a dose de radiação UV ($\text{mW} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-2}$);
- i é a intensidade de radiação UV ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$);
- t é o tempo de irradiação (min).

4.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Para a análise da amostra empregou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-x da marca Thermo Fisher e modelo Niton XL3t. A amostra analisada foi o eletrodo catódico utilizado na eletrólise, visto na figura 15.



Figura 15 - Eletrodo catódico

Fonte: Silva, 2014.

O eletrodo foi analisado em cinco partes diferentes para verificar se houve eletrodeposição de cobre. Como o eletrodo não é uma placa lisa como observado na figura 15, devido a sua geometria, foi realizada somente uma análise qualitativa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA DESCONTAMINAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA

A caracterização do efluente, gerado no processo de extração ácida para a descontaminação da madeira tratada com CCA, foi feita medindo-se parâmetros como pH, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais e carbono orgânico dissolvido (COD). Já os metais foram analisados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS). As medidas foram feitas nos extratos obtidos nos testes Pilotos 1, 2 e 3 e são representadas na tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização do efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA

Tipo	pH	Cond.	DQO	COD	Cr	Cu	As
Amostras		(mS.cm⁻¹)	(mgO₂.L⁻¹)	(mgC.L⁻¹)	(mg.L⁻¹)	(mg.L⁻¹)	(mg.L⁻¹)
Piloto 1	1,6	38	2.224	554	91	62	85
Piloto 2	1,5	41	2.288	545	83	54	80
Piloto 3	1,5	42	2.534	510	103	70	98
média	1,5	40	2.349	536	92	62	88
d.p	0	1	134	19	8	7	8

Observa-se na tabela 8 que em relação ao pH tem-se um efluente ácido com pH médio de 1,5. Em relação à condutividade observa-se um valor médio de 40 mS.cm⁻¹, um valor considerado elevado, pois níveis superiores a 100 µS.cm⁻¹ indicam ambientes impactados (CETESB, 2014). A condutividade elétrica é a capacidade que uma solução possui de conduzir corrente elétrica. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica.

Os valores encontrados para DQO e COD são bem elevados com valores médios respectivos de 2.349 mg O₂.L⁻¹ e 545 mg C.L⁻¹. Isto indica que este efluente contém uma elevada carga orgânica. Estes resultados estão relacionados à solubilização de elementos da matriz. E para análise de sólidos totais encontrou-se 158,63 mg.L⁻¹.

A concentração de arsênio foi em média 88 mg.L⁻¹ e a concentração média dos metais cobre e cromo foi de 62 mg.L⁻¹ e 92mg.L⁻¹, respectivamente.

Portanto, o efluente gerado no processo de descontaminação da madeira tratada não somente é rico em metais e outros elementos, mas também tem carga orgânica elevada e pH ácido. Desta forma, não poderá ser descartado na maneira como se encontra. Assim, após processos de recuperação, por exemplo, dos elementos tóxicos presentes neste efluente, a correta avaliação dos parâmetros apresentados na tabela 8 são essenciais, uma vez que o controle da maioria deles é recomendado em resoluções de órgãos ambientais (Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA 128/2006, Resolução do CONAMA 357/2005), como padrões de emissão a serem atendidos para um correto descarte do efluente.

5.2 ESPECIAÇÕES DOS ELEMENTOS CROMO E ARSÊNIO

Foram realizadas análises para especificação do cromo e do arsênio. Para cromo a análise através do método da difenilcarbazida indicou uma concentração de cromo (VI) abaixo do limite de detecção do método, concluindo-se que todo cromo presente no efluente se encontra na forma de cromo (III), sendo considerado um bom resultado, pois cromo (VI) é a forma mais perigosa deste metal, carcinogênico.

Já para os resultados de especificação do arsênio, seguiu-se detalhadamente a técnica descrita em IAEA-TECDOC-1542 (2007), porém sem sucesso. Foi reproduzida a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto (HG-AAS) utilizando ácido acético para fazer a especificação do arsênio. Utilizou-se ácido acético 0,5 M para diluir as amostras e fazer a curva de calibração com pontos entre 5 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, não tendo-se sucesso pois não conseguiu-se leitura para curva portanto nem para as amostras.

Os resultados que se obteve para arsênio foram para arsênio total com a mesma técnica referenciada, porém utilizando-se ácido clorídrico (HCl) para diluir as amostras e construir a curva de calibração. Os resultados para arsênio total por HG-AAS encontram-se na tabela 9:

Tabela 9 - Resultados de HG-AAS para arsênio total com

Tipo	As
Amostras	(mg.L⁻¹)
Piloto 1	75
Piloto 2	69
Piloto 3	88
média	77
d.p	10

Comparando os resultados das duas técnicas, de FAAS (tabela 8) e HG-AAS (tabela 9), percebe-se que se tem um valor maior quando analisado o arsênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica do que com Espectrofotometria de Absorção Atômica com geração de hidretos. Esta diferença de resultados pode ser devido a técnica de geração de hidretos usar um redutor (0,6% NaBH₄ + 0,5% NaOH + 10% KI), para reduzir todo arsênio presente na amostra em As (III) para depois fazer a leitura. Já na técnica de FAAS o arsênio não passa por nenhum processo antes da leitura, é analisado diretamente como As total, podendo então resultar uma leitura mais precisa.

5.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

No presente trabalho a voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a densidade de corrente que seria utilizada para degradar a matéria orgânica nos processos de eletrólise e fotoeletrooxidação.

5.3.1 Voltametria das Soluções Sintéticas

Foram preparadas três soluções sintéticas produzidas a partir dos sais de CrCl₃ para cromo, CuO para cobre e Na₂HAsO₄ para arsênio, com concentrações aproximadas às encontradas no efluente, para Cu (II) 60 mg.L⁻¹, para Cr (III) 85 mg.L⁻¹ e para As (V) 90 mg.L⁻¹, todas acidificadas com H₂SO₄ assim como no efluente (pH ≈ 1,5). As varreduras foram realizadas utilizando eletrodos de TiO₂/TiRu, com velocidade de 0,05 V/s e podem ser observadas nos gráficos a seguir.

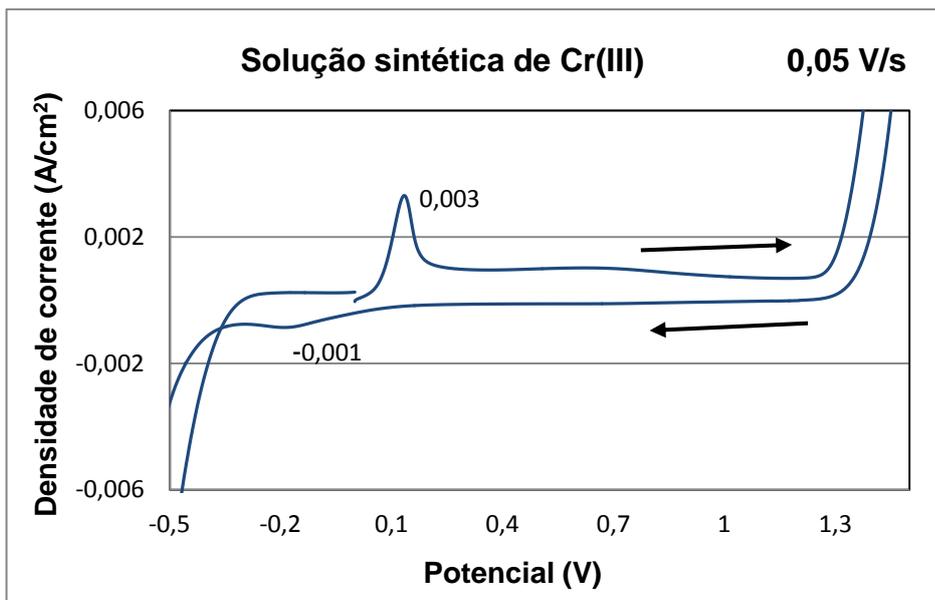


Figura 16 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cr (III), com taxa de varredura de 0,05 V/s

Através da figura 16 da voltametria cíclica para Cr (III) observa-se que há um pico de oxidação em um potencial de aproximadamente 0,15 V com uma variação de densidade de corrente até 0,003 A.cm⁻². O pico de redução também pode ser visualizado com um potencial de aproximadamente -0,2 V e uma densidade de corrente aproximada de -0,001 A.cm⁻².

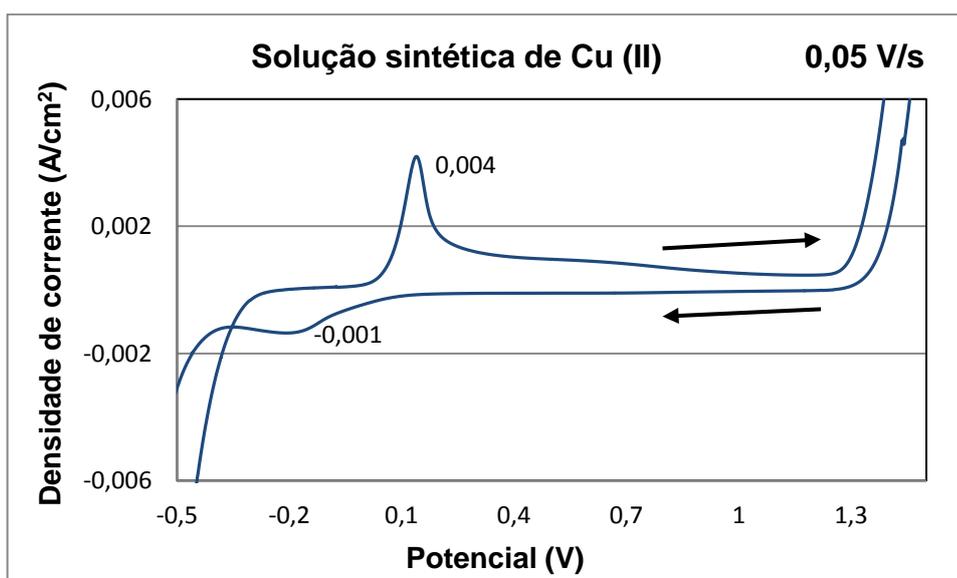


Figura 17 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cu (II), com taxa de varredura de 0,05 V/s

Para a solução de Cu (II) é possível observar que há um pico de oxidação no potencial de valor aproximado de 0,15 V com uma densidade de corrente variando até 0,004 A.cm⁻². Também se observa um pequeno pico de redução com potencial aproximado a -0,2 V e densidade de corrente de aproximadamente -0,001 A.cm⁻².

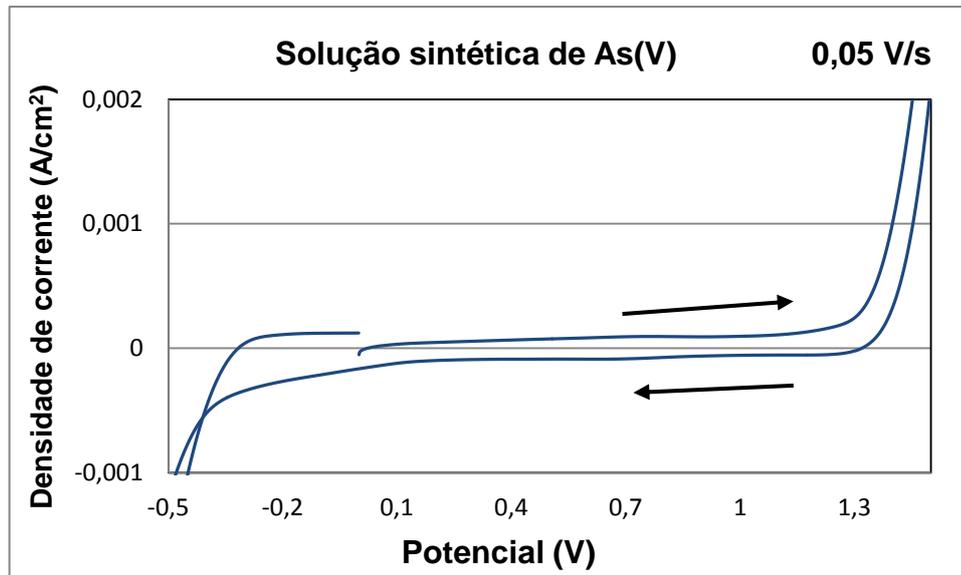


Figura 18 - Gráfico de Voltametria Cíclica para solução sintética de As (V), com taxa de varredura de 0,05 V/s

Na figura 18 para a solução sintética de As (V) não foi observado nenhum pico na varredura, nem de redução nem de oxidação.

5.3.2 Voltametria dos Efluentes Obtidos nos Testes Pilotos de Descontaminação

Foram realizados testes de voltametria cíclica para o efluente nos pilotos 1, 2 e 3 para possível análise da densidade de corrente característica do efluente em questão. Os voltamogramas encontram-se a seguir.

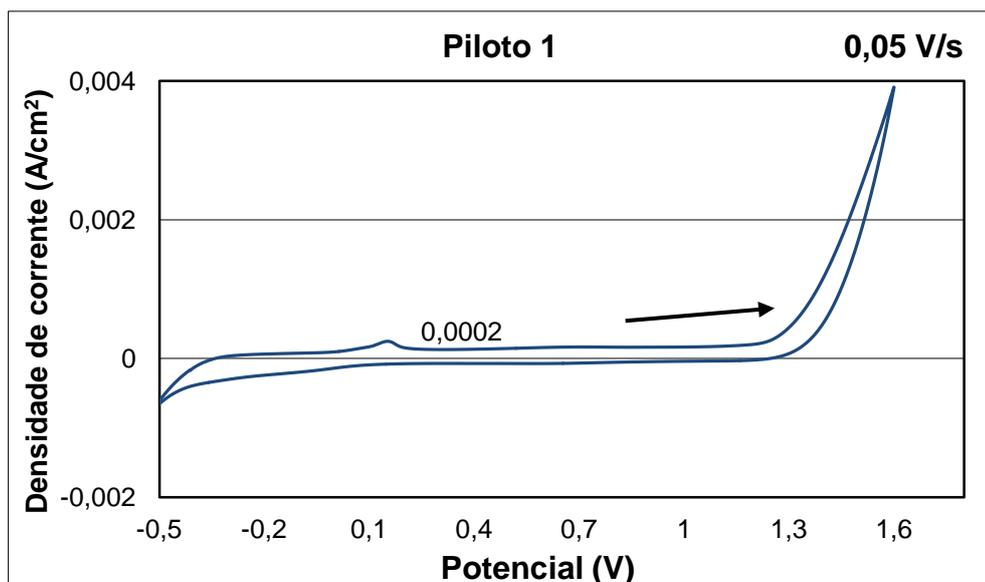


Figura 19 - Gráfico de Voltametria Cíclica do Piloto 1, com taxa de varredura de 0,05 V/s

Para a voltametria cíclica do Piloto 1 foi possível visualizar um pequeno pico de oxidação com potencial aproximado de 0,15 V e densidade de corrente de aproximadamente $0,0002 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Não se observou pico de redução.

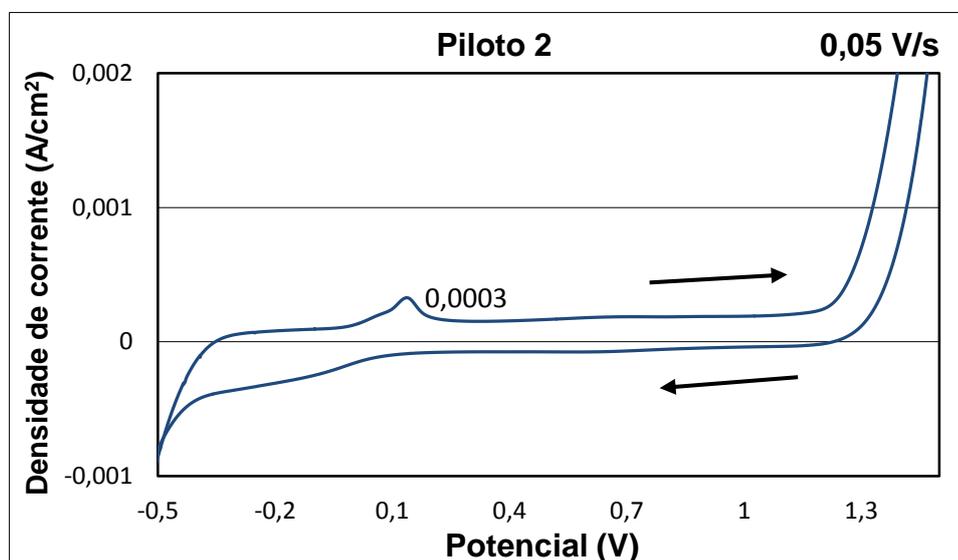


Figura 20 - Gráfico de Voltametria Cíclica para o Piloto 2, com taxa de varredura de 0,05 V/s

Para a voltametria cíclica do Piloto 2 também foi possível visualizar um pequeno pico de oxidação com potencial aproximado de 0,15 V e densidade de corrente de aproximadamente $0,0003 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Também não se observou pico de redução.

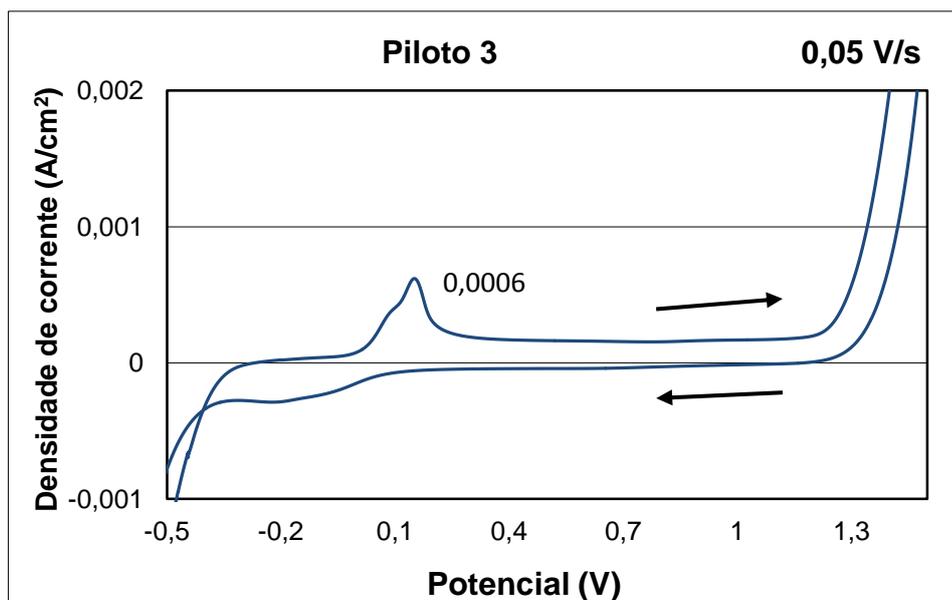


Figura 21 - Gráfico de Voltametria Cíclica para o Piloto 3, com taxa de varredura de 0,05 V/s

Para a voltametria cíclica do Piloto 3 também foi possível visualizar um pico de oxidação com potencial aproximado de 0,15 V e densidade de corrente de aproximadamente $0,0006 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Também não se observou pico de redução.

Todos os gráficos de voltametria cíclica dos pilotos apresentaram picos de oxidação no valor aproximado de 0,15 V com pequena variação no valor para a densidade de corrente. Porém não se pode concluir que este potencial é o de degradação da matéria orgânica, pois picos com valores próximos também resultaram nas voltametrias cíclicas das soluções sintéticas dos metais e arsênio. Dessa forma foram realizadas voltametrias com eletrodo de outro material, trocando-se o eletrodo de TiO_2/TiRu por eletrodo somente de Ti.

5.3.3 Voltametrias com Eletrodo de Ti

Segundo Xavier (2012), substituir o eletrodo de trabalho utilizado por um eletrodo de titânio resulta em varreduras com maiores potenciais positivos.

Testou-se então o eletrodo de Ti para as varreduras, repetindo-se no efluente do Piloto 2 e soluções sintéticas. A seguir se encontram os resultados obtidos.

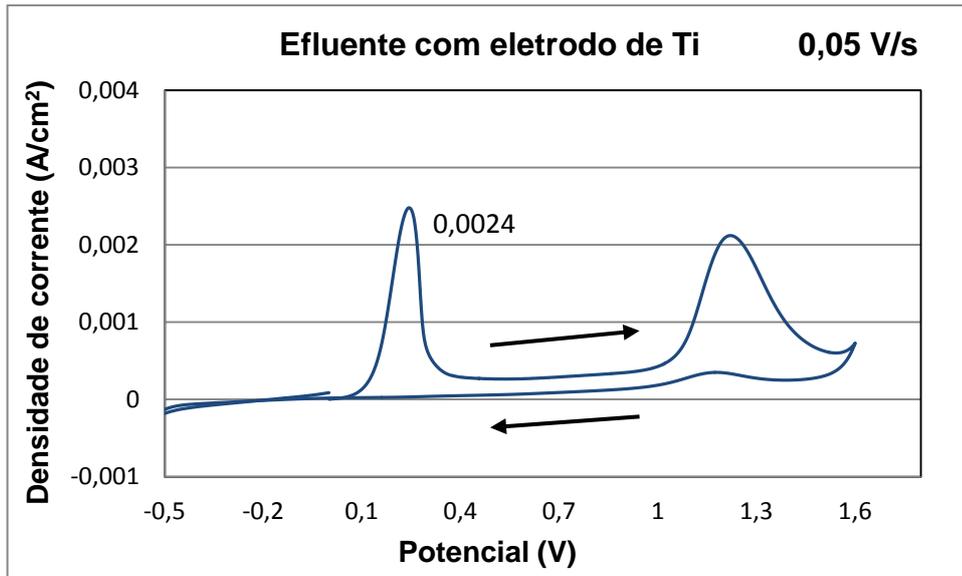


Figura 22 - Gráfico de Voltametria Cíclica do efluente com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de 0,05 V/s

Pode-se observar que para o efluente (Piloto 2) resultou novamente em um pico de oxidação próximo a 0,15 V, porém com uma densidade de corrente maior variando até $0,0024 \text{ A.cm}^{-2}$, e não se observou pico de redução. Também se observou um pico entre 1,2 e 1,4 V que não foi observado nas varreduras com TiO_2/TiRu .

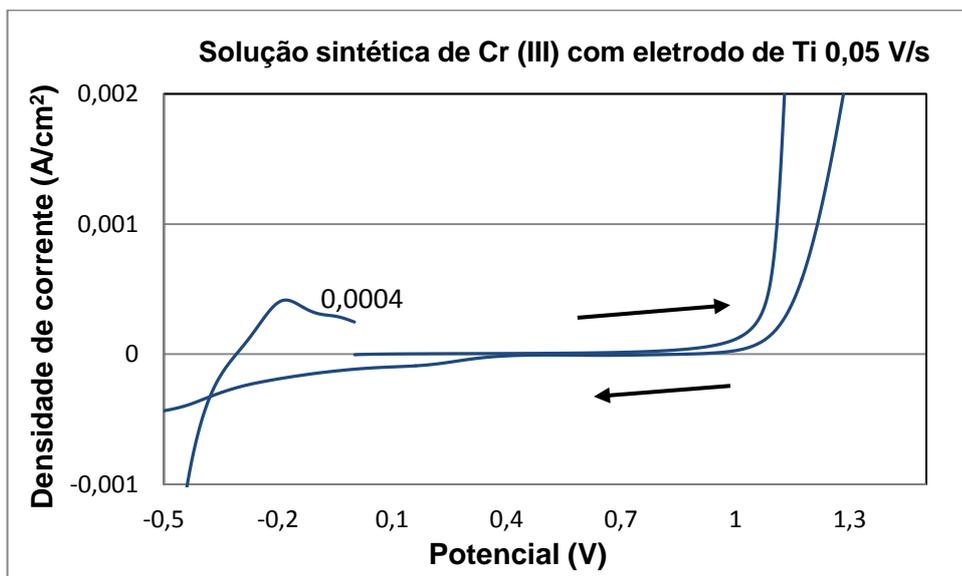


Figura 23 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cr (III) com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de 0,05 V/s

Para a solução sintética de Cr (III) observou-se um resultado diferente do obtido com eletrodo de TiO_2/TiRu , com pico de oxidação com valor de potencial de aproximadamente $-0,2\text{ V}$ e densidade de corrente próxima a $0,0004\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Também não foi observado pico para redução com o eletrodo de Ti.

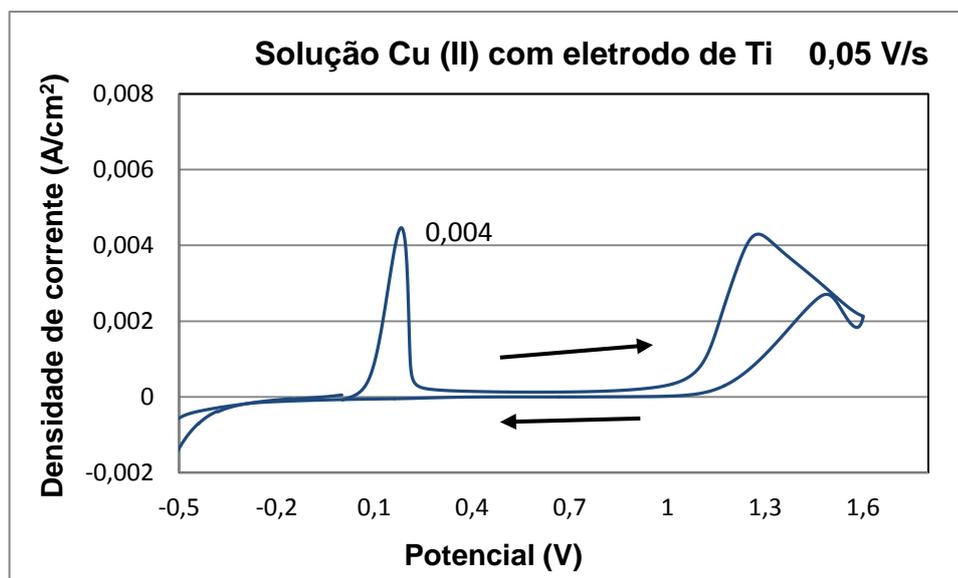


Figura 24 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de Cu (II) com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de $0,05\text{ V/s}$

Para a solução sintética de Cu (II) observou-se um pico de oxidação com potencial aproximado a $0,15\text{ V}$ e densidade de corrente variando até $0,004\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, também não se observou pico de redução. Pode-se observar novamente o pico de redução entre $1,2$ e $1,4\text{ V}$.

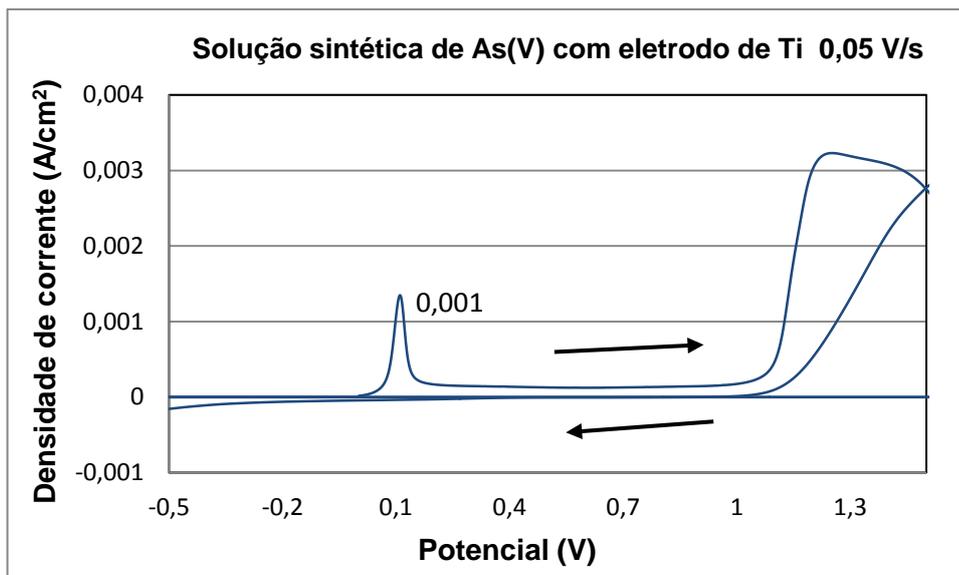


Figura 25 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de As (V) com eletrodo de Ti, com taxa de varredura de 0,05 V/s

Com o eletrodo de titânio foi possível observar um pico de oxidação na solução sintética de arsênio que não se observou com o outro eletrodo de TiO_2/TiRu . O pico do metalóide foi observado com valores de potencial próximo a 0,15 V e densidade de corrente variando até $0,001 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Assim como com o eletrodo de TiO_2/TiRu não foi observado pico de redução.

Tanto a voltametria do efluente como a das soluções sintéticas dos metais e arsênio resultou em um novo pico entre 1,2 e 1,4 V, dessa forma foi realizada uma voltametria cíclica para a solução utilizada como branco, contendo água e H_2SO_4 com pH aproximado a 1,5.

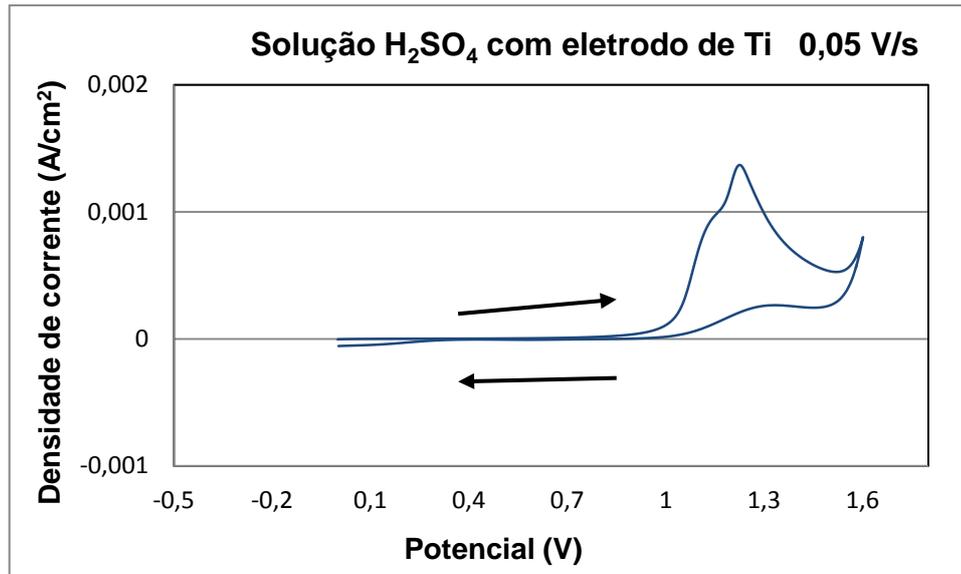


Figura 26 - Gráfico de Voltametria Cíclica da solução sintética de H_2SO_4 , com taxa de varredura de 0,05 V/s

Com base no voltamograma da solução sintética de H_2SO_4 (branco), pode-se concluir que o pico que resultou em todos outros voltamogramas com valor entre 1,2 e 1,4V é do ácido sulfúrico.

Após todas estas análises de voltametria cíclica conclui-se que não será possível utilizar o valor de 0,15 V como potencial de oxidação/redução da matéria orgânica, pois este valor foi encontrado tanto para o efluente como para as soluções sintéticas.

Baseado em Silva (2014) que utilizou os mesmos métodos de tratamentos por POA's e Santos (2014) que trabalhou com o mesmo efluente optou-se, portanto, em utilizar uma densidade de corrente de $5 A.cm^{-2}$.

5.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE

O efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA – Arseniato de Cobre Cromatado – passou pelos tratamentos de Processos Oxidativos e Processos Oxidativos Avançados, sendo utilizado para os tratamentos o efluente do Piloto 2, os resultados encontram-se a seguir.

5.4.1 Fotólise (F)

O efluente foi tratado com o processo de fotólise, utilizando como fonte de radiação UV uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, com a potência de 250 W sem o bulbo externo e acoplada a um tubo de quartzo. O processo teve duração de 8 horas e foram retiradas alíquotas para análise a cada 2 horas. A tabela 10 apresenta os resultados médios de pH, condutividade, DQO e COD com seus desvios padrões, após processo.

Tabela 10 – Resultados da caracterização do efluente após a fotólise.

Tempo (h)	pH	Cond. (mS.cm ⁻¹)	d.p	DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	d.p	COD (mg C.L ⁻¹)	d.p
2	1,1	54,9	0,1	1305	357	594	7
4	1,1	55,0	0,1	949	286	582	7
6	1,1	55,5	0,5	1026	117	568	18
8	1,1	55,8	0,3	1034	349	566	4

Pode-se observar que os valores para pH mantiveram-se iguais até o final do tratamento. A condutividade manteve-se praticamente constante até o tempo final. Para a demanda química de oxigênio houve uma diminuição, porém se for observado os altos valores de desvio padrão pode-se dizer que esses valores não se alteraram. Para carbono orgânico dissolvido se observa uma redução com o tempo de ensaio. A tabela 11 apresenta os resultados médios e desvios padrões, para os metais e metalóide após o processo de fotólise.

Tabela 11 - Resultados de As, Cr e Cu após fotólise

Tempo (h)	As (mg.L ⁻¹)	d.p	Cr (mg.L ⁻¹)	d.p	Cu (mg.L ⁻¹)	d.p
2	85	1,1	73	0,1	56	0,0
4	88	2,5	71	0,7	57	0,1
6	85	2,0	74	0,4	58	0,4
8	88	3,4	76	2,5	58	0,8

Pode-se observar, de acordo com a tabela 11, que os resultados para arsênio e para os metais, levando-se em consideração os desvios padrão, não são significativos permanecendo os mesmos.

5.4.2 Fotocatálise Heterogênea (FH)

No processo de fotocatalise heterogênea assim como no processo de fotólise foi utilizado como fonte de radiação UV uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, com potência de 250 W sem o bulbo externo e acoplada a um tubo de quartzo. Para a FH ainda adicionou-se dois catalisadores ao redor do bulbo de quartzo, um interno composto por $Ti_{0,7}Ru_{0,3}/Ti$ e outro externo composto por TiO_2/Ti .

O processo também teve a duração de 8 horas sendo coletadas amostras para análise a cada 2 horas. Os resultados de FH encontram-se abaixo na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados após FH

Tempo (h)	pH	Cond. (mS.cm ⁻¹)	d.p	DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	d.p	COD (mg C.L ⁻¹)	d.p
2	1,1	56	2	2098	323	593	4
4	1,1	56	2	1604	87	585	3
6	1,1	56	1	1423	122	580	2
8	1,1	57	2	1419	646	570	1

Os resultados para fotocatalise heterogênea foram semelhantes aos de fotólise, com relação ao pH e condutividade, que se mantiveram constantes. Pode-se ainda observar diminuição de DQO e COD, porém se os valores de desvio padrão forem aplicados observa-se que não houve diminuição e sim os valores mantiveram-se constantes.

Pode-se observar segundo a tabela 13 que os resultados para arsênio e para os metais, levando-se em consideração os desvios padrão, não são significativos permanecendo os mesmos, como já visto no processo de fotólise.

Tabela 13 - Resultados para As, Cr e Cu após FH

Tempo (h)	As (mg.L ⁻¹)	d.p	Cr (mg.L ⁻¹)	d.p	Cu (mg.L ⁻¹)	d.p
2	90	7	81	6	60	4
4	87	3	77	6	58	3
6	89	1	81	4	62	2
8	89	4	81	4	61	4

5.4.3 Medidas da Intensidade de Radiação e Cálculo da Intensidade de Radiação e dose UV

Como não se obteve resultados considerados significativos para os processos realizados, resolveu-se fazer uma análise de medida da intensidade de radiação UV. As medidas da intensidade de radiação UV sobre a superfície externa do bulbo de quartzo (Fotólise) e na superfície dos catalisadores (Fotocatálise Heterogênea) estão apresentadas na tabela 14.

Tabela 14 - Medidas de intensidade de radiação UV

Lâmpada	Meio	Radiação (mW.cm ⁻²)
250 W	Água Deionizada	0,510
	Efluente	0,252

Verifica-se uma redução de radiação de 50% da medida de radiação na água deionizada (MilliQ) em relação ao efluente. Isso indica que parte da matéria orgânica poderá ser degradada por fotólise, já que há uma interação entre o efluente e a radiação. Entretanto, como o efluente absorve grande quantidade de radiação, isso pode diminuir a quantidade de radiação que chega aos catalisadores, podendo reduzir assim a eficiência na geração de lacunas fotogeradas e na produção do radical hidroxila. Isso pode explicar o porquê da diminuição da DQO ter sido menor na fotocatalise heterogênea do que na fotólise. Com auxílio das equações 16 e 17 calculou-se o tempo de exposição do efluente a radiação UV e a dose de radiação, descritas na tabela 15.

Tabela 15 - Resultados de radiação UV e dose de radiação no efluente

Tempo de tratamento (minutos)	Tempo de exposição à radiação (minutos)	Dose de radiação (mW.min.cm ⁻²)
120	48	12
240	96	24
360	144	36
480	192	48

Observou-se que o tempo de radiação e a dose de radiação aumentam com o tempo de tratamento, portanto, poderá haver uma influência da dose de radiação UV na degradação de matéria orgânica com o passar do tempo.

As características de emissão e geometria da fonte luminosa são fatores decisivos para a eficiência de um reator fotoquímico. Neste trabalho foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio, de alta pressão, apresentando um espectro de emissão caracterizado por cobrir toda a região UV, o que favorece tanto a absorção dos compostos orgânicos por fotólise direta (banda de emissão na região UV 254 nm), quanto à excitação do semicondutor (banda de emissão na região UV 365 nm). O uso do reator anelar com irradiação negativa favorece a absorção da radiação UV pelo sistema reacional contido no volume do reator anelar, produzindo maior eficiência de radiação UV emitida por uma fonte extensa, até porque a irradiação que atinge o catalisador diminui com o aumento do raio.

5.4.4 Eletrólise (EL)

Para o processo de Eletrólise foi utilizada uma fonte elétrica com uma densidade de corrente de 5 A.cm^{-2} e o potencial inicial gerado foi de 2,5 V. Foi utilizado ainda dois catalisadores ao redor de um bulbo de quartzo, um interno composto por $\text{Ti}_{0,7} \text{Ru}_{0,3}/\text{Ti}$ e outro externo composto por TiO_2/Ti . O tempo de duração foi o mesmo utilizado pelos outros processos, 8 horas, sendo as amostras coletadas a cada 2 horas. Os resultados do processo de eletrólise encontram-se na tabela 16.

Tabela 16 - Resultados após eletrólise

Tempo (h)	pH	d.p	Cond. (mS.cm^{-1})	d.p	DQO ($\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$)	d.p	COD (mg C.L^{-1})	d.p
2	1,1	0,0	55	0	1847	178	562	8
4	1,1	0,0	55	0	1255	180	559	3
6	1,1	0,0	56	1	962	300	557	6
8	1,1	0,0	56	0	739	106	547	1

Como obtido em resultados anteriores, observou-se que o pH e a condutividade mantiveram-se constantes durante o tratamento. O COD diminuiu como nos outros processos. Para DQO ocorreu uma diminuição considerável de

mais da metade do valor inicial, o que não se tinha visualizado nos outros processos, sendo este então o melhor processo até o momento.

Como para DQO o processo de eletrólise teve melhores resultados, optou-se por fazer um tratamento com maior tempo de duração, 16 horas. Os resultados encontram-se na tabela 17.

Tabela 17 - Resultado DQO para eletrólise 16 h

t (h)	DQO (mg.L⁻¹)
12	762
16	1189

Após processo de tratamento de eletrólise de 16 horas pode-se concluir que o aumento no tempo de tratamento não foi eficiente como se imaginava, pois com 8 horas de tratamento tinha-se um valor de DQO de 739 mg.L⁻¹. Sendo assim esperava-se que com 16 horas esse valor continuasse diminuindo. Porém, esse valor começou a aumentar, esse aumento pode estar relacionado ao maior tempo de exposição ao tratamento. Visto que com o aumento no tempo, aumenta a matéria orgânica que vai sendo dissolvida, com essa degradação as moléculas podem diminuir e isso faz com que sejam melhores detectadas, pois DQO é melhor analisada quando se tem moléculas pequenas.

Os resultados para arsênio, cromo e cobre, encontram-se na tabela 18.

Tabela 18 - Resultados para As, Cr e Cu após eletrólise

Tempo (h)	As (mg.L⁻¹)	d.p	Cr (mg.L⁻¹)	d.p	Cu (mg.L⁻¹)	d.p
2	78	4	73	2	33	1
4	77	1	72	2	17	1
6	78	0	73	1	9	1
8	77	1	75	1	6	0

Observa-se na tabela 18 resultados semelhantes aos das outras técnicas, sem variação significativa para arsênio e cromo. Já para cobre houve uma diminuição significativa de 58 mg.L⁻¹ para 6 mg.L⁻¹, podendo ter ocorrido uma eletrodeposição de cobre. Para confirmação realizou-se a análise de Fluorescência de Raios-X (FRX). A tabela 19 demonstra os resultados do FRX.

Tabela 19 - Resultados de FRX para cobre

Amostra	Cu (%)
1	0,064
2	43,106
3	41,821
4	0,595
5	0,068

A análise de FRX foi realizada em 5 partes diferentes do eletrodo, resultando eletrodeposição de cobre nas partes analisadas 2 e 3. Pode-se então concluir que a diminuição de cobre no efluente tratado está relacionada à eletrodeposição do metal.

Segundo Santos (2014), que utilizou uma corrente de 5 A para eletrodeposição de cobre para tratar o efluente contendo CCA, a matéria orgânica não influencia na eletrodeposição de cobre. A deposição eletrolítica é uma tecnologia utilizada para o tratamento de águas residuais, uma vez que permite a remoção de metais solúveis e os metais sólidos resultantes podem ser reciclados e transformados em novos produtos após a purificação.

Do ponto de vista do tratamento do efluente, a eletrodeposição de cobre ocorrida no eletrodo após a eletrólise foi positiva e não causa impacto na oxidação da matéria orgânica.

5.4.5 Fotoeletrooxidação (FEO)

Para o processo de fotoeletrooxidação utilizou-se todas as técnicas utilizadas anteriormente, agora em conjunto.

Como fonte de radiação UV utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, com potência de 250 W sem o bulbo externo e acoplada a um tubo de quartzo, dois catalisadores ao redor do bulbo, um interno composto por $Ti_{0,7}Ru_{0,3}/Ti$ e outro externo composto por TiO_2/Ti , uma fonte elétrica com uma densidade de corrente de $5 A \cdot cm^{-2}$ e um potencial inicial gerado de 2,5 V. O tempo de duração foi o mesmo utilizado pelos outros processos, 8 horas, sendo as amostras coletadas a cada 2 horas. Os resultados do processo de FEO encontram-se na tabela 20.

Tabela 20 - Resultados após fotoeletrooxidação

Tempo (h)	pH	d.p	Cond. (mS.cm ⁻¹)	d.p	DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	d.p	COD (mg C.L ⁻¹)	d.p
2	0,9	0,0	54	0	1833	132	575	5
4	0,9	0,0	55	0	1671	16	561	20
6	1,0	0,0	55	0	1330	81	565	16
8	1,0	0,0	55	0	1097	399	563	10

Através da tabela 20 pode-se observar que todos os resultados se mantiveram em relação às técnicas em separado. O pH e a condutividade mantiveram-se constantes. Para DQO obteve-se uma diminuição significativa. Para COD observa-se uma pequena diminuição. Os resultados de FEO para arsênio, cromo e cobre encontram-se na tabela 21.

Tabela 21 - Resultados para As, Cr e Cu após FEO

Tempo (h)	As (mg.L ⁻¹)	d.p	Cr (mg.L ⁻¹)	d.p	Cu (mg.L ⁻¹)	d.p
2	71	1	75	0	31	2
4	69	1	75	0	17	3
6	67	0	74	1	9	1
8	69	1	76	3	5	2

Como pode ser observado não se tem uma variação significativa para arsênio e cromo se aplicado os desvios padrão nos resultados, permanecendo os mesmos constantes. Já para cobre novamente ocorreu uma grande variação, porém como a técnica de FEO é o conjunto de todas as técnicas e a eletrólise faz parte delas pode-se concluir que houve eletrodeposição de cobre no cátodo novamente.

Como para todos os processos de tratamentos aplicados no efluente houve uma pequena diminuição no valor do carbono orgânico dissolvido foi realizado um dos tratamentos com prévia filtração, do efluente inicial, usando o efluente do piloto 2 e o processo de eletrólise. Essa filtração foi realizada com filtro em fibra de vidro de 1,5 µm (Whatman 934-AH). Os resultados deste tratamento encontram-se na tabela 22.

Tabela 22 - Resultados para COD com filtração

Tempo (h)	COD (mg C.L⁻¹)
2	584
4	578
6	558
8	559

Pode-se concluir que a análise de carbono orgânico dissolvido com o efluente filtrado obteve resultados próximos aos sem filtração.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações finais desse estudo em relação ao desenvolvimento dos testes realizados mostraram que:

- Caracterização do efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA

O efluente que foi gerado no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA é um efluente complexo, devendo passar por um processo de tratamento, para que possa vir a atender os parâmetros da legislação ambiental. A caracterização deste efluente se fez necessário para que se pudesse indicar o tratamento mais adequado para a possível remoção dos elementos e descarte apropriado.

- Especificação dos elementos Cromo e Arsênio

Para a especificação de cromo foi utilizado o método descrito pela ABNT NBR 13738 de 1996, empregado para analisar cromo (VI). O resultado obtido indica que a concentração de cromo (VI) está abaixo do limite de detecção do método, concluindo-se que todo cromo presente no efluente se encontra na forma de cromo (III), sendo considerado um bom resultado, pois cromo (VI) é a forma mais perigosa deste metal, carcinogênico.

Para a especificação de arsênio testou-se a técnica descrita em IAEA-TECDOC-1542 de 2007. Esta descreve a especificação do metaloide por HG-AAS com ácido acético, que é utilizado para determinar As (V), porém não se obteve sucesso com esta técnica, não sendo possível obter resultados confiáveis para as amostras testadas.

- Voltametria Cíclica

Para os ensaios de voltametria cíclica, a intenção da técnica era resultar em uma densidade de corrente para ser utilizada pelas técnicas de eletrólise e fotoeletrooxidação para a degradação da matéria orgânica. Com isso foram feitas as

voltametrias do efluente e também de soluções sintéticas criadas para analisar a densidade de corrente do efluente como um todo e só dos metais contidos no mesmo.

Porém os resultados encontrados para o efluente e para as soluções sintéticas obtiveram uma densidade de corrente com valores próximos, não sendo possível concluir se a densidade de corrente encontrada seria da matéria orgânica a ser degradada, ou dos metais e metalóide. Assim, decidiu-se utilizar uma densidade de corrente média de 5 A.cm^{-2} para os processos de eletrólise e fotoeletrooxidação.

- Processos de tratamento do efluente

Os Processos Oxidativos foram utilizados para degradar a matéria orgânica presente no efluente, os resultados de cada técnica, foram os seguintes:

Fotólise – observando-se os resultados obtidos para esta técnica pode-se concluir que não houve variação na condutividade do efluente. Também foi possível observar uma diminuição no resultado da demanda química de oxigênio. Para os metais não se observa diferenças significativas após o processo.

Fotocatálise Heterogênea – para o processo de FH observou-se resultados similares aos do processo de fotólise, com diminuição de DQO. Porém, esta diminuição de DQO para FH não foi tão significativa como para fotólise, sendo menor que 50%. Para os metais também não foi observado mudanças significantes.

Como os resultados dos processos de F e FH realizados não foram considerados bons, pois se esperava diminuir quase toda DQO, foram analisadas as medidas de intensidade de radiação UV. Através dessas análises verifica-se uma redução de radiação de 50% da medida de radiação, logo se concluiu que o efluente absorve grande quantidade de radiação, o que diminuiu a quantidade de radiação que chega aos catalisadores, reduzindo assim a eficiência na produção do radical hidroxila, quando da utilização de FH.

Eletrólise – para o processo de EL pode-se destacar, como nas outras técnicas utilizadas, o aumento da condutividade. Porém observou-se uma diminuição na DQO de aproximadamente 68%, sendo esta a mais significativa das técnicas, para este parâmetro. Portanto, optou-se por fazer uma eletrólise com maior

tempo de duração, 16 horas, porém os resultados não foram satisfatórios. Já para os metais, diferente das outras técnicas, observou-se eletrodeposição de cobre.

Fotoeletrooxidação – para a técnica de FEO como para as outras técnicas observou-se diminuição da DQO. Para os metais foram observados os mesmos resultados que para eletrólise, pois a FEO utiliza todas as técnicas em conjunto, sendo assim foi possível observar que houve a eletrodeposição de cobre.

Por fim, na comparação entre as técnicas utilizadas, concluiu-se que a mais eficiente delas para a degradação da matéria orgânica foi a técnica de Eletrólise com 68% de redução da matéria orgânica, seguida pela técnica da Fotólise com redução de 55%, Fotoeletrooxidação com redução de 52% e Fotocatálise Heterogênea com redução de 38%.

Mesmo com uma redução significativa de 68%, não se obteve o resultado esperado que era de eliminar toda a matéria orgânica. Esperava-se eliminar toda a matéria orgânica ou diminuí-la até o valor de referência da legislação, que é de 400 mg O₂.L⁻¹. Para isso, mais estudos serão necessários para o aperfeiçoamento dos processos.

7 CONCLUSÕES

- O efluente gerado na descontaminação da madeira tratada com CCA é um efluente ácido, com elevada carga orgânica, metais (Cu e Cr) e arsênio;
- Dentre os processos utilizados (PO's e POA's) o que obteve melhores resultados foi o processo de eletrólise, que foi capaz de degradar 68% da matéria orgânica no tempo de 8 horas. Neste processo também se observou a eletrodeposição de cobre reduzindo aproximadamente 90% da quantidade do metal no efluente;
- Para os resultados de COD esperava-se uma diminuição significativa dos valores, porém houve uma diminuição aproximada de 3%. Essa pequena diminuição pode estar relacionada ao tempo de exposição dos processos, que podem ter aumentado o valor de matéria orgânica dissolvida no efluente.

8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar e desenvolver a metodologia para a Especificação de Arsênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos;
- Otimizar os parâmetros utilizados nos Processos Oxidativos Avançados para que sejam possíveis melhores resultados eliminando a matéria orgânica de acordo com os parâmetros ambientais;
- Realizar Eletrodialise no efluente após ser eliminada a matéria orgânica, para separar os metais, visando o reuso da água.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos Sólidos – Classificação, NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água – Determinação de Cromo Hexavalente – Método Colorimétrico da Difenilcarbazida, NBR 13738. Rio de Janeiro, 1996.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água – Determinação de Resíduos (Sólidos) – Método Gravimétrico, NBR 10664. Rio de Janeiro, 1989.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água – Determinação do pH – Método Eletrotérmico – Método de ensaio, NBR 9251. Rio de Janeiro, 1986.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água – Determinação da condutividade e da resistência elétrica, NBR 14340. Rio de Janeiro, 1999.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água – Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) - Método de refluxo aberto, refluxo fechado - Titulométrico e refluxo fechado - Colorimétrico - Método de ensaio, NBR 10357. Rio de Janeiro, 1988.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*. V. 36, p. 1143-1154, 2002.

ALVEREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D., The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part. 2: The removal of phenols and compounds from aqueous effluents. *Electrochimica Acta*, v.44, nº 14, p. 2483-2492, 1999.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington: American Public Health Association; AWWA; WPCF, 1999.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation by means of hydrogen peroxide of aromatic substrates in water/goethite slurry. *Water Research*. V. 36, p. 4691-4698, 2001.

AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; PALMISANO, I.; SCHIAVELLO, M. Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems; Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspension of TiO₂. *Journal of Catalysis*, v. 153, p. 32-40, 1995.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R., "Electrochemical methods. Fundamentals and Applications", 1980.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*. V. 53, p. 131-144, 1999.

BECKHOFF, B.; KANNGIEFER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. (EDS.). *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*. Springer, Berlin, 2006.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*. v. 25, p. 477-482, 2002.

BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 28p, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe da classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 396, de 7 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA .

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

BRASIL. RIO GRANDE DO SUL. Resolução nº 128, de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA.

BRAUN, A. M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, C. A. O. Up-Scaling photochemical reactions in: *Advances in Photochemistry*. 1993.

BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O., "Electrochemistry: principles, methods, and applications", Oxford University Press, ISBN 0 19 855389 7, Oxford, 1993.

CARVALHO, L. M. et al., Especificação Analítica de Compostos de Arsênio Empregando Métodos Voltamétricos e Polarográficos: Uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. Química Nova, Vol. 27, Nº 2, 261-269, 2004.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G., "O Uso de Radiação Ultravioleta para o Pré-tratamento de Amostras em Análise Inorgânica", Química Nova, v. 26, p. 913-921, 2003.

CETESB – Qualidade das águas superficiais do estado de São Paulo, Governo do estado de São Paulo , Secretária do Meio Ambiente, Companhia Ambiental do estado de São Paulo, 2014.

CHIANG, L. C., CHANG, J. E., TSENG, S., Electrochemical oxidation retreatment of refractory organic pollutants. Water Science Technology , v. 36, nº 2-3, p. 123-130, 1997.

CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S.-I. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. Applied Catalysis B: Environmental. V. 39, (2), p.125-133, 2002.

CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S.-I. Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter. Chemical Engineering Journal. v. 98, (3), p. 245-253, 2004.

CLAUSEN, C. A. Bacterial associations with decaying wood: A review. International Biodeterioration & Biodegradation, v.37, p.101-107,1996.

CLAUSEN, C.A.; KARTAL, S.N.; MUEHL, J. Particle board made from remediated CCA treated wood: Evaluation of panel properties. Forest Products J. v. 51, p. 61-64, 2001.

CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., Eaton, A.D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, USA, 3-66, 1998.

COMNINELLIS, C. H., DE BATISTI, A., Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. Journal de Chimie Physique et de Physico-ChemieBiologique, v. 93, p. 673-679, 1996.

CORNELIS, R. (Ed.). Handbook of Elemental Speciation. Bélgica: John Wiley e Sons, Ltd, 2005.

DEZOTTI, M. Curso de "Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos" oferecido pelo Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, de 4 de maio a 30 de setembro de 1998.

FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S., "Eletrocatalytic Properties of Ru+Ti+Ce Mixed Oxide Electrodes for the Cl₂ Evolution Reaction", Eletrochimica Acta, vol. 42, p 3525-3530, 1997.

FERRARINI, S. F. ; SANTOS, H.S. ; MIRANDA, L.G. ; AZEVEDO, C.M.N. ; PIRES, M.J.R. Classificação de resíduos de madeira tratada com preservativos à base de arseniato de cobre cromatado e de boro/flúor. *Química Nova*, vol. 35, nº 9, p. 1767-1771, 2012.

FERRARINI, S. F.; Estabelecimento de Metodologia para Remoção de Cobre, Cromo e Arsênio de Resíduos de Madeira Tratada com Arseniato de Cobre Cromatado - CCA. Porto Alegre. 2012. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. H., Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry*, v. 5, p. 71-91, 1997.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P.P., “Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas”, *Química Nova*, vol. 23 (4), p 504-511, 2000.

FUKUNAGA, M. T., Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através da eletrólise foto-assistida. Dissertação de Mestrado. Campinas. 2003. Universidade Estadual de Campinas-SP.

GHALY, M. Y.; HÄRTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study. *Waste Management*. V. 21, p. 41-47, 2001.

GIRARD, L.; HUBERT, J. Speciation of chromium (VI) and total chromium determination in welding dust samples by flow-injection analysis coupled to atomic absorption spectrometry. *Talanta* 43, 1965-1974, 1996.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K., “UV-photooxidation as Pretreatment Step in Inorganic Analysis of Environmental Samples”, *Analytica Chimica Acta*, v. 325, p.111-133, 1996.

HAMULA, C.; WANG, Z.; ZHANG, H.; KWON, E.; LI, X.F.; GABOS, S.; LE, X.C. Chromium on the Hands of Children After Playing in Playgrounds Built from Chromated Copper Arsenate (CCA)-Treated Wood. *Environmental Health Perspectives*, 114(3), p. 460, 2006.

HELSEN, L., Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermo chemical conversion processes. *Environmental Pollution*, 134, p. 301-314, 2005.

HEMOND, H. F.; SOLO-GABRIELE, H. M. Children's Exposure to Arsenic from CCA Treated Wooden Decks and Playground Structures, *Risk Analysis*, 24(1). p. 51, 2004.

HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H. Photodegradation of surfactantes. V. Photocatalytic Degradation of Surfactants in the Presence of Semiconductor Particles by Solar Exposure. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 47, p. 102-112, 1989.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 69-96, 1995.

HU, Z.; WANG, X.; GAO, J.; DENG, H.; HOU, J.; LU, X.; KANG, J., A Study on water treatment induced by plasma with contact glow discharge electrolysis. *Plasma Science & Technology*, v.3, nº 5, p. 927-932, 2001.

IAEA-TECDOC-1542 – International Atomic Energy Agency - Speciation Analysis of Arsenic, Chromium and Selenium in Aquatic Media Proceedings of a final research coordination meeting held in Vienna, March 2007.

JANG, Y. C.; TOWNSEND, T. G.; WARD, M.; BITTON, G., Leaching of Arsenic, Chromium, and Copper in a Contaminated Soil at a Wood Preserving Site. *Environmental Contamination and Toxicology*, 69, p.808-816, 2002.

JANIN, A.; BLAIS, J. F.; DROGUI, P. Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), p. 136, 2009.

JANIN, A.; COUDERT, L.; BLAIS, J.F; MERCIER, G.; COOPER, P.; GASTONGUAY, L.; MORRIS, P. Design and performance of a pilot-scale equipment for CCA treated wood remediation. *Separation and Purification Technology*, v. 85, p. 90–95, 2012.

KIN, Y. S.; SINGH, A. P.; Micromorphological characteristics of wood biodegradation in wet environments: a review. *Iana Journal*, v.21, n. 2, p. 135-155, 2000.

KOTAS, J.; STASICKA, Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 263 – 283, 2000.

KUMAR, S.J., OSTAPCZUK, P., EMONS, H. Determination of total chromium in terrestrial and marine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pressure digestion. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*. 350, p.171-175,1997.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. *Química Nova*. v. 25, (1), p. 78-82, 2002.

KWON, E.; ZHANG, H.; WANG, Z.; JHANGRI, G.S.; LU, X.; FOK, N.; GABOS,S.; LI, X.F.; LE, C.X. Arsenic on the Hands of Children after Playing in Playgrounds, *Environmental Health Perspectives*, 112(14), p. 1375, 2004.

MA, H.W., HUNG, M.L., CHEN, P.C. A systemic health risk assessment for the chromium cycle in Taiwan, *Environmental International*, v. 33 (2), p. 206–218, 2007.

Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007.

MARMITT, S.; PIROTTA, V. L.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MILACIC, R., STUPAR, J., KOZUH, N., KOROSIN, J. Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium (VI) in soil extracts. *Analyst* 117, 125-130, 1992.

MOGHADDAM, A. H.; MULLIGAN, C. N. Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal, *Waste Management*, 28(3), p. 628, 2008.

MONTEIRO, M.I.C., FRAGA, I.C.S., YALLOUZ, De OLIVEIRA, A. V., N.M.M., RIBEIRO, S.H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. *Talanta* 58, 629-633, 2002.

MORAIS, J. L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Curitiba. 2005. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química, setor de ciências exatas. Universidade Federal do Paraná.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, *Proceedings Estonian Academy Science Chemistry*, 50 (2), 2001, pp. 59-80.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F., “A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental”, *Química Nova*, v. 21 (1), p 69-72, 1998.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V.G.K.; RITTA, A.G.S.L.; AUCÉLIO, R.Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos, *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical – biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B*. v. 27, (3), p.153–168, 2000.

PARRA, S. Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Lusanne, 2001. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL.

PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. New integrated photocatalytic- biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.36, p. 131–144, 2002.

PELEGRINI, R.T.; FREIRE, R.S.; DURÁN, N.; BERTAZZOLI, R., "Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide Electrode: Process Test of Phenol Synthetic Solution and Its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent", *Environmental Science & Technology*, v. 35, p. 2849-2853, 2001.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, H. D.; DURAN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. *Química Nova*. v. 20, (2), p. 186-190, 1997.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M.; REYES, H. D.; MANSILLA, H. D.; DURAN, N. Evolution of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents. *Chemosphere*. v. 36, p. 2119-2133, 1998.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, applied catalysis B. *Environmental*, v.47, p. 219-256, 2004.

PFLAUM, R.T.; HOWICK L.C. The Chromium-Diphenylcarbazide Reaction. *Journal of the American Chemical Society* 78, 4862-4866, 1956.

PONTIUS F.W., BROWN K.G., CHEN, C.J. Health implications of arsenic in drinking water. *Journal American Water Works Association*, v.86, n.9, p.52-63, 1994 apud VIRARAGHAVAN et al., 1999.

RAJESHWAR, K., IBANEZ, J.G. Applications of Ion Exchange Membranes: Electrodialysis. *Environmental Electrochemistry*, p.361-497, 1997.

REED, K.; JIMENEZ, M.; FREEMAN, N.C.G.; LIOY, P. J. Quantification of children's hand and mouthing activities through a videotaping methodology, *Journal of Exposure Analysis & Environmental Epidemiology*, 9(5), p. 513, 1999.

REVISTA DA MADEIRA. Preservação. São Paulo: n. 68, ano XII, dez. 2002.

REVISTA DA MADEIRA. Postes de eucalipto tratado. São Paulo: n.97, ano XVI, jun. 2006.

RODRIGUES-BARRETO, M. Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados. Curitiba, 2001. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, Universidade Federal do Paraná.

SADHRA, S.S., WHEATLEY, A.D., CROSS, H.J. Dietary exposure to copper in the European Union and its assessment for EU regulatory risk assessment. *Science Total Environmental*, v. 374 (2-3), p. 223-234, 2007.

SANT`ANA, T. D.; OLIVEIRA, F. F.; NETO, J. V.; ZANDONADE, E.; KELLER, R.; GONÇALVES, R. F., "Influência do Tempo de Funcionamento das Lâmpadas UV na Eficiência de Reatores de Desinfecção de Esgoto Sanitário por Radiação Ultravioleta", 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.

SANTOS, H. S. Padronização de Ensaio para Identificação de Preservantes em Postes de Madeira e Solos de Áreas Controladas. Porto Alegre. 2010. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

SANTOS, H. S. Remoção de Elementos Tóxicos em Efluente Proveniente da Descontaminação de Madeira Tratada com Arseniato de Cobre Cromatado. Porto Alegre. 2014. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*. v. 76, p. 301–315, 2002.

SARRIA, V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO_2 and iron(III) catalyst with H_2O_2 and O_2 as electron acceptors. *Energy*. v. 29, p. 853–860, 2004.

SAVALL, A., Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents. *Chimia*, v.49, p. 23-27, 1995.

SCIALDONE, O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 26, p. 6140-6147, 2009. ISSN 00134686.

SIMOND, O., COMNINELLIS, C. H., Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using nafion® as electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 42, n° 13-14, p. 2013-2018, 1997.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. “Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Oxide Electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 42, p. 2009-2012, 1997.

SILVA, J. C. Madeira preservada: os impactos ambientais. *Revista da Madeira*, nº100. 2006.

SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da Degradação do Corante Vermelho Bordeaux através de Processo Fotoquímico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, nº 1, p. 73-77, 2008.

SILVA, S. W. Fotoeletrooxidação na Degradação de Nonilfenol Etoxilado em Águas Residuárias. Porto Alegre. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SILVEIRA, B. R. Avaliação do Uso de Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluente Contendo Compostos Orgânicos Refratários. Porto Alegre. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SULE P.A.; INGLE Jr., J.D. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. *Journal Analytica Chimica Acta*, 326, 85-93, 1996.

TAUCHERT, E.; ZAMORA-PERALTA, P., Avaliação de Processos Fotoeletroquímicos no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários”, *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.9, p. 197-201, 2004.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F., *Processos Oxidativos Avançados: caderno temático*. Campinas. 2004. Instituto de Química, Unicamp. Apostila, v. 3.

TOBA, H. Avaliação da Aplicação do Processo de Eletrólise no Tratamento do Cromo de Aterro Sanitário. Porto Alegre. 2012. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Varian Austrália Pty Ltd. Austrália, n. 85-100009-00. Mar. 1999

VENKATADRI, R.; PETERS, E.; - Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide assisted photocatalysis, *Hazardous waste and hazardous material*, v. 10, nº 2, p 107 – 149,1993.

XAVIER, J. L. N., Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários. Tese de Doutorado. Porto Alegre. 2012. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

YOUNG, C. A.; JORDAN, T. S. – “Cyanide Remediation: Current and Past Technologies, 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, 1995, p. 104-129.

WANG, K. ; ZHANG, J.; LOU, L.; YANG, S.; CHE, Y. UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005(In press).

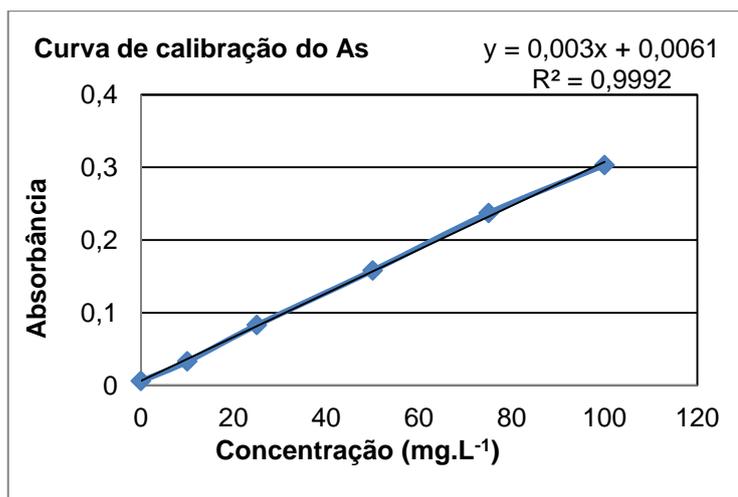
WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA,J.; MIKSCH, K.; MALATO, S.; WEBER, J. V. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts, *Applied Catalysis, B*. v. 53, p. 127–137, 2004.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F., “Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂”, *Química Nova*, v. 21 (3), p 319-325, 1998.

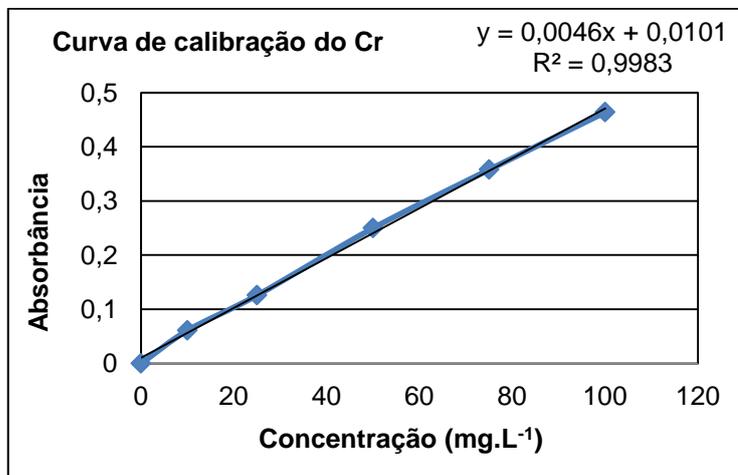
ANEXOS

Curvas de calibração dos metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (FAAS) e por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS).

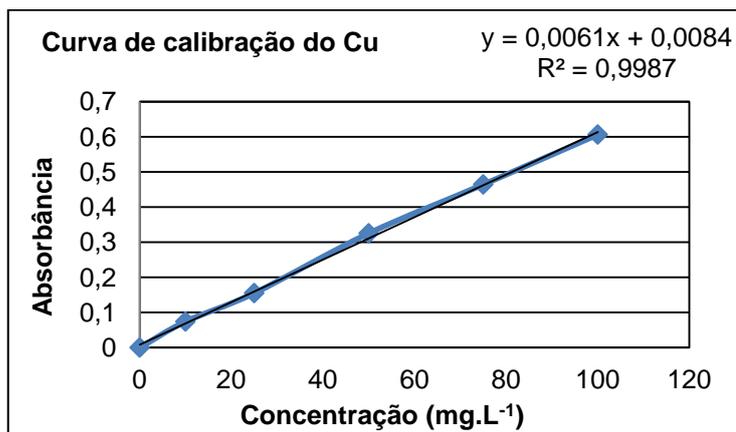
Curva de calibração do As		
Pontos	mg.L ⁻¹	Absorbância
Branco	0	0,006
P1	10	0,033
P2	25	0,083
P3	50	0,158
P4	75	0,237
P5	100	0,303



Curva de calibração do Cr		
Pontos	mg.L ⁻¹	Absorbância
Branco	0	0
P1	10	0,061
P2	25	0,126
P3	50	0,25
P4	75	0,358
P5	100	0,464



Curva de calibração do Cu		
Pontos	mg.L ⁻¹	Absorbância
Branco	0	0
P1	10	0,074
P2	25	0,155
P3	50	0,325
P4	75	0,464
P5	100	0,606



Curva de calibração do As por HG-AAS		
Pontos	mg.L ⁻¹	Absorbância
Branco	0	0,001
P1	5	0,194
P2	10	0,358
P3	25	0,674
P4	40	0,819
P5	50	0,87

