

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CASSIO PALUCH MENINI

**AValiação dos Resíduos Gerados Durante a Destruição das PCBs
Utilizando o Processo KPEG**



CURITIBA

2017

CASSIO PALUCH MENINI

**AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS DURANTE A DESTRUIÇÃO DAS PCBS
UTILIZANDO O PROCESSO KPEG**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Materiais de Engenharia, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Dr(a). Marilda Munaro
Co-orientadora: Dr(a). Joseane Valente Gulmine

CURITIBA

2017

M545a

Menini, Cassio Paluch

Avaliação dos resíduos gerados durante a destruição das PCBS utilizando o processo KPEG / Cassio Paluch Menini. – Curitiba, 2017.
98 f ; il. color : 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Marilda Munaro – Co-orientador: Joseane Valente Gulmine.
Bibliografia: p. 92-98.

1. Solos – Descontaminação. 2. Poluentes. 3. Bifenilas policloradas. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Munaro, Marilda. III. Gulmine, Joseane
Valente . IV. Título.

CDD: 630.8



ATA Nº325

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e tres de Fevereiro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala 01, Institutos LACTEC, foram instalados os trabalhos de arguição do mestrando **CASSIO PALUCH MENINI** para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada **AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS DURANTE A DESTRUIÇÃO DAS PCBs UTILIZANDO O PROCESSO KPEG**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARILDA MUNARO (UFPR), JEFERSON FERREIRA DE DEUS (UFPR), CARLOS ITSUO YAMAMOTO (UFPR), . Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o mestrando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARILDA MUNARO, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 23 de Fevereiro de 2017.


MARILDA MUNARO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


JEFERSON FERREIRA DE DEUS
Avaliador Externo (UFPR)


CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Avaliador Interno (UFPR)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família. Atenciosa, colaborativa e compreensiva em todos os momentos em que minhas decisões implicaram em disciplina e privação.

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo amparo e incentivo a realização deste trabalho.

As professoras Marilda Munaro e Joseane Valente Gulmine pelo apoio, dedicação, ensino, orientação e valiosa amizade.

A equipe de pesquisa e estimados amigos Murilo Arnaldo Hobmeir, Martinho José Vichinheski, Kássia Santos e Mayara Munaro pela colaboração na realização desse trabalho.

A equipe técnica do laboratório “Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa - LaPPS”

A Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de participação no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Ao Instituto Lactec e gerente de divisão Rodrigo Soares Ferreira pelo incentivo as atividades de aprimoramento acadêmico.

A todos os envolvidos e colegas de trabalho

RESUMO

Vários são os processos que promovem a remoção e/ou conversão de bifenilas policloradas, classificadas como poluentes orgânicos persistentes, em matrizes diversas. O conjunto de insumos e materiais utilizados, condições de operação e eficiências obtidas são amplas. O processo há mais tempo estudado e com o maior potencial de aplicação em largas escalas é a destruição catalítica por base, devido principalmente às condições moderadas de reação química e reagentes de baixo custo. Uma das formas do processo é o KPEG, que utiliza polietileno glicol e hidróxido de potássio. Este tratamento de descontaminação foi desenvolvido principalmente em óleo mineral isolante, matriz mais afetada por contaminação com bifenilas policloradas. Pouca informação é encontrada com relação aos resíduos de processo, usualmente na forma de lamas reacionais, limitada a informar que sua destinação deve cumprir legislações territoriais específicas. Nesse trabalho realizaram-se processos de tratamento KPEG na descontaminação de óleos minerais isolantes contendo entre 200 e 330 ppm de bifenilas policloradas para avaliação dos resíduos de reação, separados da lama reacional, e do percentual de descontaminação nos óleos. As análises realizadas nos resíduos revelaram a presença de produtos de reação contendo insaturações, ausentes no polietileno glicol novo, possíveis produtos de complexação com metal alcalino e também a presença de íons cloreto. No óleo foi observada a presença de bifenilas com menor teor de cloros, formadas provavelmente pela descloração parcial de moléculas mais cloradas. A caracterização química do material residual permite a obtenção de informações importantes à investigação de procedimentos para sua recuperação, regeneração e/ou correta disposição.

Palavras chave: Bifenilas policloradas, resíduos da reação, KPEG, descontaminação, óleo mineral isolante.

ABSTRACT

There are many process capable of removal and/or conversion of polychlorinated biphenyls in several matrix. The set of inputs, materials, operation conditions and efficiencies are widely. The oldest studied process and with largest application potential in great scale is the base catalyzed destruction, mainly due mild chemical reaction conditions and low cost raw materials. One mode of this process is the KPEG, which uses polyethylene glycol and potassium hydroxide. This decontamination treatment was developed mainly on mineral insulating oil, the most affected matrix by polychlorinated biphenyls contamination. Few information is found related to process residues, usually in reaction sludge means, limited to inform that its destination must fulfill specific territorial laws. In these work KPEG treatment process was performed on decontamination of mineral insulating oils containing between 200 and 330 ppm of polychlorinated biphenyls to evaluation of reaction residues, separated from reaction sludge, and of the decontamination percentage. The analysis performed on the residues showed the presence of reaction products containing unsaturation, absents on neat polyethylene glycol, possible organic complexes products with alkali metal as also the presence of chloride ions. In oil was verified the presence of less chlorinated biphenyls, probably formed by partial dechlorination of highly chlorinated biphenyls. Chemical characterization of these residual material allows achievement of important information to explore procedures for recovery, regeneration and/or right disposal.

Key words: Polychlorinated biphenyls, reaction residues, KPEG, decontamination, mineral insulating oil.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA GENÉRICA DAS PCBS.....	18
FIGURA 2 - FORMAÇÃO DE PEG-ALCOOLATO A PARTIR DO PEG	34
FIGURA 3 - COMPLEXO DO PEG COM O ÍON POTÁSSIO.....	35
FIGURA 4 - CROMATOGRAMAS DE GC-MS DA REAÇÃO 10: VERMELHO (INICIAL COM 214 PPM DE PCBS); AZUL (APÓS 4 h DE REAÇÃO COM 12 PPM).	47
FIGURA 5 - ESPECTROS DE FTIR DOS ÓLEOS ANTES E APÓS AS REAÇÕES, NA REGIÃO DE ABSORÇÃO DO ANTIOXIDANTE DBPC.....	49
FIGURA 6 - ESPECTRO FTIR-ATR DO RESÍDUO RC E PEG300.	56
FIGURA 7 - ESPECTROS UV-VIS DO PEG300, OMI E RESÍDUO RC	58
FIGURA 8 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS RC E R2.....	59
FIGURA 9 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS RC E R2	60
FIGURA 10 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R1, R2 E R3.....	61
FIGURA 11 - ESPECTROS DE UV-VIS DOS RESÍDUOS R1, R2 E R3.	62
FIGURA 12 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R8 E R9	64
FIGURA 13 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R8 E R9.....	66
FIGURA 14 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R4 E R7	67
FIGURA 15 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R4 E R7.....	68
FIGURA 16 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R6 E R10	69
FIGURA 17 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R6 E R10.....	70
FIGURA 18 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R5 E R6	73
FIGURA 19 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R5 E R6.....	74
FIGURA 20 - CROMATOGRAMA OBTIDO DO SOLVENTE DE LIMPEZA DO RESÍDUO R10	76
FIGURA 21 - ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA COMPARAÇÃO DA REGIÃO DE ABSORÇÃO DE PCBS	77
FIGURA 22 - ESPECTROS FTIR-ATR AMPLIADOS DOS RESÍDUOS DE REAÇÃO	78
FIGURA 23 - IMAGEM DA AMPLIAÇÃO EM 50X DO RESÍDUO R5	79
FIGURA 24 - ESPECTRO DE EDS DA REGIÃO 1 SELECIONADA NA MICROGRAFIA DO RESÍDUO R5, APRESENTADA NA FIGURA 23.	79

FIGURA 25 - ESPECTRO DE EDS DA REGIÃO 2 SELECIONADA NA MICROGRAFIA DO RESÍDUO R5, APRESENTADA NA FIGURA 23.80	
FIGURA 26 - ESPECTRO DE EDS DA REGIÃO 3 SELECIONADA NA MICROGRAFIA DO RESÍDUO R5, APRESENTADA NA FIGURA 23.80	
FIGURA 27 - ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO PADRÃO COMERCIAL DE PCBS	82
FIGURA 28 - ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO PADRÃO COMERCIAL DE PCBS: REGIÃO AMPLIADA	83
FIGURA 29 - ESPECTRO ^{13}C -RMN DO RESÍDUO RC.....	84
FIGURA 30 - EPECTRO ^{13}C -RMN DO RESÍDUO R6.....	85
FIGURA 31 - EPECTRO ^{13}C -RMN DO RESÍDUO R10.....	86
FIGURA 32 - DISSOLUÇÃO DO RESÍDUO R5 EM DIFERENTES SOLVENTES....	87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONDIÇÕES DAS MATRIZES UTILIZADAS NAS REAÇÕES DE DESCLORAÇÃO.....	41
TABELA 2 - PARÂMETROS DE REAÇÃO	41
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES DOS RESÍDUOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE CLORETOS.....	44
TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES FINAIS DAS PCBS NO ÓLEO MINERAL ISOLANTE APÓS TRATAMENTOS.....	48
TABELA 5 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS NO OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS REACIONAIS.....	49
TABELA 6 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PEGS E MODERADA QUANTIDADE DE BASE	50
TABELA 7 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PEGS E ALTA QUANTIDADE DE BASE.....	51
TABELA 8 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PEGS E ELEVADA QUANTIDADE DE BASE	53
TABELA 9 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTO COM DIFERENTES QUANTIDADES MÁSSICAS DE PEG2000.....	54
TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R1, R2 E R3..	63
TABELA 11 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R8 E R9.....	66
TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R4 E R7.....	68
TABELA 13 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R6 E R10.....	70
TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R5 E R6.....	74
TABELA 15 - ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA SUPERFICIAL DAS ÁREAS INDICADAS NA FIGURA 23.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT NBR – Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ASTM - *American Society for Testing and Materials*
BCD – Descloração catalisada por base (*Base catalysed dechlorination*)
CG-MS - Cromatografia gasosa com espectroscopia de massa
CI - Cromatografia Iônica
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMS – Sulfeto de dimetil
Et3N – Trietilamina
FTIR-ATR - Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier e acessório de refletância total atenuada
GAC – carbono ativado granulado (*granular activated carbon*)
HCB – Hexaclorobenzeno
HDC – Hidrodescloração (*hydrodechlorination*)
HDPE – Polietileno de alta densidade (*high density polyethylene*)
IHPA - *Independent Hospital Pricing Authority*
MeO - Metóxido
MEV-EDS - Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva
N.D. - não detectado
NIST - *National Institute of Standards and Technologies*
OMI – Óleo mineral isolante
PCBs – Bifenilas policloradas (*polychlorinated biphenyls*)
PCDD – Paradibenzo dioxinas (polychlorinated para dibenzo dioxins)
PCDF – Paradibenzo furanos (polychlorinated para dibenzo furans)
PEG – Polietileno glicol (polyethylene glycol)
POP – Poluente orgânico persistente (*persistent organic pollutant*)
ppm - partes por milhão
THF - Tetra hidrofurano
UV-Vis - Espectroscopia do Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo geral	15
1.1.2	Objetivos específicos:.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA E FLUIDOS ISOLANTES.....	16
2.2	BIFENILAS POLICLORADAS (PCBS)	18
2.2.1	Regulamentações e legislações brasileiras acerca das PCBs	19
2.2.2	Contaminação e impactos ambientais	20
2.3	TECNOLOGIAS DE DESTRUIÇÃO/REMOÇÃO	22
2.3.1	Descloração redutiva ou hidrodescloração (HDC).....	24
2.3.2	Métodos fotolíticos, oxidativos e eletroquímicos.....	27
2.3.3	Descloração substitutiva ou descloração catalisada por base (BCD).....	30
2.3.3.1	Dispersão de sódio metálico (Na).....	32
2.3.3.2	Processo KPEG.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	MATERIAIS	40
3.2	MÉTODOS	40
3.2.1	Espectroscopia do ultravioleta-visível (UV-Vis)	43
3.2.2	Espectroscopia Vibracional de infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	43
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDS).....	43
3.2.4	Cromatografia iônica (IC).....	43
3.2.5	Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG-MS)	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS E DESCONTAMINAÇÃO DAS MATRIZES	46
4.1.1	Resíduos presentes no óleo antes e após o processo de descontaminação.....	46
4.1.2	Resíduos de reação da fase de polietileno glicol.....	55
4.1.2.1	Resíduos da reação controle RC.....	55

4.1.2.2	Resíduos de reação obtidos em tratamento de descontaminação de óleo com PCBs nas mesmas condições da reação controle.....	58
4.1.2.3	Resíduos de reação obtidos em tratamentos de descloração com diferentes condições de atmosfera reacional	60
4.1.3	Resíduos de reação obtidos em tratamentos de descloração com diferentes massas molares de PEG	64
4.1.3.1	Resíduos de reação obtidos em tratamentos de descloração com diferentes quantidades mássicas de PEG.....	72
4.1.3.2	Pesquisa de PCBs no resíduo da fase de polietileno glicol	75
4.1.3.3	Pesquisa de cloro nos resíduos da fase polietileno glicol	76
4.1.4	Aspectos físicos dos resíduos obtidos.....	86
5	CONCLUSÕES	89
6	TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

Por décadas utilizadas em vários segmentos industriais como insumo de processos químicos, as bifenilas policloradas (PCBs) consistem de uma classe de óleos sintéticos do tipo organoclorados. O setor de energia elétrica representou o maior consumidor desse produto uma vez que o conjunto de propriedades físico-químicas desse óleo sintético era adequado às condições impostas pela operação de um dos principais equipamentos utilizado no setor, o transformador de potência. Durante o funcionamento o equipamento converte tensões elétricas inevitavelmente apresentando perdas térmicas. O calor precisa ser dissipado e o meio precisa ser isolante elétrico para evitar fuga de corrente elétrica, razões pelas quais se utiliza um fluido isolante que seja dielétrico, possua alta capacidade térmica, seja estável quimicamente para conservar suas propriedades necessárias ao serviço e preferencialmente possua baixa inflamabilidade. Todos estes critérios são atendidos pelas PCBs, sendo muito utilizado nas décadas de 1930 a 1960 pelo setor elétrico.

Mas sintomas de toxicidade aguda e doenças crônicas foram correlacionados à exposição por PCBs o que levou, ao longo do tempo, à descoberta do efeito carcinogênico, mutagênico e bioacumulativo em seres vivos. Além disso, quando liberados no meio ambiente, estes compostos persistem por vários anos sendo resistentes aos meios de degradação natural, sejam estes físico-químicos ou biológicos, o que em parte se deve justamente ao conjunto notório de suas propriedades físico-químicas. Sendo assim, classificado como poluentes orgânicos persistentes (POPs) pela Convenção de Estocolmo de 2001. Neste evento internacional foi estabelecido um acordo que prevê a retirada de todas as fontes contaminadas por PCBs até 2025 e sua completa destruição até 2028. A meta deve ser cumprida pelos países signatários do acordo, dentre os quais o Brasil é participante.

Quando descobriu-se os efeitos prejudiciais à saúde e impactos ambientais, o extenso período de uso das PCBs que precedeu estas pesquisas já havia sido suficiente para causar uma série de contaminações de outras matrizes e liberação de grandes quantidades no meio ambiente. Novamente foi o setor elétrico o mais impactado, pois ao realizar-se a substituição do óleo sintético em transformadores proporcionou-se uma série de contaminações cruzadas no fluido isolante de reposição, o óleo mineral isolante (OMI). A contaminação generalizada e as

pressões internacionais para sua remediação levaram ao desenvolvimento de uma série de métodos de tratamento que proporcionassem descontaminação das fontes afetadas por contaminação.

Apesar da ampla gama de alternativas de métodos que promovem descloração e/ou destruição das PCBs pouca informação é encontrada com relação aos efluentes e/ou resíduos de processo. Esta é muitas vezes limitada a testes de toxicidade aguda e observações de que a disposição dos resíduos devem atender aos requisitos de legislações ambientais locais ou serem destinados a outras formas de tratamento subsequente [1, 2], generalizada como misturas contendo sais inorgânicos e material carbonáceo de acordo com relatório da IHPA (*Independent Hospital Pricing Authority*) fornecido ao Secretariado da Convenção de Basel [3]. Em nenhum caso encontra-se caracterização detalhada química ou física desse material formado pela reação de descloração obtida pelo método KPEG. O estudo dos aspectos relacionados ao aperfeiçoamento de metodologias de destruição e/ou remoção das fontes contaminadas, viabilidade econômica, facilidade de aplicação industrial, segurança de operação, sem esquecer o não menos importante aspecto de gerenciamento dos possíveis subprodutos ou material residual é altamente relevante. A caracterização dos materiais residuais de um processo viável será importante a processos subsequentes de recuperação, regeneração, remediação ou disposição. Tecnologias como esta só se encontram e comercialmente e legalmente aplicadas internacionalmente, alguns exemplos são: BCD Group, Inc. (<http://www.bcdinternational.com/>) e ToxFree (<http://www.toxfree.com.au>).

Em estudo recente alguma perspectiva pode ser levantada com relação a utilização de alguns dos produtos de reação obtidos pelo tratamento KPEG para melhora das propriedades tribológicas de óleos lubrificantes [4]. A caracterização química dos resíduos de reação pode vir também a contribuir na identificação de possíveis estruturas derivativas de interesse auxiliando na formação de conhecimento para sua utilização como produto comercial a outras áreas industriais. Isto permitiria geração de valor agregado, redução de passivo ambiental e corte de gastos com destinação a outras técnicas de processamento.

Os experimentos realizados neste trabalho envolveram aplicação de tratamentos de descontaminação KPEG em OMI's novos contendo entre 200 e 330 ppm de PCBs provenientes de Aroclor[®] 1260. Dos tratamentos realizados, foram avaliados os congêneres de PCBs presentes antes e após o tratamento e os

materiais presentes nos resíduos gerados por meio de técnicas espectroscópicas e cromatográficas. O uso das técnicas analíticas permitiu levantar informações com relação a alguns dos produtos de reação decorrentes do tratamento químico.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Caracterizar os resíduos e produtos de reação de descontaminação de óleo mineral isolante, contaminado com PCBs, investigando as alterações ocorridas nos materiais utilizados.

1.1.2 Objetivos específicos:

- a. Realizar reações de descloração pelo método KPEG e avaliar os resíduos resultantes, por meio de técnicas analíticas espectroscópicas e cromatográficas;
- b. Identificar novas ligações químicas e produtos não pertencentes ao material original utilizado no processo KPEG decorrentes das reações ocorridas no processo de descontaminação;
- c. Caracterizar os compostos do contaminante presentes no óleo antes e após a realização do processo de descontaminação ;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA E FLUIDOS ISOLANTES

Transformadores de potência são equipamentos utilizados para redução ou elevação de tensão elétrica conforme necessidade específica muito comum em todo Sistema Elétrico de Potência (SEP), encontrados nos segmentos de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica. É composto por uma parte ativa que é basicamente constituída de um núcleo condutor de campo magnético e a bobina, confeccionada em fios de cobre eletrolítico, disposta em espiras ao redor do material condutor de campo magnético. A razão entre o número de espiras e a tensão elétrica na entrada do transformador mantém proporcionalidade com essa mesma razão na saída do transformador de tensão. A parte isolante do transformador consiste de papel isolante enrolado nos fios condutores de cobre e de fluido isolante. Na transformação de tensão elétrica é comum a liberação de energia na forma de calor que provoca o aquecimento do núcleo e do papel isolante [5, 6].

Para promover a dissipação desse calor, prejudicial ao correto funcionamento do equipamento e a integridade do isolamento, utiliza-se um fluido térmico isolante capaz de transferir calor por convecção natural ou forçada de acordo com o projeto do transformador. O fluido térmico precisa também ser isolante, possuindo alta rigidez dielétrica, pois no transformador deve suportar intensos campos elétricos sem conduzir corrente elétrica quando isolando a parte ativa. O transformador possui ainda um sistema de resfriamento por aletas (radiadores) para dissipar o calor produzido no núcleo e absorvido pelo fluido isolante, para o meio externo além de um tanque de armazenamento para comportar o fluido e para compensar a expansão térmica volumétrica deste [6]. Apesar do projeto adequado do equipamento e operações de manutenção preventiva minimizar os problemas de operação, processos de degradação e envelhecimento provenientes de fadiga térmica, química, mecânica e elétrica causadas por sobreaquecimento, sobretensão, vibrações e pontos quentes comprometem a funcionalidade da parte isolante durante a vida útil do transformador.

Os OMI foram, por mais de um século, os fluidos térmicos isolantes utilizados para esse propósito. Consistem predominantemente de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos derivados da faixa de

destilação de 300 a 400 °C do petróleo bruto, embora também ocorra em menor quantidade compostos nitrogenados, sulfurados e oxigenados. A composição do petróleo pode variar conforme fonte do qual foi extraído o que impacta diretamente a qualidade do óleo mineral obtido a partir dele. Alguns dos produtos de degradação térmica do OMI bem como os produtos de oxidação da cadeia carbônica são extremamente prejudiciais ao correto funcionamento do equipamento, exigindo controles periódicos através de um amplo conjunto de análises físico-químicas [7].

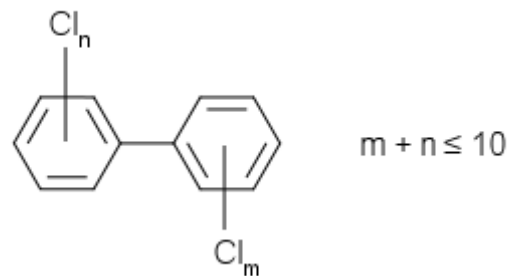
As bifenilas policloradas (PCBs) que foram primeiramente sintetizadas em 1881, constituem uma classe de óleos sintéticos que superam em qualidade os OMIs devido ao seu melhor conjunto de propriedades físico-químicas, tais como baixa inflamabilidade, dielétrico e baixa reatividade, razão pela qual entre as décadas de 1930 e 1960 substituíram os OMI nos transformadores. Quando se descobriu os efeitos tóxicos e potenciais de contaminação ambiental das PCBs promoveu-se sua retirada de equipamentos em uso e banuiu-se sua produção. No entanto, a contaminação dos OMIs que voltaram a ser utilizados já havia ocorrido [5, 8].

Para as concessionárias de energia os equipamentos detentores de PCBs recaem principalmente em seus transformadores de potência, embora disjuntores, reguladores de tensão, reatores de iluminação e capacitores com fluido isolante são igualmente passíveis de contê-las, que por vezes já foram importados com este óleo sintético. São considerados transformadores sem contaminação por PCBs aqueles fabricados após a proibição da produção dessas substâncias, aqueles corretamente identificados como isentos de contaminação através de laudo obtido por método analítico apropriado ou caso não tenham recebido manutenção para troca de óleo sintético para OMI. Com a retirada do óleo sintético PCB, cerca de 5% do conteúdo inicial ficava impregnado em partes permeáveis do equipamento, representado pelo papel isolante que envolve o núcleo do transformador. Práticas utilizadas para substituição do fluido sintético por óleo mineral e metodologias seguidas por empresas que comercializavam PCBs e forneciam serviços de manutenção ou regeneração do OMI propiciavam contaminação cruzada de forma descontrolada. Algumas destas sendo: adição de PCBs para completar o nível de OMI; utensílios para realização de serviço/manutenção sem devida limpeza, e uso de óleos contaminados provenientes do mercado de óleos de reuso [5, 8].

2.2 BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs)

As bifenilas policloradas (PCBs) foram largamente empregadas em vários setores industriais [8] com destaque para o setor elétrico e eletrônico, devida às suas propriedades como alta estabilidade térmica e química, baixa inflamabilidade e elevada rigidez dielétrica [9]. As PCBs podem se apresentar sob a forma líquida ou sólida, associadas ou não a solventes halogenados, com a massa molecular variando de 188 a 494 em função do número de cloros presentes, em substituição aos hidrogênios dos anéis aromáticos. São semivoláteis o que aumenta o potencial de adsorção em partículas atmosféricas suspensas [8]. Durante décadas foi utilizado no Brasil como dielétrico em equipamentos elétricos e transformadores devido à baixa condutividade e alta estabilidade térmica. No Brasil foi inteiramente comercializado através de importações, não sendo fabricado no país, vendido principalmente sob o nome de *Ascarel*[®], óleo resultante da mistura de hidrocarbonetos com misturas comerciais de PCBs, primordialmente *Aroclor*[®] 1254, importado dos Estados Unidos [5].

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA GENÉRICA DAS PCBs.



FONTE: o autor (2016)

A estrutura química das PCBs (Figura 1) é constituída por dois anéis aromáticos ligados, mas não conjugados (bifenilas). Essa formação permite a substituição de até 10 posições dos átomos de hidrogênios pelos átomos de cloro, nos carbonos dos anéis, formando estruturas altamente estáveis quimicamente. Todas as combinações possíveis envolvendo quantidades e posicionamento dos cloros permite a formação de 209 isômeros denominados congêneres, dos quais 20 exibem coplanaridade devido ausência de cloro em posições *orto* [5]. Estes congêneres são numerados de 1 a 209 (ex: PCB 54) correspondente à ordem

crescente do número de cloros substituídos. Dos agentes químicos sintéticos, as PCBs são as mais estudadas pelo homem devido à contaminação ambiental e ação toxicológica, sendo reavaliadas com relação à toxicidade não apenas em caso de acidentes mas também em atividades ocupacionais [9].

A produção industrial desse óleo sintético, vendido como misturas de congêneres sob nomes comerciais registrados (ex: Aroclor[®], Fenchlor[®], Sovol[®], Chlorphen[®], etc.), atingiu valores expressivos suprimindo diversos segmentos industriais [5]. Primeiramente sintetizado por Schmidt & Schulz em 1881 passou a ser produzido comercialmente a partir de 1929 em diversos países industrializados [9]. Estima-se que produção cumulativa mundial tenha sido de 1.200.000 toneladas [10] das quais cerca de 31 % encontram-se presentes no meio ambiente. Após a descoberta da contaminação ambiental generalizada em 1970 a produção mundial reduziu drasticamente [9].

2.2.1 Regulamentações e legislações brasileiras acerca das PCBs

Por suas excelentes propriedades químicas e difícil destruição, as PCBs são classificadas como poluentes orgânicos persistentes (POP) e foram proibidas sua venda, uso e produção em todo território nacional em 1981 pela Portaria Interministerial nº 19/1981. Para correta destinação em território nacional foram definidas as seguintes faixas de contaminação para classificação dos resíduos: inferior à 50 ppm equivale a não contendo PCBs; superior a 50 ppm e inferior a 500 ppm equivale a contaminado por PCBs; superior a 500 ppm equivale a contendo PCBs [8].

O Brasil ratificou a Convenção de Estocolmo em 24 de fevereiro de 2004 pelo Decreto nº 5.472 de 20 de junho de 2005 que promulga o seu texto e o Decreto Legislativo 204 que o aprova. A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (2001) objetiva proteger a saúde humana e meio ambiente de poluentes através de medidas para reduzir ou eliminar liberações intencionais ou não dos contaminantes. Os signatários da Convenção baniram a produção e proibiram a importação e comercialização comprometendo-se a identificar as fontes detentoras com estabelecimento de políticas públicas para correta destinação e evitar contaminação ambiental [8]. A meta é a retirada de toda PCB de uso até 2025 e completa eliminação até 2028 [8, 10].

As imposições legislativas são rigorosas quanto ao descumprimento dos termos estabelecidos e acordados. Ocorrendo dano ao meio ambiente, independente de culpa da empresa ou pessoas responsáveis pela administração, todos se tornam responsáveis solidários. A Ação Civil Pública, criada pela Lei Federal 7.347, de 24 de julho de 1985 é um dos instrumentos legais de proteção do meio ambiente e visa exigir reparação ou indenização por parte de causadores de poluição, com punições administrativas podendo chegar até R\$50.000.000,00. A Resolução CONAMA 313 de 29/10/2002 dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais determinando que todas as concessionárias de energia e empresas detentoras de PCBs apresentem ao órgão estadual de meio ambiente o inventário dos estoques. A Resolução CONAMA 316 de 29/10/2002 também estabelece que todo tratamento térmico de resíduos industriais deve atingir eficiência de destruição/remoção de 99,99% [8].

2.2.2 Contaminação e impactos ambientais

A extensão da contaminação ambiental pelas PCBs já atingiu proporções mundiais. Estima-se que 370.000 toneladas já tenham sido despejadas no ambiente concentrando-se em sedimentos costeiros e águas oceânicas inclusive com detecção até mesmo na atmosfera, hidrosfera e biosfera do Ártico e Antártica. A detecção em locais afastados das fontes contaminadas sugere que a atmosfera terrestre seja o principal meio de dispersão do poluente para áreas remotas [9]. A propagação é extensa e a exposição crônica já é generalizada [8]. Em 1970 a *US Environment Studies Board* estimou que 50 a 80% de todo residual de PCBs nos Estados Unidos estava no Atlântico Norte [9]. Qualquer emissão, ainda que em baixa concentração, agrava ainda mais o balanço de contaminação ambiental [8].

O acúmulo de PCBs em seres vivos (biomagnificação) é um fenômeno altamente prejudicial, causador de uma série de distúrbios. As PCBs possuem caráter lipofílico e baixa degradabilidade de maneira a estabelecer forte interação com tecidos adiposos em seres vivos e então acumularem-se. Acredita-se também que seja devido a essa característica que o leite materno representa importante rota de transferência, pois tem igual natureza lipofílica. Diversos animais estão expostos à acumulação e toxicidade a longo prazo devido a processos fisiológicos e biológicos específicos. As rotas e etapas para esse processo são complexas

dependendo não apenas de fatores biológicos, mas também químicos e ambientais [5, 9].

A toxicidade das PCBs é relacionada a diversas características próprias de cada congêner e varia com o número e posição de cloros, com a toxicidade aguda aumentando proporcionalmente ao grau de cloração. Os vários tipos de composição comercial receberam diferentes nomes, conforme o fabricante. O Brasil importou majoritariamente o material comercializado com o nome de Aroclor[®], proveniente dos Estados Unidos. Estes foram vendidos sob determinados códigos constituídos sempre de quatro dígitos. Os dois primeiros (12) referem-se a estrutura da bifenila, enquanto que os dois últimos representam o percentual de cloro em massa, que varia de 20 a 60% [11]. Para os menos clorados é definido em ordem crescente de toxicidade: 1221, 1232, 1242, 1248 e 1254. Para os mais clorados é definido em ordem crescente de toxicidade 1260, 1262 e 1268, embora o 1254 supere em toxicidade todos estes [9]. A natureza tóxica também é associada à presença de paradibenzo furanos policlorados (PCDF) e outros co-contaminantes de preparação bem como a alguns congêneres com 4 ou mais cloros em posições *meta* ou *para* e ausente em *orto*. A coplanaridade da molécula contribui para os impactos ambientais e possui alta resposta biológica tais como bioacumulação e mutação [5, 9].

A contaminação dos oceanos e ambientes aquáticos deve ser enfatizada, pois representa a rota primária de contaminação para humanos, em razão do consumo de frutos do mar, sendo que congêneres extremamente tóxicos já foram encontrados em quantidades significativas em humanos [9], mas a absorção por humanos também ocorre por vias inalatórias, de ingestão ou dérmica [8]. Algumas das consequências sofridas pela contaminação por PCBs coplanares incluem perda de peso, atrofia, desordem dérmica e dano hepático. Uma abordagem para mensuração de toxicidade seria a avaliação e quantificação do dano hepático [9].

Por conta de tudo o que foi exposto, há um esforço mundial para o desenvolvimento de tecnologias que permitam a mitigação dessa contaminação ambiental e destruição dessas substâncias retiradas de uso e armazenadas. A seguir serão apresentadas algumas tecnologias que envolvem a descontaminação química de matrizes com PCBs.

2.3 TECNOLOGIAS DE DESTRUIÇÃO/REMOÇÃO

A disposição das PCBs ainda é um problema relevante em muitos países e a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes de 2001 reserva o direito de redefinir os prazos para retirada e armazenamento das fontes contaminadas antes da meta oficial para antecipação do processo de eliminação [12]. A única tecnologia realmente provada capaz de promover a total destruição das PCBs é a pirólise (incineração), que requer temperaturas de até 1200 °C e é associada à formação de dibenzo paradióxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs) quando ocorre a queima incompleta em equipamentos com controle de temperatura precário [5, 10]. A pirólise é inviável para remediação de todas as fontes contaminadas [13, 14], pois o consumo de oxigênio não permitiria que toda a produção acumulada de PCBs pudesse ser incinerada [12], daí a importância do desenvolvimento de outras tecnologia para auxiliar alternativamente na descontaminação.

Os tratamentos disponíveis para descontaminação de matrizes são classificados dentro de categorias conforme princípios de transformação química. Usualmente são classificados em métodos: oxidativos (reagente de Fenton), descloração (redutiva ou substitutiva), pirólise, fotolíticos, eletroquímicos, remoção e/ou concentração e microbiológicos (biotecnológicos). Algumas tecnologias emergentes, mas ainda não competitivas são clorínólise e enzimática [5, 13]. Nos processos de descontaminação é importante evitar a exposição das PCBs a temperaturas de 250 °C a 720 °C pela potencial formação de PCDDs e PCDFs, ambos carcinogênicos [8]. O principal parâmetro intrínseco da reação química de destruição e/ou descloração de matrizes com PCBs é a reatividade específica de cada congêneres. A efetividade de ataque por agente químico é dependente de fatores configuracionais da molécula tais como número e posicionamento dos átomos de cloro.

O cloro é altamente eletronegativo promovendo retirada de elétrons ressonantes nos anéis benzênicos e proporcionando densidades de carga positivas que favorecem mecanismos de substituição aromática nucleofílica, porém possui um grande raio iônico capaz de gerar impedimentos estéricos a esse mecanismo quando em posições *orto*. Condições mais rigorosas como temperaturas mais

elevadas ou maiores tempo de reação são necessárias para reagir congêneres com baixo grau de cloração [2].

Diversos parâmetros, alguns intrínsecos ao meio reacional, outros dependentes de condições e extensões da contaminação, influenciam na correta seleção de um método ou tecnologia de destruição. Métodos químicos diferem entre si em vários parâmetros como consumo de energia, conversão, rendimento e produtos finais [14]. O processamento das matrizes contaminadas usualmente envolve combinação de dois ou mais métodos, pois alguns apenas promovem descloração parcial [10, 15, 16]. Alto custo e condições de contaminação das matrizes limitam a seleção de métodos altamente eficientes. Adaptações de tecnologias de descloração já consolidadas optam por inclusão ou substituição de materiais com propriedades similares que possam torná-los mais competitivos seja por redução de custo, riscos ou incremento de eficiência.

Um estudo baseado em ponderações econômicas, financeiras, segurança, mobilidade, entre outros, estabeleceu a seguinte ordem decrescente de eficiência das tecnologias de destruição mais consolidadas: KPEG, LARC, Acurex, *Bio-Clean*, *Modar Supercritical Water*, *Advanced Electric Reactor*, *Vitrificação*, *OHM Extraction*, *Soilex*, *Compostagem* e *Sybron Bi-Chem 1006 PB*. O processo KPEG e Acurex consiste de desclorações por reação química de substituição nucleofílica baseados em hidróxido de potássio e sódio metálico respectivamente. O processo LARC consiste em destruição por incidência de energia radiante. Os processos *Bio-Clean*, *Sybron Bi-Chem 1006 PB* e *compostagem* são baseados na degradação biológica. O processo *Modar* é baseado na utilização de solvente supercrítico, o qual geralmente exhibe um conjunto de propriedades particulares das fases líquida e gasosa satisfatórias ao processo de descloração. Os processos *OHM Extraction* e *Soilex* são físicos e consistem em extrações das PCBs das matrizes contaminadas, com uso de solventes ou misturas desses em condições específicas protegidas por segredo industrial [13]. O processo *Advanced Electric Reactor* consiste em pirolisar os contaminantes [13] enquanto que o processo de *vitrificação* que é mais aplicável a solos contaminados, utiliza de eletrodos de carbono com elevado potencial capaz de gerar elevadas temperaturas que fundem o solo contaminado vitrificando-o [17].

2.3.1 Descloração redutiva ou hidrodesscloração (HDC)

Este processo de tratamento envolve meios reacionais, catalisadores e parâmetros de operação em geral que visem a substituição de ligações químicas C-Cl nas PCBs por ligações químicas C-H. Descloração redutiva utilizando catalisadores contendo Pd é um dos campos que mais rapidamente desenvolvem-se em síntese orgânica e via de regra demonstram os melhores efeitos [10, 12, 18]. Para um processo satisfatório de descloração de cloroaromáticos diluídos em substratos inertes é essencial um ambiente anidro, pois reações de eletrólise da água ocorrem simultaneamente a descloração [19]. Processos HDC em PCBs em geral utilizam metais de transição (ex: níquel, ferro e paládio) e atmosfera redutora (H₂) sendo que a carga do metal e quantidade de catalisador impactam fortemente na taxa de reação [10]. O mecanismo básico segue ataque eletrofílico [20] em etapas e gerando bifenila como principal produto e por vezes formação subsequente de ciclohexil-benzeno e biciclohexil [21]. Temperaturas altas favorecem a desorção de PCBs de algumas matrizes, portanto acelerando a reação, mas acima de 350 °C forma-se fase gasosa e a conversão decai [22].

O processo HDC conta com características positivas e desvantagens por vezes compartilhadas também com outras formas de remediação. A grande maioria das tentativas experimentais são conduzidas num número particular de congêneres, lançando dúvidas com relação a sua aplicação e regras de seletividade em todos os tipos de PCBs [12]. Além disso, não se consegue isolar os produtos finais, dificultando sua identificação nos resíduos gerados. Sob outra perspectiva, uma vantagem deste processo é que permite o uso de pressões atmosféricas o qual indubitavelmente atrai grande atenção uma vez que elevadas pressões estão associadas a maiores custos de processo [23]. Os catalisadores do tratamento HDC são gradativamente desativados sob diversos ambientes, por exemplo na presença de ácidos e compostos de enxofre [10]. O processo HDC ainda é acompanhado de muitas reações paralelas, competindo com a descloração, que podem formar vários compostos residuais, não devidamente identificados nos estudos encontrados na literatura.

No trabalho de Lorenc-Grabowska e et. al. [23], o congênere PCB 209, decaclorado, tratado em catalisador de níquel suportado em carbono (Ni/C) apresenta conversão parcial e produzindo tolueno e benzeno, enquanto, que a

mistura comercial de PCBs Aroclor[®] 1254 é parcialmente transformada em bifenila, dietilbenzeno, tolueno, estireno e propilbenzeno. Este exemplo mostra a relativa falta de seletividade dos produtos formados que pode representar potencial risco de geração de substâncias igualmente tóxicas e perda de eficiência. A grande variedade de reações químicas paralelas bem como as de possíveis produtos de reação ao analisarem-se apenas congêneres puros de PCBs, em meios reacionais bem caracterizados, permite teorizar a agravação dessas considerações para um sistema mais complexo. Matrizes orgânicas com PCBs, além do próprio contaminante, contam ainda possivelmente com centenas de outros componentes inerentes ou não a sua especificação química ou advindos de condições de processo anteriormente submetidas. Dessa maneira é razoável inferir que um processo HDC diretamente aplicado a uma matriz orgânica contaminada proporcionaria grande quantidade de lama reacional com compostos muito diversos, de difícil separação e detecção, inserindo dificuldade de caracterização e riscos de substâncias perigosas, por isso da falta de informação sobre estes resíduos gerados neste processo.

As inovações para essa tecnologia consistem muitas vezes em usar de ferro ou seus óxidos [18, 24] visto a alta disponibilidade e baixo custo desse material ou adição de outros metais com maior potencial de oxidação [25, 26] visando a substituição de parte do paládio em catalisadores [27]. Materiais comuns mas com propriedades diferenciadas devido a alteração de uma condição física, tal como estrutura cristalina, área superficial ou porosidade são capazes de melhorar o desempenho nas desclorações.

Ainda que alternativas de HDC envolvendo espécies contendo Fe possam por vezes dispensar o uso de doadores de hidrogênio, o que consideravelmente reduz a quantidade final de lama reacional de um processo de tratamento, as mesmas dificuldades encontradas para um tratamento HDC convencional em matriz orgânica permanecem presentes além de alguma inevitável quantidade residual de ferro. Os produtos de reação identificados são inclusive mais variados envolvendo até mesmo clorobenzenos devido a ruptura entre fenilas, derivados hidroxilados do contaminante, acetatos e formiatos [24]. A maior dificuldade de caracterização de um material residual implica em maiores obstáculos a sua adequação a praticamente qualquer forma de legislação.

Em alguns casos o catalisador pode levar à formação de substâncias ainda mais tóxicas, tal como foi observado no trabalho de Weber e Sakuri [28] ao reagir PCB 138 e PCB 162, ambos hexaclorados, sob V_2O_5/WO_3-TiO_2 acompanhado da produção de PCDFs entre 150 e 200 °C. A formação de PCDF pode inviabilizar uma técnica de destruição mesmo esta sendo favorável tecnicamente ou economicamente, por possibilitar a transformação das PCBs em outras substâncias ainda mais perigosas.

O catalisador bem como modificações ou associações a outras substâncias [10, 29] desempenha importante papel na eficiência de descloração, no entanto com potencial risco de formação de substâncias mais perigosas e/ou tóxicas. Novamente verifica-se que para condições de reação melhor controladas e conhecidas os próprios resíduos de reação gerados são acumulativamente danosos ao correto funcionamento do catalisador [12, 30]. A aplicação do tratamento de descloração em matrizes complexas contaminadas representa potencial redução do ciclo de vida dos catalisadores visto a maior quantidade e variedade de produtos de reação, comprometendo justamente o material com maior custo associado a todo o sistema de tratamento. Os resíduos de reação inevitáveis ao tratamento, representados principalmente pelos produtos de reação, seriam os responsáveis pela própria ineficiência ou interrupção da descloração ao interferirem no catalisador.

Alterações no suporte do catalisador ou dosagens dos metais constituintes por vezes causam alterações no tipo ou distribuição de produtos. Modificações no suporte no catalisador ou ligas atuam basicamente de modos a favorecer a adsorção seletiva de espécies de interesse [20, 22, 31, 32]. O desenvolvimento de suporte apropriado poderia então mitigar os danos causados pelos resíduos de reação à ação do catalisador representando um importante campo nos processos de tratamento HDC.

Liao et. al. [33] testaram paládio suportado em polietileno de alta densidade (Pd/HDPE), combinado com gás carbônico (CO_2) supercrítico devido a capacidade do fluido provocar o inchamento dos polímeros, aumentando a capacidade de adsorção das PCBs. As vantagens da utilização do ambiente supercrítico são a atoxicidade, a alta transferência de massa e de calor, a boa miscibilidade com H_2 e a fácil separação dos produtos por meio de despressurização. Matrizes sólidas contaminadas não são tratadas em sistema supercrítico e precisam primeiramente de uma extração supercrítica para separação dos contaminantes [34]. Os

tratamentos supercríticos representam uma importante rota de minimização dos resíduos de reação gerados. Como matrizes sólidas não são tratadas diretamente uma considerável redução de lama reacional, formadas por estes detritos, já é atingida. A separação dos produtos de reação dificilmente é obtida com eficiência para quase qualquer processo de tratamento, o meio reacional supercrítico permite esta separação facilitando a manipulação dos resíduos. Ainda assim faz uso de catalisadores de elevado custo.

Desclorações com Pd/C ou Pd/Al₂O₃ também foram obtidas no trabalho de Ukisu e Miyadera [35], utilizando-se 2-propanol como solvente doador de hidrogênio, na presença de hidróxido de sódio e temperatura de 82 °C. O mecanismo de descloração foi explicado pela desidrogenação do 2-propanol convertendo-o em acetona e permitindo liberação de duas espécies ativas hidrogenadas. O hidrogênio- α (H- α) proveniente do grupo metil substitui o cloro da estrutura aromática enquanto que o hidrogênio ativo proveniente da hidroxila combina-se com o cloro deslocado formando HCl, o qual é neutralizado pela base resultando em cloreto de sódio. Alcoóis primários e terciários não são adequados para esta reação pelo baixo efeito indutivo e ausência de H- α respectivamente. A identificação de sais, usualmente cloretos, aderidos aos resíduos de reação é extremamente benéfica. A presença desse produto de reação indica que a reação de hidrodescloração ocorre com deslocamento de átomos de cloro na estrutura aromática do contaminante na forma de íon cloreto, uma forma atóxica que não insere nenhum risco de manipulação aos resíduos de reação em oposição aos organoclorados de descloração parcial.

2.3.2 Métodos fotolíticos, oxidativos e eletroquímicos

Métodos fotolíticos ou radiolíticos consistem na emissão de radiações específicas sob o conjunto reacional de forma a proporcionar a energia necessária para ocorrerem as reações de conversão. A maioria dos estudos envolvendo radiação eletromagnética concentra-se na degradação de congêneres específicos, usualmente levando a congêneres menos clorados ou bifenilas. O mecanismo é radicalar com formação do radical arila, altamente reativo [14].

Métodos fotolíticos associados ao processo de hidrodescloração (HDC) podem ocasionar alterações nos cursos convencionais da reação. O meio reacional

do processo HDC com uma solução alcoólica e um álcali quando exposto a uma fonte de radiação, leva à rápida reação dos congêneres assimétricos quando comparado aos simétricos. A substituição dos cloros leva a estruturas simétricas mais estáveis termodinamicamente, no entanto também é possível a geração de congêneres coplanares muito mais tóxicos [36]. Uma investigação concluiu que a ordem de reatividade dos congêneres é contrária a de um processo HDC convencional com paládio (Pd), sendo a reatividade em ordem crescente: *orto*, *meta* e *para* [37]. O favorecimento de congêneres mais tóxicos pode representar um complicador nas operações de manuseio e disposição dos resíduos caso permaneçam aderidos a ele, o mecanismo radicalar também é muito mais propenso a formação de substâncias imprevistas dificultando a total caracterização nos resíduos e oferecendo maiores riscos a manipulações desse material. Parte da variedade de espécies estaria relacionada a não seletividade dos mecanismos radicalares quanto a matriz e/ou contaminante.

O rendimento do processo HDC submetido à fonte de radiação pode ser melhorado com adição de outros componentes ao meio reacional. Assim como substâncias orgânicas contendo função hidroxila, compostos inorgânicos capazes de gerar intermediários altamente reativos também são utilizados [14]. O hidróxido de potássio comparado com os hidróxidos de amônio e de sódio promove melhor hidrodescloração dos Aroclor[®] 1254 e 1260 sob ação de radiação gama [38]. A incorporação de carbono ativado granular (GAC) também eleva o rendimento devido à radiação absorvida por ele pré-aquecer e dilatar seus poros, o que acelera a adsorção de PCBs da solução alcoólica alcalina aumentando a hidrodescloração [14]. Formas de tratamento práticos usualmente não envolvem a radiólise individualmente mas sim sua combinação com outras técnicas ou materiais associados. Sob esta perspectiva poder-se-ia esperar uma conservação do perfil principal de distribuição dos produtos de reação em algum material residual de processo.

A degradação natural de PCBs na atmosfera terrestre está fortemente correlacionada à incidência de radiações eletromagnéticas com rotas similares a de métodos fotolíticos. O principal mecanismo de degradação na atmosfera é através dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). A exposição aos radicais livres leva a um mecanismo em duas etapas: adição do radical $\cdot\text{OH}$ e abstração de H. O ataque por $\cdot\text{OH}$ pode ser impedido por efeitos estéricos, dessa forma são preferencialmente direcionados

a carbonos não substituídos. Para o congêneres PCB-47, tetraclorado, 6 possíveis intermediários de reação podem ser formados após adição do radical o que os torna suscetível ao ataque de água, óxidos de nitrogênio ou oxigênio para completar a degradação. Os intermediários são altamente reativos podendo ser sequencialmente oxidados para transformarem-se em derivados hidroxilados ou nitro-derivados pela abstração do hidrogênio. Alguns destes compostos derivados já foram detectados em chuva, neve e ar. Outros intermediários podem também ser peróxidos ativos prosseguindo a degradação por migração intramolecular de H (termodinamicamente predominante), adição de NO ou ciclização. A molécula de água possui importante papel catalítico para promover alguns produtos finais [39].

Técnicas de remediação oxidativas procuram encontrar agentes com alto potencial de oxidação que em contato com substratos orgânicos levem à formação de produtos altamente estáveis. O Reagente de Fenton, nome dado à mistura de sais de ferro e peróxidos capaz de gerar radicais hidroxila, é um dos mais potentes agentes oxidantes. Sua interação com PCBs propicia desclorações parciais e também pode ser considerado um tratamento preliminar para biodegradação das estruturas cloroaromáticas geradas. Apenas os congêneres menos clorados atingem completa conversão resultando em cloreto de hidrogênio (HCl) e hidrocarbonetos, os quais por sua vez seguem oxidação subsequente até água e gás carbônico [14].

Métodos oxidativos são extremamente agressivos e pouco seletivos, no entanto, como potencialmente levam a maior quantidade de produtos mais estáveis termodinamicamente e não tóxicos, apesar do cloreto de hidrogênio possuir periculosidade, conferem maior previsibilidade com relação aos resíduos gerados. Como muitos são gasosos, a quantidade de material residual sólido seria reduzida e possíveis tratamentos dos resíduos envolveriam operações de absorção para retirada de substâncias perigosas para posterior liberação.

Tratamentos eletroquímicos baseiam-se em aplicação de corrente elétrica direta para promover transformações químicas. Essa tecnologia possui uso muito limitado na descontaminação de materiais contaminados com PCBs pelas dificuldades na seleção de eletrodos (o ânodo deve suportar alta corrosão eletroquímica), além de meio eletroquímico altamente diluído. Reações de oxidação e redução ocorrem simultaneamente nas PCBs, ocorrendo de forma paralela e competitiva, sendo os fenóis o principal produto formado com um rendimento notavelmente baixo em relação à corrente elétrica e energia necessária utilizadas

[14]. Dessa forma resíduos de processo encontrariam grandes chances de serem soluções aquosas contendo compostos fenólicos dissolvidos. Tratamentos desse resíduo, antes de descarte ou disposição, precisariam primeiramente promover a retirada dos compostos aromáticos presentes.

Uma grande contribuição a esse processo seria o desenvolvimento de surfactantes para aprimorar a solubilização de substratos lipofílicos em meios não aquosos, proteger os eletrodos e eventualmente facilitar a transferência de elétrons. O mecanismo eletroquímico de oxidação é ainda pobremente compreendido [14]. A formação de bifenila representa uma grande vantagem em qualquer processo de descontaminação por não possuir toxicidade associada ou as mesmas características prejudiciais das PCBs. Sua formação preponderante também facilita a caracterização química do resíduo final.

2.3.3 Descloração substitutiva ou descloração catalisada por base (BCD)

O processo BCD consiste na reação de hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos com as PCBs junto a uma substância doadora de hidrogênio, ocorrendo as substituições parciais dos átomos de cloro presente nos substratos, basicamente promovendo a transformação das ligações C-Cl em ligações com outros átomos também eletronegativos (oxigênio, nitrogênio, etc.) além da própria da ligação C-H, o que diferencia-o do processo HDC [16]. A variedade de compostos químicos encontrados ao final da reação pode ser explicada pelo grande número de rotas possíveis nas etapas de descloração, devido à formação do íon arila. Este íon tende a estabilizar-se rapidamente por meio da dissociação da ligação C-Cl e o efeito pronunciado de retirada de elétrons faz com que PCBs contendo mais cloros desclorem primeiramente [40].

A técnica foi desenvolvida para matrizes específicas e posteriormente não se mostrou restrita apenas ao seu principal campo de atuação, os óleos minerais isolantes, podendo ser usados também na descloração de pesticidas. A correta seleção de catalisadores, de doadores de hidrogênio e temperatura impactam na efetividade de descloração [41]. Muitos dos trabalhos disponíveis estão relacionados à descontaminação de óleos isolantes e destruição de congêneres particulares. No caso de óleos minerais isolantes, não basta apenas obter uma descloração eficiente, mas deve ser realizada também a separação dos produtos de reação e, conforme as

condições, realizar uma etapa adicional de regeneração do óleo para possibilitar sua reutilização [16].

Processos BCD usualmente envolvem várias rotas de descloração levando a diversidade de produtos, utiliza-se de solventes doadores de hidrogênio e matrizes complexas contaminadas. Dessa forma invariavelmente alguma quantidade de lama reacional é encontrada ao fim dos processos.

Observou-se no trabalho de Gorbunova et. al. [12] que PCB 22, PCB 28 e PCB 33, todos triclорados, reagem com metóxido de sódio (MeONa) sem se converterem completamente, gerando pelo menos 4 monometóxi-derivativos e não se elimina a chance de formação de dimetoxi-derivativos para o PCB 41, PCB 60 e PCB 64, todos tetraclорados. A interação de Sovol[®], nome comercial de uma composição de PCBs, MeONa em solvente aprótico sulfeto de dimetila (DMS) ocorre segundo substituição nucleofílica, favorecida pelo reduzido efeito estérico do MeONa. Dados de CG-MS conferem uma estimativa da quantidade de cloros e grupos metóxido nos produtos formados, mas não revelam o arranjo dos substituintes na estrutura da bifenila [12]. A identificação de produtos de reação decorrentes de substituição aromática nucleofílica confere alguma previsão das possíveis estruturas, envolvendo reagentes similares, que poderiam estar presentes nos resíduos de reação. Ressalta-se, no entanto a grande diferença de impedimentos estéricos existentes em uma macromolécula e um íon metóxido.

Além do reagente de caráter básico como metais alcalinos ou seus hidróxidos os processos BCD utilizam também de substâncias denominadas doadores de hidrogênio, geralmente hidrocarbonetos as quais permitem conjuntamente a hidrodescloração. Experimentos realizados por Kawahara e et. al. [42] com Aroclor[®] 1242, mistura comercial de PCBs, OMI e NaOH entre temperaturas de 280 a 350 °C por período de 2 a 4 horas, utilizou algumas opções de doadores de hidrogênio, entre eles antraceno, fentraceno e tetraisopropilbenzeno. Observou-se evolução de gás do conjunto reacional em temperaturas inferiores a 200 °C, possivelmente gás hidrogênio (H₂), indicando serem bons doadores do hidrogênio ativado, estes por sua vez ineficientemente utilizados devido ausência de uma superfície metálica para adsorvê-los.

Ocorre a formação de um precursor de coque, a partir do doador desidrogenado, sob a forma de pequenas partículas pretas. No fundo do frasco reacional encontrou-se sólidos incolores e brancos supostamente atribuídos à

presença de hidróxido de sódio e cloreto de sódio respectivamente. Acredita-se que a temperatura e a base, principalmente no que se refere aos íons hidroxila (OH^-), sejam responsáveis por levar as PCBs a um estado ativado [42].

Os métodos BCD são extremamente versáteis, neutralizando tóxicos de lamas, solos, águas residuais e equipamentos contaminados além de serem ecologicamente melhores [14, 43], com destaque para moléculas contendo de 5 a 7 átomos de cloro que são muito mais reativas [44, 45]. Os resíduos gerados ainda são facilmente removíveis com água [44]. Os processos BCDs são promissores para a redução de toxicidade e servem como um pré-tratamento para processos microbiológicos sequenciais [14].

A evolução de hidrogênio no meio reacional sem a presença de metais adsorvedores torna apto o mecanismo de hidrodeshloração mesmo em processos do tipo BCD. A formação de coque a partir do doador desidrogenado é uma hipótese levantada com base no escurecimento da lama reacional. A facilidade de remoção e diluição da lama em água facilita sua manipulação ou até mesmo aplicação de tratamentos subsequentes, no entanto se não corretamente destinada, a elevada solubilidade contribui diretamente em sua propagação pelo meio ambiente. A falta de estudos voltados a caracterização química desse material proporciona insegurança quanto a formas de interação com meio ambiente e seres vivos.

A seguir serão tratados com mais detalhes dois dos principais tipos existentes de BCD.

2.3.3.1 Dispersão de sódio metálico (Na)

O processo BCD envolvendo sódio metálico baseia-se no aumento do estado de oxidação desse metal como forma de promover a remoção dos átomos de cloro presentes nas PCBs. O sódio metálico é extremamente instável e portanto reativo. Sua oxidação leva à forma mais estável, catiônica, de modo que os elétrons perdidos durante o processo atuam diretamente na estrutura dos anéis aromáticos das PCBs deslocando os átomos de cloro, com especial destaque a aqueles possuindo dois outros cloros adjacentes a sua posição [46]. Dentre as metodologias existentes para o processo BCD a utilização com sódio metálico foi pioneira e permite virtual descontaminação de fluidos isolantes altamente contaminados com até 100.000 ppm a valores tão baixos quanto 2 ppm [1]. Outra abordagem é preparar

a dispersão de sódio em amônia líquida seca, com agitação a temperatura ambiente, promovendo descloração por mecanismo radicalar. Segundo esse procedimento obtêm-se produtos de polimerização dos radicais arila quando ausente os doadores de hidrogênio [47].

Devido à alta instabilidade do sódio metálico o contato com água deve ser evitado, pois gera uma reação explosiva altamente exotérmica com liberação de gás hidrogênio. O processo de descontaminação deve então ser conduzido por tempo e temperatura adequados, com materiais com teor de umidade muito reduzido. Reações de descontaminação são realizadas na faixa de 100 a 160 °C, com bateladas processadas de 15 a 120 minutos em fluidos isolantes com percentual de umidade até 100 ppm de água, geralmente necessitando um processo de secagem prévio [1].

Algumas particularidades do processo representam vantagens ou desvantagens para sua seleção no caso de serem implantados em larga escala. A eficiência é independente do tipo de congênere presente no meio reacional, a quantidade de sódio utilizada é baixa, cerca de 0,2 % da massa de óleo para contaminação de 500 ppm. Por outro lado, aumento na concentração do contaminante eleva o calor reacional e viscosidade do meio, além de invariavelmente necessitar processo posterior de regeneração do óleo tratado. O processo também é ineficiente em óleos isolantes à base de silicone [1].

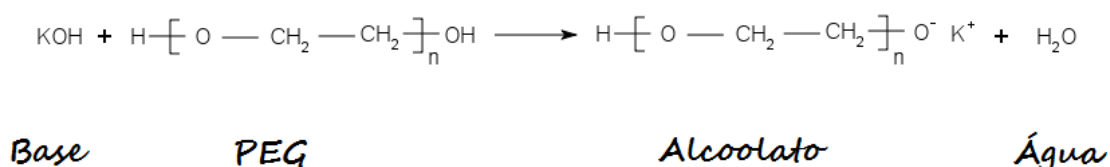
Três segmentos são obtidos desse processo: óleo tratado, gases e lama reacional. Os resíduos de reação distribuem-se não uniformemente devido à natureza das diferentes fases envolvidas, sendo a maior quantidade associada à lama. Os resíduos foram submetidos a exames para identificação de poluentes ambientais, onde se identificou formação de bifenilas, com rendimento de 83%, e não se testou a presença de PCDFs e PCDDs. A lama é uma pasta grossa formada principalmente por residual de óleo isolante e compostos orgânicos e inorgânicos de sódio. Tal material não apresenta perigo ambiental quando adequadamente disposto, por exemplo, através da incineração. Apesar disso, mais dados são necessários com relação aos produtos de reação [1]. Experimento conduzido por Janis et. al. [1] por 10 horas e aquecimento de 140 °C para um contaminação de 200 ppm não indicou elevadas emissões de PCBs na fase gasosa. Este exemplo expõe a falta de estudos voltados à caracterização dos resíduos gerados para obtenção de

informação e conhecimento, muito provavelmente devido as dificuldades impostas pela ampla gama de produtos de reação.

2.3.3.2 Processo KPEG

O processo KPEG é assim nomeado devido à combinação dos reagentes utilizados: polietileno glicol (PEG) e a base hidróxido de potássio (KOH). A natureza dos reagentes envolvidos sugere que o possível mecanismo de descloração seja através de substituição aromática nucleofílica, embora reatividades particulares de alguns congêneres não prevejam esta forma de mecanismo [14].

FIGURA 2 - FORMAÇÃO DE PEG-ALCOOLATO A PARTIR DO PEG



FONTE: Adaptado de BRUNELLE E SINGLETON (1983)

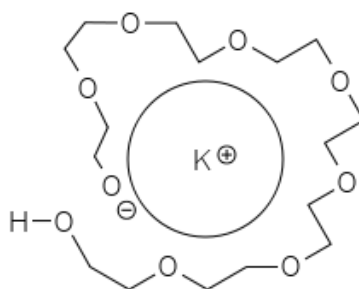
Como a reação química do PEG com a base é também possível, com consequente formação dos produtos água e alcoolato (Figura 2), atribui-se o alto grau de descloração pela ação desta última espécie o qual também é um forte agente nucleófilo [2, 48, 49]. Quando o PEG soma ainda a função de solvente do meio reacional, a descloração é muito mais pronunciada devido ao seu efeito catalítico na troca de cloros por grupos alcoolatos, como demonstrado no trabalho de Neumann et. al. [50] que realizou reações de descloração do diclorobenzeno na presença de PEG, KOH e álcool.

O PEG pode atuar como agente de transferência de fase de diversas reações químicas, devido à natureza de suas moléculas que podem atuar como uma espécie de surfactante, além de ser um material de baixo custo. Substâncias denominadas catalisadores de transferência de fase possuem a capacidade de movimentar reagentes de uma reação química através de uma interface formada por duas fases. Assim um reagente fortemente polar, muitas vezes inorgânico, pode ser transferido para uma fase apolar em que possui pouca afinidade devida exatamente à interação com o agente de transferência de fase. Nessa fase apolar usualmente

encontra-se o substrato onde deverá ocorrer a reação química. Embora os mais tradicionais representantes dessa categoria sejam os éteres cíclicos (*crown ethers*) verifica-se também que o polietileno glicol (PEG), polímero da classe dos poliéteres, pode desempenhar essa função em uma ampla gama de reações químicas de síntese orgânica [51].

Nesse contexto, o PEG que possui certa polaridade devido aos pares de elétrons livres do oxigênio, complexa com o hidróxido de potássio aparentemente criando um envoltório em torno do íon potássio aumentando sua interação com a fase apolar. Por atração eletrostática o íon hidroxila também possui sua interação aumentada com esta fase. Na Figura 3 está uma representação dessa complexação, sugerida hipoteticamente por Brunelle e et. al. [48].

FIGURA 3 - COMPLEXO DO PEG COM O ÍON POTÁSSIO



FONTE: Adaptado de BRUNELLE E SINGLETON (1983)

A acumulação das funções de agente de transferência de fase e de reagente nucleófilo pelo PEG foi descoberta com a realização de um experimento bem sucedido em que o reagente nucleófilo do tipo tiol, muito utilizado para reações de descloração por substituição nucleofílica em aromáticos [52], foi substituído pelo PEG na presença de base [2, 48].

O processo KPEG surgiu como principal alternativa aos métodos que utilizavam sódio metálico com a vantagem de operarem em condições bem mais brandas. O desenvolvimento de uma planta piloto teve como principal objetivo a identificação de um processo simples, seguro e econômico para retirar os PCBs em óleos de transformadores [2]. A razão disso é pela possibilidade de condições reacionais mais seguras de modo a promover a descontaminação das matrizes sem trazer danos às propriedades físico-químicas das mesmas, principalmente no que se refere aos óleos isolantes que podem inclusive ser regenerados e reutilizados, bem

como serem mais seguros para as pessoas que realizam as reações, por trabalharem com temperaturas mais baixas, sem os riscos de explosão que o sódio metálico traz. Tentativas de utilizar o hidróxido de sódio ao invés de hidróxido de potássio mostram-se menos eficientes [48].

Alguns parâmetros de operação dessa reação química são: tempo de reação, temperatura, velocidade de agitação, massa molar do PEG, proporções entre reagentes, atmosfera reacional e interferentes da matriz [2]. Dentre diversos experimentos encontrados em literatura observa-se para alguns parâmetros certa tendência nas condições experimentais. Geralmente, utilizam-se temperaturas de 75 a 130 °C [2, 48] por um período de 2 horas, obtendo-se descontaminações superiores a 90 %. Um parâmetro importante é uma agitação forte do fluido reacional para garantir a eficiência do processo, pois permite a solubilização entre as fases e maior contato entre os reagentes e concentrações de oxigênio não parecem afetar o desempenho de reação. A mistura reacional assume aspecto homogêneo e escuro sob forte agitação, independente do meio reacional ser óleo de transformador ou solvente orgânico alifático e/ou aromático. No entanto para os óleos a reação é mais lenta devido à maior viscosidade e menor concentração das PCBs [2]. Velocidades de rotação em torno de 1000 rpm satisfazem a condição de homogeneidade [49].

Massas molares do PEG crescentes tendem a proporcionar melhores resultados e algumas proporções possuem valores otimizados em torno de 2:1 (molar) KOH:PEG e 20% (m/m) para o PEG:OMI, com rendimentos superiores a 99% [14, 48, 53]. A natureza de interferentes na matriz tais como produtos de oxidação, água (até 15%) ou aditivos podem impactar negativamente a eficiência de reação [48]. Se o teor de água for consideravelmente elevado recomenda-se uma secagem antes de iniciar a descontaminação [45].

Proposições de mecanismos são complexos e muitas vezes colocados apenas como os mais prováveis, sem comprovação com métodos analíticos. Co-contaminantes e a própria matriz alvo de descontaminação podem determinar uma série de reações e etapas intermediárias imprevisíveis e de difícil compreensão. Visando contornar esse problema os mecanismos são propostos com base em resultados de reações de descloração conduzidas sob isômeros puros específicos, que modelem demais congêneres, em solventes orgânicos apolares, com condições controladas, que geralmente não são reprodutíveis nas matrizes reais [54, 55].

Testes realizados não são conclusivos quanto ao local exato da reação da descloração, dentre as três possíveis opções: fase apolar (solvente ou fluido isolante), fase polar (fase glicólica) ou interface de fases [48].

Também pouca informação é encontrada sobre os produtos formados e resíduos gerados. No trabalho de Brunelle et. al. [2] por exemplo, isômeros puros de PCB tratados com hexaetileno glicol resultaram em poli(arilaglicolatos) os quais sob presença de base e aquecimento converteram-se em poli(clorobifenil alcoóis) e vinil-PEG, identificados apenas por UV-VIS, que é uma técnica analítica que depende do grau de pureza do analito e de bons padrões para a correta identificação, sendo que o autor não mostra os espectros obtidos e não descreve detalhadamente como foram analisadas as amostras.

No trabalho de Filippis [45], dados obtidos de cromatogramas demonstram que a cinética de desaparecimento de PCBs do óleo, em um processo KPEG, pode ser descrita por reações de monodescloração apenas. A conversão incompleta é explicada pela reatividade específica dos congêneres à substituição nucleofílica aromática. Estudos de reatividade requerem identificação de todos os congêneres presentes na mistura inicial e a composição final dos produtos alcoilados condição difícil de atingir-se ao trabalhar-se em meios reacionais contendo matrizes orgânicas e misturas comerciais de PCBs visto os inúmeros produtos de reação possíveis [14].

Os processos BCD, embora capazes de atingir eficiências significativas, utilizam-se de bases extremamente fortes e um grande apelo é a substituição por bases fracas que desempenhem seus papéis com igual competência, de forma a tornar o tratamento mais seguro e econômico. Processos BCD também são frequentemente utilizados na descontaminação de outros POPs tais como o hexaclorobenzenos (HCBs) onde também são observados produtos de descloração parcial para algumas das condições experimentais trabalhadas [56 - 58].

Hai e et. al. [41] desenvolveram método baseado em carbonato de sódio e glicerol (Na_2CO_3 /glicerol) para tratar hexaclorobenzenos (HCB), a 250 °C por 0,5 horas, com valores de 95,96% de conversão, mostrando que uma base fraca também é capaz de realizar desclorações de estruturas aromáticas. O Na_2CO_3 supera em eficiência os hidróxidos de cálcio, sódio e potássio, todos também em glicerol, pela maior solubilidade nesse solvente. O aumento da quantidade do sal ou decréscimo do glicerol confere maior rendimento. O comportamento devido à

alteração de proporções dos reagentes sugere presença de reações paralelas e a descloração é parcial. Este processo não dispensa o uso de catalisadores, ferro ou níquel, para atingir alta conversão (elevada a 99,12%). Além disso, sabe-se que é possível a síntese de poliglicerol a altas temperaturas em condições cáusticas.

Outra condição diferenciada de reação KPEG reportada na literatura é a adição de metais não alcalinos junto ao conjunto reacional. O alumínio (Al) possui condições de acelerar o processo de descloração [59]. No experimento de Ryoo e et. al. [59] OMI contendo Aroclor[®] 1242, 1254 e 1260, misturas comerciais de PCBs, tratado com KOH, PEG600 e Al à temperatura de 100 °C por 2 horas atingiu 78% de eficiência com a completa descloração de congêneres contendo de 7 a 9 cloros. Uma elevação de temperatura para 150 °C e período de 4 horas elevou a eficiência de descontaminação para 99,99%, com pequenas quantidades de diclorobifenila que permaneceram no OMI.

As modificações trazem grande contribuição a questões de segurança de processo ou aumento de eficiência, mas informações a respeito de possíveis produtos de reação ou quantidade de lama reacional não se encontram disponíveis. Inovações do método de descontaminação KPEG tem sido associado a irradiação por micro-ondas. Nesses experimentos são estudados principalmente a potência dos micro-ondas, cujo aumento favorece as taxas de reação e conversão [60 - 62]. Por vezes também são testados em conjunto com líquidos iônicos os quais também aprimoram a conversão. Kamarehie et. al. [60, 61] não identificaram intermediários perigosos tais como dioxinas e compostos orgânicos clorados por meio de cromatogramas de CG-MS do óleo tratado, no entanto nos resíduos de reação foram apenas realizados testes para detecção de íons cloretos como forma de comprovar a decomposição das PCBs. As desclorações de alguns grupos congêneres não atingem 100 % e portanto ocorre decomposições parciais. A pesquisa ainda encontra-se aberta para possível geração de intermediários perigosos.

Ao fim do processo de tratamento KPEG são obtidos o fluido ou matriz tratada e uma lama composta dos produtos de reação, excesso dos reagentes e residual do fluido isolante. Reagentes não convertidos e produtos de reação são insolúveis no óleo de transformador e facilmente separáveis com auxílio de resfriamento, estes se encontram na fase glicólica, principal responsável pela formação da lama de reação [2]. Este material pode eventualmente ser exposto a

outros tipos de transformações químicas subsequentes para obter-se completa descontaminação [10, 12, 14, 63].

A lama de reação remanescente no reator não prejudica futuras reações e também pode ser facilmente removida com água devido à alta solubilidade neste solvente. Uma possível preocupação com relação a este resíduo é seu manuseio: problemas de incrustação, filtração ou disposição podem estar presentes. Meios de disposição seguros devem ser consistentes com orientações regulatórias estabelecidas. Testes toxicológicos feitos em animais de lamas provenientes de uma reação de descontaminação e uma reação controle, contendo 2% de PEG400 e 4% de KOH, a 100 °C e período de 2 horas apresentaram os mesmos resultados de ausência de toxicidade aguda e leve irritação aos olhos [2].

Os estoques e matrizes contaminadas com PCBs, principalmente no que diz respeito ao setor elétrico, somam um número muito elevado, e conseqüentemente, também será a quantidade de resíduos gerados a partir de um processo de tratamento selecionado. O processo KPEG reúne um bom conjunto de características que o tornam apto a descontaminação de matrizes diversas, principalmente OMs, tais como condições brandas de reação, insumos de baixo custo, alta eficiência de descontaminação e grande potencial de aplicação em escala industrial. A lama de reação não apresenta resposta tóxica imediata, entretanto a falta de estudos que revelem com confiabilidade a composição química desses resíduos e sua reatividade traz alguma insegurança para o manejo e destinação desses materiais, que podem inclusive ter a presença de novos organoclorados.

No trabalho de Gorbanova et. al. [4] utilizou-se o método KPEG no tratamento de PCBs comerciais para obtenção de produtos de reação derivativos (compostos hidroxilados e poliarilglicolatos) que foram utilizados para melhorar propriedades tribológicas de óleos lubrificantes. Esta descoberta pode tornar ainda mais relevante a busca por uma melhor caracterização química dos resíduos de reação obtidos a partir do tratamento aplicado em OMs fornecendo informações com relação ao tipo de estruturas químicas geradas possivelmente semelhantes aquelas utilizadas no aperfeiçoamento de propriedades do óleo lubrificante. Caso as estruturas identificadas nos resíduos também não encontrassem limitação a apenas este tipo de aplicação é grande o potencial de valorização comercial desse material como matéria-prima, insumos a outros processos ou desenvolvimentos de produtos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para realização das reações de descloração foram utilizados os seguintes matérias:

- óleo mineral isolante contaminado acima de 10000 ppm de Aroclor[®] 1260 (que será denominado Mistura A neste trabalho) quantificado segundo ABNT NBR 13882:2008 [64];
- Padrão de PCBs comerciais - Aroclor[®] 1260 1000 µg/mL em n-hexano - fabricante Supelco[®];
- óleo mineral isolante AV-60 - fabricante Petrobras S.A.;
- polietileno glicol 300 para síntese - fabricante Merck;
- polietileno glicol 1500 U.S.P - fabricante Oxiteno;
- polietileno glicol 2000 para síntese - fabricante Merck;
- hidróxido de potássio P.A. 85% - fabricante SynthLab;
- gás oxigênio comprimido Analítico – fabricante White Martins;
- gás nitrogênio comprimido ECD – fabricante White Martins;
- cloreto de amônio P.A. 99,5% - fabricante Vetec;
- acetona P.A. 99,5% - fabricante SynthLab;
- n-hexano para análise 96,0% - fabricante Merck;
- clorofórmio-d, 99,8 % átomos D - fabricante Sigma-Aldrich.

3.2 MÉTODOS

As etapas de preparo dos materiais foram: moagem do hidróxido de potássio, fornecido em escamas, para a forma de pó com uso de um liquidificador comercial e a contaminação do OMI AV-60 (NOVO) com PCBs. As PCBs utilizadas são provenientes de matriz inicial com alto teor de PCBs contendo congêneres mais clorados com perfil cromatográfico típico de Aroclor[®] 1260 (Mistura A). As condições dos OMIs, controladamente contaminados, utilizados nas reações de descloração

estão apresentadas por lotes de preparo, conforme Tabela 1. A concentração em ppm, equivalente a mg/kg, é expressa em base mássica.

TABELA 1 - CONDIÇÕES DAS MATRIZES UTILIZADAS NAS REAÇÕES DE DESCLORAÇÃO.

Número do lote do OMI	Tipo do contaminante	Condição da matriz	Contaminação inicial, ppm
1	Mistura A	NOVA	214
2	Mistura A	NOVA	329

FONTE: o autor (2016)

As reações de descloração KPEG foram realizadas em reator químico de bancada modelo 4563 com controlador automático modelo 4848, ambos fabricados pela *Parr Instruments*. O reator possui capacidade máxima de 600 mL, construído em aço inoxidável 316, contendo acessórios para retirada de alíquotas, sistema de injeção de gás por cilindro dosador, sistema de resfriamento e agitador mecânico duplo, com propulsão magnética, construído com 4 pás inclinadas em 45°.

TABELA 2 - PARÂMETROS DE REAÇÃO

Reação	Lote do OMI utilizado	Massa molar do PEG	KOH:PEG (molar)	PEG:OMI (mássico),%	N ₂ na atmosfera reacional, %
RC		300	1	5	Ar atmosférico
R1	1	300	1	5	96
R2	1	300	1	5	79
R3	1	300	1	5	100
R4	1	1500	5	5	96
R5	1	2000	7	5	96
R6	1	2000	7	10	96
R7	1	300	5	5	96
R8	2	300	2	5	96
R9	2	1500	2	5	96
R10	1	300	7	10	96

FONTE: o autor (2016)

A quantidade de cada reagente foi obtida com pesagem em balança analítica modelo AX200 com erro de 0,001 g, fabricante SHIMADZU, atendendo as proporções molares e mássicas estipuladas para cada teste (Tabela 2) e colocadas no recipiente reacional com 250 mL de OMI contaminado. O recipiente foi montado na bancada e vedado. A composição atmosférica reacional foi atingida através de sucessivas diluições da atmosfera inicial realizando-se pressurizações e descompressões com o gás na composição desejada, previamente armazenado em cilindro dosador. A temperatura e velocidade de rotação para taxa de mistura foram otimizadas em testes preliminares e definidas em 100 °C e 700 rpm. A atmosfera reacional foi preparada nas composições desejadas sendo preponderantemente bicomponente, em nitrogênio e oxigênio. Todas as reações foram conduzidas com uma pequena pressurização, de 20 a 30 psi, apenas por ser necessária para a remoção das alíquotas.

As reações tiveram duração por aproximadamente 6 horas, das quais cerca de 2 horas foram necessárias para o meio reacional atingir 100 °C e as 4 horas restantes foram utilizadas para o processo de descontaminação propriamente dito. As alíquotas de 10 mL foram imediatamente resfriadas na retirada pelo sistema de resfriamento do reator. Após serem transferidas do recipiente de amostragem foram adicionados 2 mL de solução saturada de cloreto de amônio e agitadas manualmente com vigor para inibir a reação. Antes de serem analisadas para concentração remanescente de PCBs são deixadas em refrigerador comercial por pelo menos 24 horas.

Finalizado o tempo de reação, suspende-se a agitação mecânica e aquecimento. As válvulas são abertas para passagem de água de resfriamento pela serpentina interna do reator acelerando o resfriamento da mistura reacional até temperatura ambiente. Sem agitação e a baixa temperatura o OMI não é miscível com a lama reacional facilitando a recuperação do OMI por separação de fase. Uma pequena quantidade de OMI retido na fase do PEG, excesso de reagentes e produtos de reação compõem a lama reacional, removida do recipiente com lavagens utilizando acetona. A lama reacional dissolvida em acetona foi filtrada visando remoção de sólidos. O filtrado foi concentrado por evaporação para remoção da acetona e este material foi submetido a limpeza com n-hexano a quente, separando substâncias adsorvidas, OMI remanescente do PEG e produtos de reação.

3.2.1 Espectroscopia do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas em equipamento espectrofotômetro modelo Carry 60 de duplo feixe, fabricante Agilent Technologies, em resíduos rediluídos em água destilada. Os espectros foram adquiridos na faixa de 800 a 200 nm, com resolução de 0,5 nm, velocidade de varredura de 300 nm/min em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

3.2.2 Espectroscopia Vibracional de infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR foram realizadas em equipamento espectrofotômetro modelo Tensor 27 fabricante Bruker diretamente em amostras obtidas dos resíduos reacionais. Os espectros foram adquiridos com uso do acessório *Platinum* ATR com cristal de diamante, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando 32 varreduras.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDS)

As análises de MEV-EDS foram realizadas em equipamento de microscopia eletrônica de varredura, modelo VEGA 3 marca Tescan, com detector de energia dispersiva de raio-X, fabricante Oxford em amostras de resíduo reacional, no estado sólido, separados da lama reacional. O espectro EDS foi adquirido sob feixe de elétrons incidente com 20 keV de intensidade.

3.2.4 Cromatografia iônica (IC)

A análise de cromatografia iônica foi realizada em equipamento cromatógrafo modelo ISO-900, fabricante Dionex em amostras de resíduo reacional separados da lama reacional rediluídos em água mili-Q, sendo a quantidade injetada de 10 μL . O cromatograma foi obtido utilizando-se coluna IonPac AS23 e coluna de guarda IonPac AG23 ambas de 4X25 mm, supressora AMMS 300 com regenerador

ácido sulfúrico (25 mN), fase móvel constituída de carbonato de sódio (4,5 mN) e bicarbonato de sódio (0,8 mN) em água mili-Q a um fluxo de 1 mL/min e detector de condutividade modelo DS5. A análise foi realizada em amostras dos resíduos diluídas em água mili-Q em concentrações indicadas na Tabela 3.

TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES DOS RESÍDUOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE CLORETOS

Resíduo	Concentração, mg/L
R1	4,4
R2	4,2
R3	4,1
R4	4,1
R5	4,2
R6	4,2
R7	4,1
R8	4,3
R9	4,3
R10	4,2

FONTE: o autor (2016)

3.2.5 Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG-MS)

As amostras de óleo mineral isolante antes e após as reações de descontaminação foram submetidas a um processo de *clean-up* antes da análise cromatográfica. O *clean-up* foi realizado utilizando um cartucho de extração (6 mL) em fase sólida de sulfóxido (3 g) marca Supelclean™ Sulfoxide da Supelco. O procedimento foi realizado conforme as instruções do fabricante. Esse pré-tratamento tem como objetivo promover a concentração do analito de interesse eliminando as interferências causadas pelo óleo e seus produtos de degradação.

Após o pré-tratamento foi adicionado 30 µL do padrão interno 1,2,3-triclorobenzeno (50 mg/L em hexano) em cada amostra. O padrão interno também foi adicionado aos padrões.

Os padrões de PCBs utilizados foram adquiridos da AccuStandard®, foram usadas nove soluções de PCBs com diferentes congêneres que juntas totalizam os 209 congêneres possíveis.

As análises foram realizadas no cromatógrafo a gás marca Agilent modelo 7890 B, acoplado ao espectrômetro de massas marca Agilent modelo 5977 A , com amostrador automático.

Para a separação dos analitos foi utilizada coluna capilar fase HP-5 (5%-difenil 95% dimetilpolisiloxano) com as seguintes dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.

O volume de amostra analisado foi de 1 µL sendo a injeção realizada em modo *splitless* e a temperatura no injetor foi de 225 °C. Foi utilizado hélio como gás de arraste com fluxo constante de 1 mL/min. A programação do forno foi feita como segue: temperatura inicial de 60 °C permanência por 4 minutos, aquecimento a 5 °C/min até 220 °C permanência por 5 minutos, aquecimento a 3 °C/min até 230 °C permanência por 21 minutos. A temperatura na interface foi mantida a 250 °C.

A ionização das moléculas foi realizada por impacto eletrônico. A temperatura da fonte de íons foi de 230 °C e do quadrupolo de 150 °C. As análises foram realizadas em modo de monitoramento de íons selecionados (SIM – *Selected Ion Monitoring*). A identificação de cada composto foi realizada com base em uma biblioteca confeccionada utilizando padrões dos 209 congêneres de PCBs.

A quantificação foi realizada com base na norma CEI IEC 61619 [65], que considera o fator de resposta de cada analito no cálculo da concentração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS E DESCONTAMINAÇÃO DAS MATRIZES

Os parâmetros de reação foram selecionados principalmente com base nas informações retiradas da literatura e também sob a perspectiva de realizar o tratamento minimizando a degradação da matriz contaminada, OMI, possibilitando seu reuso. O PEG300 foi utilizado na maioria dos experimentos por apresentar bons resultados, ser líquido a temperatura ambiente, o que confere no meio reacional melhor homogeneidade e menor viscosidade, facilitando a mistura que é ponto crucial para descontaminação.

As composições da atmosfera reacional foram testadas para verificar a aplicabilidade do tratamento em ar atmosférico ou atmosfera inerte bem como para a necessidade de haver ou não oxigênio no meio para realização da reação. As diferentes proporções de KOH:PEG (molar) e PEG:OMI (mássico) foram testadas apenas com o objetivo de aprimorar o percentual de descontaminação.

Como após a reação e resfriamento do sistema há uma separação do material em duas fases, os resultados serão apresentados subdivididos em resíduos presentes na fase do óleo e resíduos presentes na fase de polietileno glicol.

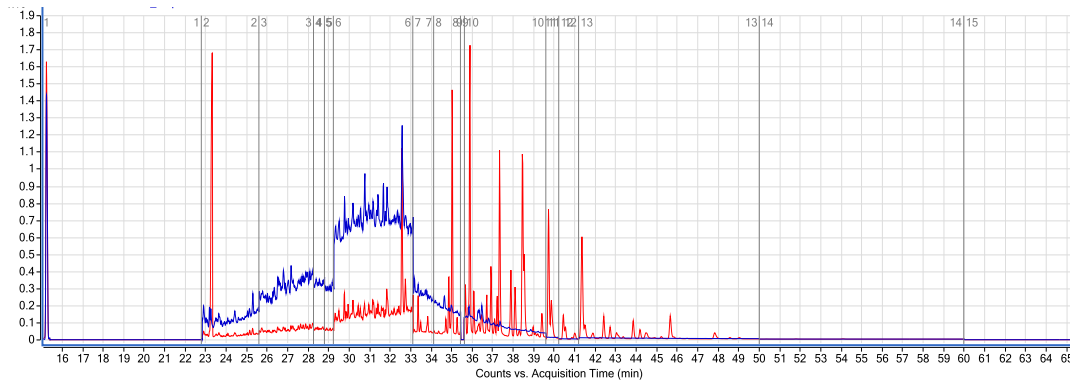
4.1.1 Resíduos presentes no óleo antes e após o processo de descontaminação

A partir dos cromatogramas obtidos por GC-MS dos óleos contaminados antes das reações de descontaminação e das últimas alíquotas retiradas de cada reação, conforme procedimentos descritos em 3.2.5, foi possível a quantificação de cada congêneres remanescente ao fim da reação. A Figura 4 mostra um exemplo de cromatograma obtido para a reação R10.

Os cromatogramas apresentam a linha base “truncada” porque foram obtidos pelo modo *Selected Ion Monitoring* (SIM) de escaneamento do detector de massas, onde foram monitorados a cada corrida somente os fragmentos de congêneres de PCBs. Observa-se sensível redução dos picos após o processo de descontaminação do óleo. Foi tentado obter os cromatogramas pelo modo varredura numa faixa de massas (SCAN) do detector mas os resultados apresentaram uma

distorção da linha base bastante acentuada, formando uma barriga que encobria os picos dos congêneres, impossibilitando sua quantificação.

FIGURA 4 - CROMATOGRAMAS DE GC-MS DA REAÇÃO 10: VERMELHO (INICIAL COM 214 ppm DE PCBs); AZUL (APÓS 4 h DE REAÇÃO COM 12 ppm).



FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 4 estão apresentadas as concentrações iniciais e finais de PCBs para cada tratamento aplicado. De um modo geral, as reações que foram realizadas com uma proporção molar de base para o PEG de 2:1 ou superior, já apresentaram elevados percentuais de remoção das PCBs do óleo (reações R4 em diante).

Com estes resultados de quantificação inicial e final foi possível agrupar os congêneres identificados e quantificados pelo espectrômetro de massas de acordo com o número de cloros e calcular a variação percentual do grupo clorado.

Como foram utilizados dois lotes de óleos contaminados, mas preparados a partir da mesma solução mãe, durante a realização dos testes de descontaminação, as concentrações dos congêneres por grupos é apresentada em percentuais, para normalizar os resultados e facilitar a comparação.

TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES FINAIS DAS PCBs NO ÓLEO MINERAL ISOLANTE APÓS TRATAMENTOS

Tratamento/Resíduo	Concentração inicial, ppm	Concentração final, ppm	Descontaminação, %
R1	214	89	58,5
R2	214	143	33,1
R3	214	86	59,7
R4	214	25	88,5
R5	214	20	90,6
R6	214	9	95,6
R7	214	26	87,9
R8	329	16	95,1
R9	329	69	79,2
R10	214	12	94,3

FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 5 estão apresentados os percentuais dos congêneres agrupados por número de cloro comparando as três variações de composição da atmosfera reacional ensaiadas durante os tratamentos de descontaminação respectivos aos resíduos R1, R2 e R3. Os valores de composição da atmosfera reacional ensaiados impactaram de igual forma aumentando ou conservando grupos di, tri e tetraclorados e reduzindo grupos hexa, hepta e octa clorados. A única composição que apresentou comportamento diferente foi aquela contendo 79 % de nitrogênio provocando leve aumento dos grupos pentaclorados. A composição contendo 96 % de nitrogênio foi mais efetiva em reduzir a formação dos tri e tetraclorados.

O aumento de alguns congêneres inicialmente existentes pode ser devido a remoção de alguns átomos de cloro da estrutura da bifenila substituídos por átomos de hidrogênio, ocorrendo uma descloração parcial. Este processo de substituição de átomos de cloro por hidrogênio é chamada de hidrodescloração. Novos congêneres, gerados durante o processo de descontaminação, também são resíduos de reação, no entanto, não aderidos ao resíduo da fase do polietileno glicol.

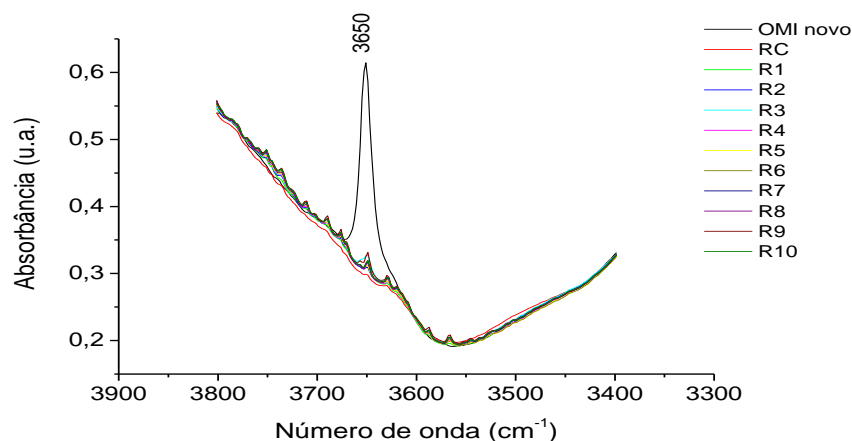
TABELA 5 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS NO OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS REACIONAIS

Grupo clorado	Parâmetros de tratamentos			
	OMI utilizado	Condições de atmosfera reacional		
		Lote 1	79 % N ₂	96 % N ₂
Monoclorados	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Diclorados	0,1%	0,4%	0,2%	0,2%
Triclorados	0,6%	0,7%	0,6%	0,8%
Tetraclorados	7,3%	9,0%	8,4%	9,4%
Pentaclorados	28,9%	30,0%	21,4%	21,0%
Hexaclorados	44,6%	26,0%	10,8%	8,9%
Heptaclorados	17,8%	0,6%	0,0%	0,0%
Octaclorados	0,7%	0,0%	0,0%	0,0%
Total	100,0%	66,9%	41,5%	40,3%

FONTE: o autor (2016)

Após o tratamento químico, não se identificou a presença de inibidor DBPC por meio de análise de FTIR nos OMIs, monitorando a banda referente a este composto que absorve em 3650 cm^{-1} (Figura 5), cuja concentração inicial na matriz contaminada é sempre superior (em torno de 0,3%) à concentração de contaminantes (em torno de 214 ppm).

FIGURA 5 - ESPECTROS DE FTIR DOS ÓLEOS ANTES E APÓS AS REAÇÕES, NA REGIÃO DE ABSORÇÃO DO ANTIOXIDANTE DBPC.



FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 6 estão apresentados os percentuais de congêneres para os tratamentos de descontaminação relativos aos resíduos R8 e R9, realizados nas mesmas condições, mas utilizando PEGs de massas molares 300 e 1500 respectivamente. Verificou-se maior redução percentual dos grupos tri, tetra, penta e hexaclorados quando o tratamento foi conduzido com PEG300 comparativamente ao PEG1500. Para os grupos hepta e octaclorados a redução percentual é completa independente da massa molar do PEG utilizado no processo. Observou-se, ainda, formação de congêneres monoclorados e eliminação de congêneres diclorados. Também, não foi detectado DBPC nos OMI's após os tratamentos químicos referentes a estes resíduos (Figura 5).

Considerando, apenas, reduções percentuais dos grupos clorados em relação aos valores iniciais no OMI, não é possível definir os tipos de reação de descontaminação predominante, hidrodescloração ou formação de contaminantes derivativos por novas ligações químicas. As variações percentuais de um grupo clorado são resultado final de um balanço envolvendo a quantidade inicial, a formação por descloração e remoção dos seus congêneres. A hidrodescloração necessariamente implica a formação de outros congêneres a partir de precursores mais clorados a menos que possa ser levada em extensão suficiente até formação de bifenila.

TABELA 6 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PEGS E MODERADA QUANTIDADE DE BASE

Grupo clorado	Parâmetros de tratamentos		
	OMI utilizado	Massas molares	
		Lote 2	PEG300
Monoclorados	N.D.	0,1%	0,2%
Diclorados	0,1%	0,0%	0,0%
Triclorados	1,0%	0,5%	1,0%
Tetraclorados	6,5%	3,5%	5,8%
Pentaclorados	27,1%	0,6%	10,9%
Hexaclorados	44,4%	0,1%	3,1%
Heptaclorados	20,1%	0,0%	0,0%
Octaclorados	0,9%	0,0%	0,0%
Total	100,0%	4,9%	20,8%

FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 7 estão apresentados as variações percentuais dos congêneres agrupados por número de cloro para as condições de tratamentos de descontaminação utilizando PEG1500 e PEG300, relativos aos resíduos R4 e R7 respectivamente. As demais condições de reação são iguais para os dois processos, mas estes diferem das reações R8 e R9 pela proporção molar de KOH em relação ao PEG, sendo esta de 5:1 para os resíduos R4 e R7, enquanto a proporção é de 2:1 para as reações R8 e R9. As variações percentuais dos grupos penta, hexa, hepta e octaclorados são essencialmente as mesmas independentes de qual massa molar do polímero é utilizada. Novos congêneres monoclorados foram observados apenas com a utilização do PEG300, assim como ocorreu nas reações utilizando menor proporção de base. O grupo diclorado foi eliminado ao utilizar-se PEG300 e manteve-se praticamente o mesmo para o PEG1500, enquanto que o grupo triclorado apresentou aumento percentual mais significativamente para o PEG300.

TABELA 7 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PEGS E ALTA QUANTIDADE DE BASE

Grupo clorado	Parâmetros de tratamentos		
	OMI utilizado	Massas molares	
	Lote 1	PEG300	PEG1500
Monoclorados	N.D.	0,5%	N.D.
Diclorados	0,1%	0,0%	0,1%
Triclorados	0,6%	1,2%	0,7%
Tetraclorados	7,3%	7,4%	7,9%
Pentaclorados	28,9%	2,8%	2,0%
Hexaclorados	44,6%	0,3%	0,6%
Heptaclorados	17,8%	0,0%	0,0%
Octaclorados	0,7%	0,0%	0,0%
Total	100,0%	12,1%	11,5%

FONTE: o autor (2016)

A utilização de quantidade elevada de base nos processos KPEG respectivos as estes resíduos proporcionou praticamente o mesmo resultado dos resíduos gerados nas reações com a proporção menor de base. Por meio da análise

de FTIR observou-se também que o aditivo DBPC foi consumido dos OMI's (Figura 5).

O aumento percentual de alguns grupos menos clorados novamente indica a presença de hidrodessorção para ambos os tratamentos de descontaminação quando a quantidade de base é alta. Grupos menos clorados (mono a tetraclorados) apresentam variações percentuais de difícil previsão com relação as condições de processo possivelmente devido características intrínsecas de reatividade dos congêneres que o formam [2].

Na Tabela 8 está apresentado o percentual dos congêneres por grupo clorado com tratamentos utilizando PEG2000 e PEG300 que diferem entre si somente pela massa molar média do polímero, referentes aos resíduos R6 e R10 respectivamente, mas com uma proporção ainda maior de base em relação ao PEG de 7:1. A total eliminação de grupos penta a octaclorados da matriz é independente da massa molar do polímero PEG utilizada. A variação percentual para o grupo tetraclorado é aproximadamente a mesma com o PEG2000 apresentando ligeira vantagem. Para o grupo triclorado as variações percentuais são opostas com o PEG2000 promovendo redução e o PEG300 incremento, enquanto que para os diclorados o efeito é inverso, mas com pouco significado para o PEG2000. Ambas as massas molares proporcionaram a formação de novos congêneres monoclorados. Nestas condições também ocorreu o consumo do DBPC, conforme observado por FTIR (Figura 5).

TABELA 8 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PEGS E ELEVADA QUANTIDADE DE BASE

Grupo clorado	Parâmetros de tratamentos		
	OMI utilizado	Massas molares	
		Lote 1	PEG300
Monoclorados	N.D.	0,3%	0,1%
Diclorados	0,1%	0,0%	0,1%
Triclorados	0,6%	1,1%	0,3%
Tetraclorados	7,3%	4,0%	3,7%
Pentaclorados	28,9%	0,2%	0,1%
Hexaclorados	44,6%	0,1%	0,1%
Heptaclorados	17,8%	0,0%	0,0%
Octaclorados	0,7%	0,0%	0,0%
Total	100,0%	5,7%	4,4%

FONTE: o autor (2016)

Comparando agora a influência da quantidade de PEG em relação à massa de óleo a ser descontaminada, estão apresentados na Tabela 9 os percentuais dos congêneres respectivos aos resíduos R5 e R6. A variação percentual dos grupos penta e hexaclorados reduziram, enquanto, os congêneres hepta e octaclorados atingiram total remoção para ambas as razões mássicas utilizadas. Para os grupos tri e tetraclorados a razão de 10 % promoveu redução enquanto que a razão de 5 % promoveu leve aumento do percentual em relação aos valores iniciais. Para o grupo diclorado não se notou alteração no valor percentual. Apenas a concentração de 10 % favoreceu a formação de monoclorados. Novamente não foi detectado DBPC nos OMIs após os tratamentos químicos referentes a estes resíduos (Figura 5).

TABELA 9 - PERCENTUAIS DE GRUPOS CLORADOS EM OMI ANTES E APÓS TRATAMENTO COM DIFERENTES QUANTIDADES MÁSSICAS DE PEG2000

Grupo clorado	Parâmetros de tratamentos		
	OMI utilizado	Concentrações mássicas	
	Lote 1	5 %	10 %
Monoclorados	N.D.	N.D.	0,1%
Diclorados	0,1%	0,1%	0,1%
Triclorados	0,6%	0,7%	0,3%
Tetraclorados	7,3%	8,1%	3,7%
Pentaclorados	28,9%	0,1%	0,1%
Hexaclorados	44,6%	0,3%	0,1%
Heptaclorados	17,8%	0,0%	0,0%
Octaclorados	0,7%	0,0%	0,0%
Total	100,0%	9,4%	4,4%

FONTE: o autor (2016)

De um modo geral as condições estudadas apresentam desempenhos semelhantes de descontaminação do óleo mineral, agindo mais facilmente na remoção das PCBs com maior teor de cloro em suas moléculas. Houve uma tendência de aumento da quantidade de congêneres di e triclorados, além da formação de monoclorados, devido à ocorrência de descloração parcial de PCBs mais cloradas. Mas estes aumentos e formação não explicam a quantidade total percentual de PCBs que foi removida do óleo.

Como apontado por Mantzavinos e *et. al.* [66], o início da formação de radicais livres no PEG inicia pela abstração de um radical hidrogênio ($H\bullet$) da cadeia principal devido a uma cisão homolítica causada por temperatura, presença de oxigênio ou ambos. Um radical hidrogênio é altamente reativo e sua interação com PCBs fornece excelente potencial para promover a hidrodesscloração. No entanto, outras formas de hidrodesscloração a partir de doador de hidrogênio, como é o caso do PEG que pode fornecer os hidrogênios dos grupos $-OH$ das extremidades de cadeia, geralmente estão apoiadas na formação de íon hidreto, um forte agente nucleófilo capaz de realizar a remoção de átomos de cloro da estrutura da bifenila [35]. Paralelamente a isso considera-se a alternativa de que a hidrodesscloração pode ocorrer da formação de produtos da reação entre o oxigênio do álcool na ponta

de cadeia do PEG com as PCBs, reação essa que já foi observada entre substâncias aromáticas organocloradas e álcoois primários, ou seja, que contém o grupo hidroxila na extremidade da molécula [67]. Embora uma ressalva deva ser feita pelo fato do PEG não ser exatamente um álcool primário, contendo em suas unidades repetitivas majoritariamente a função éter, este último mecanismo explicaria o desaparecimento de grande parte das PCBs do óleo após o tratamento.

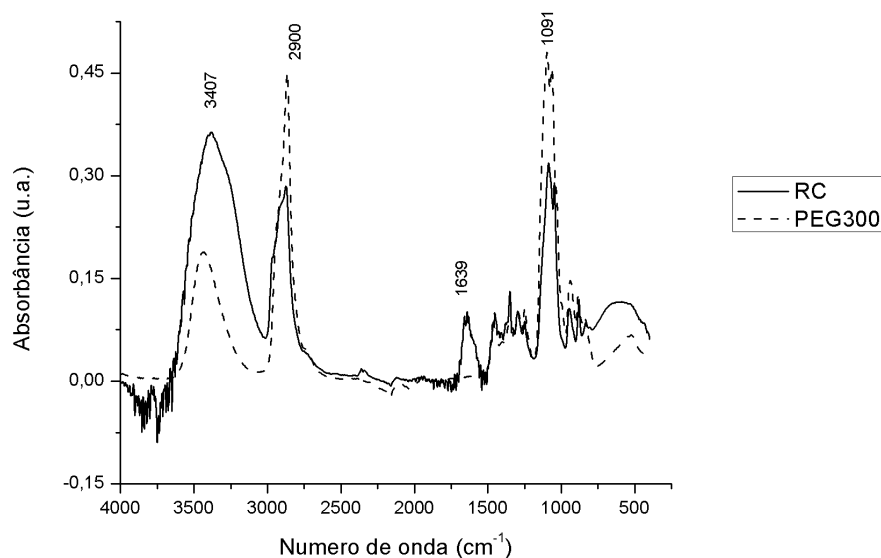
Uma hipótese para explicar o alto teor de descontaminação poderia ser a descloração total das PCBs, formando bifenilas e/ou a quebra das ligações entre as fenilas formando clorobenzenos e benzeno. Para averiguar isto foi realizada a análise de GC-MS pesquisando a presença dessas substâncias no óleo de uma das reações que obteve um bom desempenho de remoção de PCBs (R10 com 94% de descontaminação), mas o detector de massas não identificou qualquer destes compostos. Este resultado é um forte indício de que outro mecanismo também está ocorrendo concomitantemente com a hidrodescloração, transferindo boa parte das PCBs para a fase de polietileno glicol de resíduos. Este indício foi pesquisado analisando os resíduos que compõem a fase de PEG e os resultados são apresentados nos subitens a seguir.

4.1.2 Resíduos de reação da fase de polietileno glicol

4.1.2.1 Resíduos da reação controle RC

O resíduo RC foi obtido de um processo de tratamento aplicado a uma matriz isenta de contaminante com PCBs como controle das alterações apresentadas pelo material devido apenas as condições de reação e características da matriz. Na Figura 6 está apresentado o espectro FTIR-ATR do resíduo RC e do PEG300 novo para comparação. O espectro do resíduo RC possui todas as bandas referentes às funções químicas originais do material PEG300 utilizado para o tratamento de descontaminação.

FIGURA 6 - ESPECTRO FTIR-ATR DO RESÍDUO RC E PEG300.



FONTE: o autor (2016)

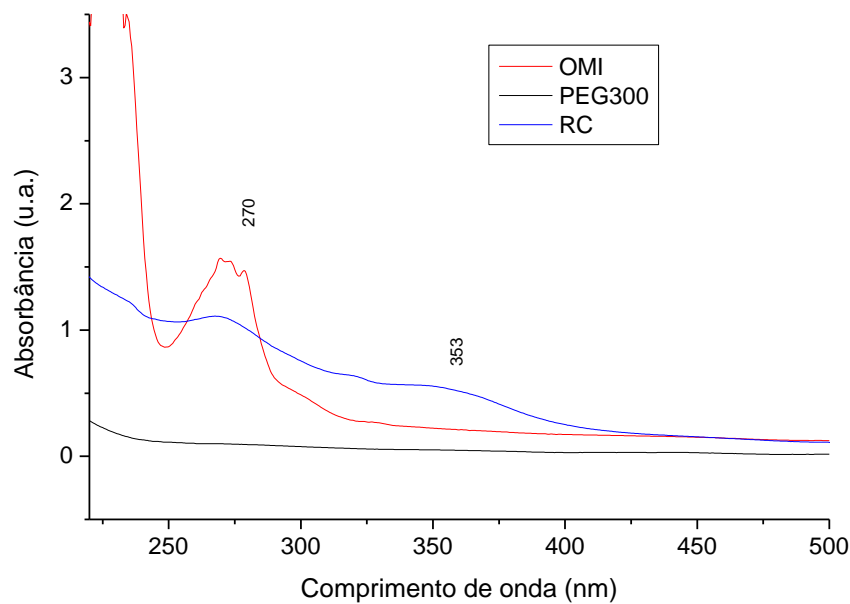
O intervalo de 3540 a 3200 cm^{-1} contém uma banda larga que pode ser atribuída ao estiramento de ligações oxigênio-hidrogênio (-O-H) de alcoóis, que estão presentes nas extremidades da cadeia molecular do PEG. Na região entre 3000 a 2840 cm^{-1} é observada uma banda referente ao estiramento de ligações carbono-hidrogênio (-CH₂-) dos grupos presentes entre oxigênios de éter nas moléculas do PEG. A região de 1150 a 1085 cm^{-1} apresenta uma banda atribuída ao estiramento de ligações carbono-oxigênio (-C-O-C-) de éter, função orgânica também presente na estrutura molecular do PEG [68].

Como a utilização do acessório ATR permite que sempre o mesmo caminho óptico seja utilizado para aquisição do espectro e o resíduo RC mostrou-se líquido assim como o PEG300 de modo que o contato do material com o cristal não é prejudicado, é possível relacionar a absorbância de banda com a quantidade de ligações químicas a qual ela está relacionada. Verificou-se assim a redução da absorção das bandas em torno de 2900 cm^{-1} referente aos grupos CH₂ e 1091 cm^{-1} referente aos grupos C-O-C, além de aumento da banda em 3407 cm^{-1} de ligações químicas oxigênio-hidrogênio. Observou-se também a formação de uma larga banda na região de 1700 a 1500 cm^{-1} que pode ser atribuída a ligações químicas do tipo insaturações (-C=C-), insaturações conjugadas (-C=C-C=O) e anel aromático.

De acordo com Mantzavinos *et. al.* [66] o PEG pode decompor em fragmentos radicalares de menor massa molecular gerados por cisões homolíticas, devido ao aquecimento e/ou presença de oxigênio em temperaturas tão baixas quanto 110 °C e sem catalisadores, formando cadeias menores, compostos oxidados e duplas ligações. Os resultados indicam que o PEG deve estar sendo degradado nas condições de reação, formando compostos hidroxilados que podem ser alcoóis e hidroperóxidos pela quebra das cadeias que explicam o aumento da banda de 3400 cm^{-1} , bem como a formação de duplas ligações que absorveriam em 1639 cm^{-1} . Analisando apenas o FTIR-ATR não pode ser descartada a presença de compostos aromáticos do óleo que tenham ficado aderidos ao PEG e contribuam para esta última banda de -C=C- .

O resíduo da reação controle também foi analisado por Espectroscopia de Ultravioleta-Visível. As bandas referentes a transições de estado eletrônico ocorridas para o ultravioleta-visível costumam ser largas, identificadas por um comprimento de onda em que absorbância é máxima (λ_{max}). Na Figura 7 estão apresentados os espectros do PEG300, do resíduo da reação controle (RC) e do óleo mineral isolante (OMI). O resíduo RC apresentou bandas em 270 e 353 nm. Observa-se que o PEG300 não possui absorção o que era esperado visto que este material não contém duplas ligações em suas moléculas. O óleo mineral por sua vez apresentou uma banda em torno de 270 nm que deve ser proveniente dos compostos aromáticos que fazem parte de sua composição, além da contribuição de seu aditivo antioxidante 2,6-di-terc-butil *p*-cresol (DBPC) que apresenta também um anel aromático em sua molécula. Foi feita a análise também do óleo mineral, referente ao lote 2, e não se observou diferença entre o espectro deste óleo com o OMI novo apresentado na Figura 7. Isto pode ser devido à baixa concentração de PCBs que ficaram abaixo do limite de detecção da técnica, pois segundo Andersson e *et. al.* [69] as PCBs apresentariam bandas em 200 a 225 nm e 245 a 265 nm.

FIGURA 7 - ESPECTROS UV-VIS DO PEG300, OMI E RESÍDUO RC



FONTE: o autor (2016)

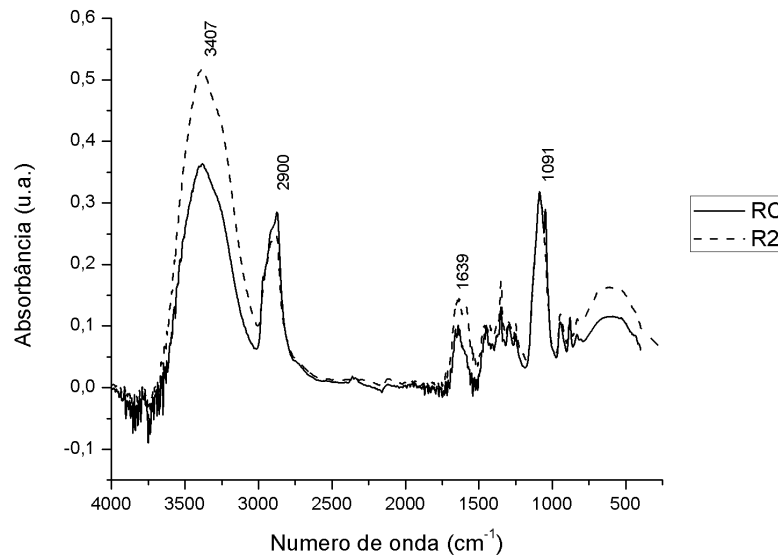
Como a formação de complexo orgânico com cátions metálicos também afeta os níveis eletrônicos e estes compostos também absorveriam nos comprimentos de onda referente ao ultravioleta-visível por vezes em valores acima 300 nm [70 - 72] e, ainda, levando em conta a proposição de Brunelle [48] sobre a formação desses complexos entre o PEG e os cátions do potássio proveniente da base KOH, provavelmente a banda observada em 353 nm deve ser devido à absorção desse complexo. No entanto, não se pode descartar a contribuição da absorção dos produtos de degradação do antioxidante DBPC para esta banda pois este aditivo pode formar duplas ligações conjugadas com carbonilas que também absorveriam nesta região do espectro [73].

4.1.2.2 Resíduos de reação obtidos em tratamento de descontaminação de óleo com PCBs nas mesmas condições da reação controle

Na Figura 8 e Figura 9 estão os espectros FTIR-ATR e UV-Vis respectivamente dos resíduos RC e R2. Estes foram obtidos sob iguais condições de tratamento e atmosfera reacional similares, ar atmosférico e 79 % de nitrogênio

respectivamente. Os resíduos diferem essencialmente pelo tratamento ter sido aplicado em uma matriz isenta de contaminante e outra contendo contaminante.

FIGURA 8 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS RC E R2

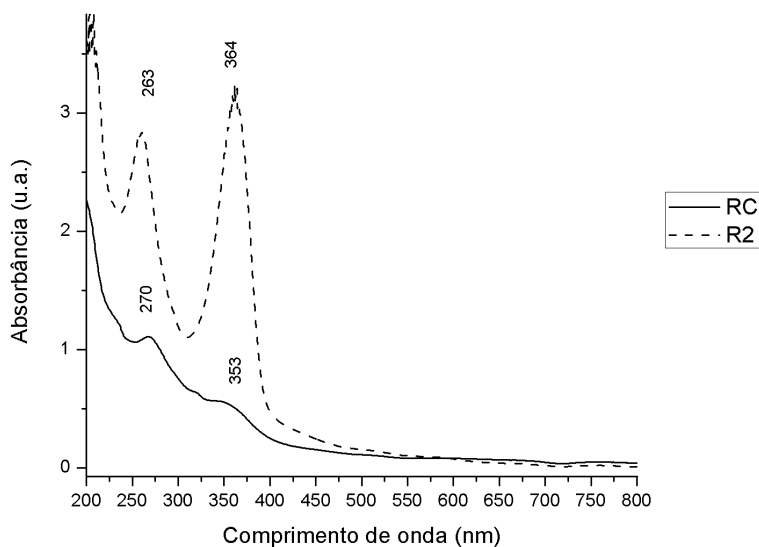


FONTE: o autor (2016)

Nos espectros de FTIR-ATR verificou-se que no intervalo de 1700 a 1500 cm^{-1} ambos os resíduos RC e R2 exibiram larga banda de absorção centralizadas em 1643 cm^{-1} , com o R2 possuindo absorbância pouco maior desta banda de ligações -C=C- e também da banda em 3400 cm^{-1} de grupos hidroxilados.

Nos espectros de UV-Vis observam-se duas bandas no resíduo de reação de descontaminação R2 nos comprimentos de onda de 263 nm, deslocada para comprimentos de onda mais baixos que o observado no RC, e 364 nm deslocada para comprimentos de onda maiores que da reação controle. Como discutido anteriormente, o resíduo RC pode conter aromáticos adsorvidos e/ou produtos de degradação do DBPC provenientes do óleo mineral. No resíduo R2 também podem estar presentes estas estruturas aromáticas do OMI tratado, mas com esse deslocamento hipsocrômico da primeira banda e deslocamento batocrômico da segunda banda, parece que houve alguma modificação química na estrutura do material residual, resultante da interação química entre materiais do processo de tratamento e o contaminante e que poderia provocar estes deslocamentos.

FIGURA 9 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS RC E R2



FONTE: o autor (2016)

A formação de novas ligações químicas que poderiam estar relacionadas a uma reação do PEG com as PCBs provocaria o deslocamento das bandas do PEG observadas no resíduo R2, pois o ambiente químico seria diferenciado.

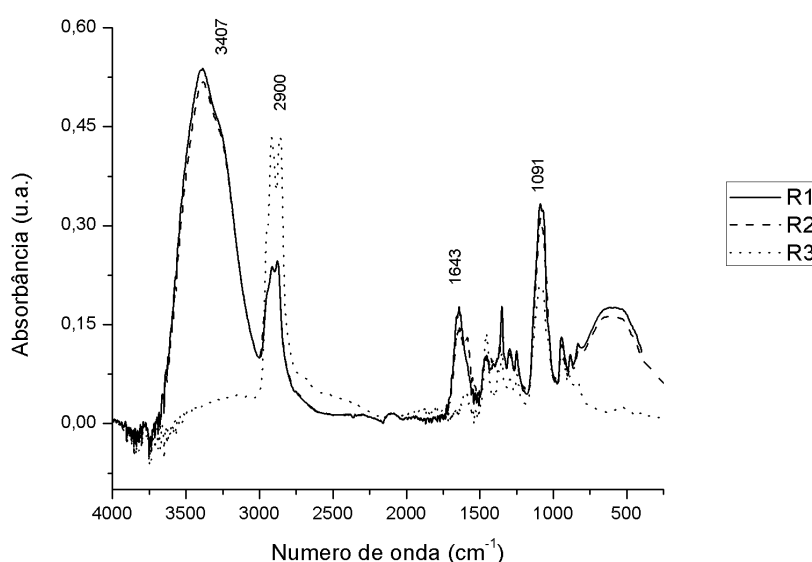
4.1.2.3 Resíduos de reação obtidos em tratamentos de descloração com diferentes condições de atmosfera reacional

Na Figura 10 estão apresentados os espectros FTIR-ATR dos resíduos R1, R2 e R3. Estas reações foram realizadas em iguais condições reacionais, variando-se apenas o percentual de gases da atmosfera reacional sendo que a R1 continha 4% de oxigênio, a R2 21% e a R3 foi realizada em atmosfera inerte de N_2 . Os resíduos R1 e R2 apresentaram largas bandas na região espectral de 1700 a 1500 cm^{-1} . O resíduo R3 difere dos outros dois principalmente por menor absorvância em 3407 cm^{-1} e 1091 cm^{-1} e maior absorvância em 2900 cm^{-1} .

As transformações químicas ocorridas no material devido ao tratamento, representadas pelo resíduo R3 relativamente aos resíduos R1 e R2, consumiram em maior quantidade as ligações oxigênio-hidrogênio e carbono-oxigênio e em menor quantidade as ligações carbono-hidrogênio. Os tratamentos referentes aos resíduos R1, R2 e R3 foram aplicados em matrizes contaminadas e não se observou alterações espectrais no intervalo de 1700 a 1500 cm^{-1} relacionadas aos percentuais

de descontaminação obtidos. No entanto, as alterações observadas possuem alguma relação quanto a presença de determinados percentuais de oxigênio na atmosfera reacional.

FIGURA 10 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R1, R2 E R3



FONTE: o autor (2016)

Isso demonstra a participação do oxigênio na formação de alguns dos produtos de reação contendo ligações químicas atribuídas ao intervalo de 1700 a 1500 cm^{-1} . Uma atmosfera predominantemente inerte, referente ao resíduo R3, aparenta não favorecer a formação destes produtos de reação, enquanto que atmosferas contendo algum percentual de oxigênio, referente aos resíduos R1 e R2, favorecem a formação em maior quantidade destes compostos.

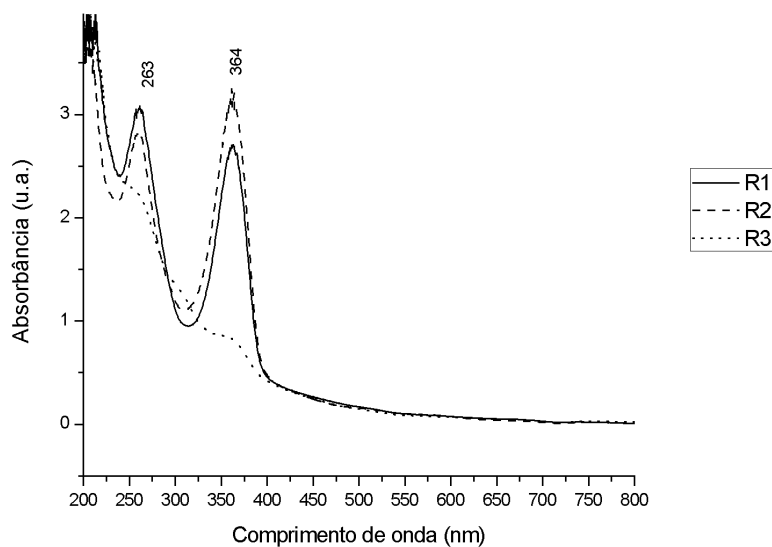
Mas se os produtos formados contivessem grupos oxigenados como carbonilas conjugadas com duplas ligações $\text{C}=\text{C}$ que poderiam absorver nesta região do espectro, era esperado que a reação R2 apresentasse uma banda com maior intensidade nesta região, referente à uma maior quantidade de produtos oxigenados formados, visto que a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera reacional era de 21 %, mas isto não se confirmou.

Parece que a presença de oxigênio auxilia na formação de grupos químicos que absorveram em 1641 cm^{-1} , mas este não é incorporado na molécula. Com estes resultados parece que esta banda pode ser atribuída ao estiramento de ligações –

C=C- formadas pela quebra das cadeias do PEG durante sua degradação, corroborando com a discussão sobre esta banda que foi feita no item 4.1.2.2.

Na Figura 11 estão apresentados os espectros de UV-Vis dos resíduos R1, R2 e R3. Todos os resíduos apresentaram bandas em 262 e 361 nm. A concentração de oxigênio nas atmosferas reacionais dos tratamentos químicos mais uma vez define os perfis das bandas, sendo que a reação realizada em atmosfera inerte apresentou bandas menos intensas.

FIGURA 11 - ESPECTROS DE UV-VIS DOS RESÍDUOS R1, R2 E R3.



FONTE: o autor (2016)

A descloração parcial seja por hidrodesscloração ou formação de novas ligações químicas com as cadeias poliméricas do PEG prevê a retirada de cloros ligados a bifenila na forma de ânions. Para investigar a presença deste íon nos resíduos da fase do polietileno glicol, foram realizadas as análises de Cromatografia Iônica. Na Tabela 10 estão apresentadas as concentrações de íons cloretos encontradas nos resíduos R1, R2 e R3 bem como os seus percentuais relativos a concentração inicial da amostra preparada (Tabela 3), para normalizar, visto que elas não tem exatamente a mesma concentração.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R1, R2 E R3

Resíduo	R1	R2	R3
Concentração de cloretos, mg/L	2,82	2,35	4,58
% de cloretos	0,06%	0,06%	0,11%

FONTE: o autor (2016)

O percentual de cloretos em relação a concentração inicial de uma amostra de resíduo diluída é muito inferior aos percentuais de descontaminação final do óleo encontrados e apresentados no item 4.1.1. Além disso, os maiores percentuais de descontaminação não necessariamente estão correlacionados aos maiores valores percentuais de íons cloretos presentes, visto que as reações R1 e R3 tiveram praticamente o mesmo teor de descontaminação do óleo (em torno de 58-59%), mas a R3 apresentou quase que o dobro de íon cloretos no resíduo glicólico.

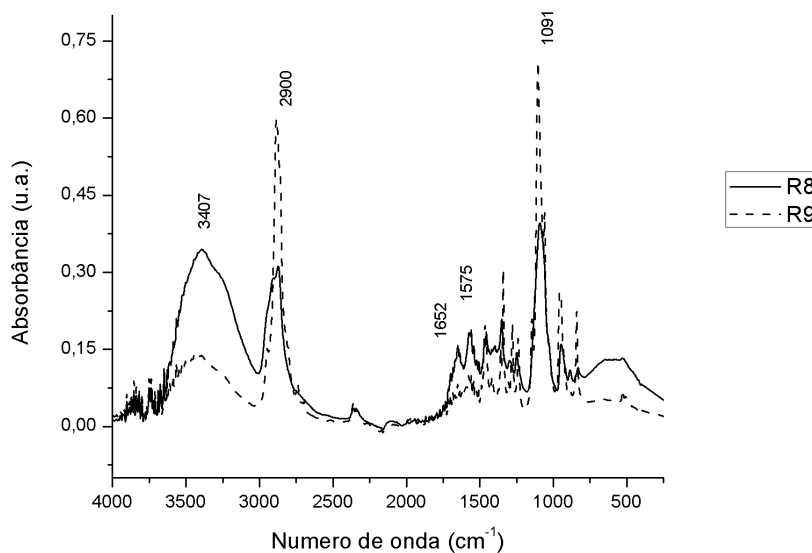
A fonte mais óbvia para fornecer o hidrogênio que desclora a PCB parece ser o próprio polímero PEG. A capacidade de prover hidrogênio confere ao material a propriedade de substância doadora de hidrogênio. A hidrodesscloração parcial por doador de hidrogênio permite o aumento de alguns congêneres existentes e/ou formação de novos, ambos tendo como precursores congêneres contendo mais cloros. A eficiência de descontaminação, calculada na forma de percentual em massa, é portanto menor por essa forma de descloração, uma vez que novas PCBs menos cloradas formadas ficarão no óleo contaminado. Estas contêm menor número de átomos de cloros ligados quimicamente, e conseqüentemente, menores massas moleculares, mas foram contabilizadas como mg de congêneres e não de cloros.

Tanto a hidrodesscloração quanto reações formadoras de contaminantes derivativos, provavelmente advindas de novas ligações químicas entre as PCBs e a cadeia polimérica do PEG ou seus fragmentos, seriam capazes de proporcionar desclorações. No caso da reação das bifenilas com o PEG, seriam formados novos compostos macromoleculares clorados, que teriam características químicas e físicas distintas dos materiais iniciais.

4.1.3 Resíduos de reação obtidos em tratamentos de descloração com diferentes massas molares de PEG

Na Figura 12 estão apresentados os espectros FTIR-ATR dos resíduos R8 e R9 obtidos em processos de tratamento com eficiência de descontaminação de 95 e 79 % respectivamente. Os tratamentos foram realizados sob iguais condições de razões KOH:PEG, PEG:OMI e atmosfera reacional variando-se somente a massa molar do PEG utilizado conforme entradas 9 e 10 da Tabela 2. A quantidade de base utilizada foi moderada, representada por uma razão KOH:PEG igual a 2. No intervalo espectral de 1700 a 1500 cm^{-1} , ambos os resíduos apresentaram uma banda em torno de 1652 cm^{-1} , de menor intensidade para o resíduo R9 que foi obtido da reação com o PEG1500. Também o espectro do R9 mostra uma banda em 1575 cm^{-1} mais intensa que no espectro do R8, que não está presente nos demais resíduos até agora discutidos.

FIGURA 12 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R8 E R9



FONTE: o autor (2016)

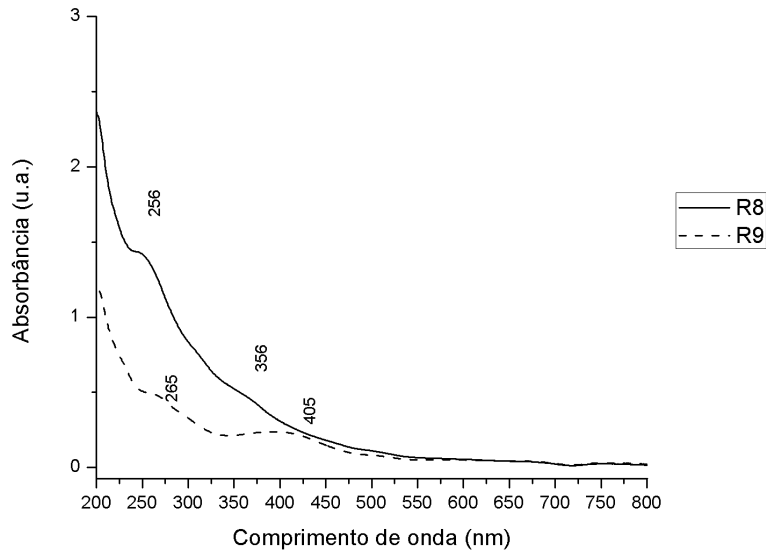
As bandas referentes às ligações carbono-oxigênio e grupos hidroxilas não podem ser utilizadas como referência para quebra ou formação de novas ligações decorrentes do processo de tratamento, visto serem dois materiais originalmente

diferentes exatamente pelo comprimento de cadeia, e conseqüentemente, da quantidade inicial dessas mesmas ligações.

A diferença de massa molar do PEG utilizado junto às condições de tratamento define o estado físico do material residual. Como o resíduo R9 é proveniente de tratamento contendo PEG1500, inicialmente sólido, o material residual também mantém a semelhança de estado físico e um contato direto com o cristal de ATR pode não ser comparável com um resíduo líquido. Por essa razão não foi possível estabelecer qualquer comparação das características espectrais encontradas no intervalo de 1700 a 1500 cm^{-1} com os percentuais de descontaminação obtidos.

Na Figura 13 estão apresentados os espectros UV-Vis dos resíduos R8 e R9. O resíduo R8 (com PEG300) apresentou dois λ_{max} em 256 e 365 nm. O resíduo R9 apresentou também dois λ_{max} , mas com deslocamento batocrômico em 268 e 405 nm. Para os resíduos R1, R2 e R3 comentados anteriormente que utilizaram a mesma massa molar de PEG mas condições diferente de atmosfera reacional houve coincidência dos λ_{max} visualizados no espectro UV-Vis, no entanto, para os resíduos R8 e R9, utilizando PEGs 300 e 1500 respectivamente nos tratamentos, os λ_{max} do resíduo R9 apresentaram-se pouco deslocados entre eles. A observação sugere alguma diferença nos produtos de reação formados ao utilizarem-se diferentes massas molares de PEG ou complexação dos produtos com o cátion potássio para as condições de reação trabalhadas.

FIGURA 13 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R8 E R9



FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 11 estão apresentadas as quantificações de íons cloretos para as amostras de resíduos preparadas. Observou-se que os resíduos proveniente de um tratamento com PEG1500, apresentando menor percentual de descontaminação do óleo, contém maior quantidade de cloretos no resíduo da fase de PEG, enquanto que um resíduo proveniente do tratamento com PEG300, com maior percentual de descontaminação, apresentou menor percentual de cloretos para as mesmas condições de reação aplicadas.

TABELA 11 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R8 E R9

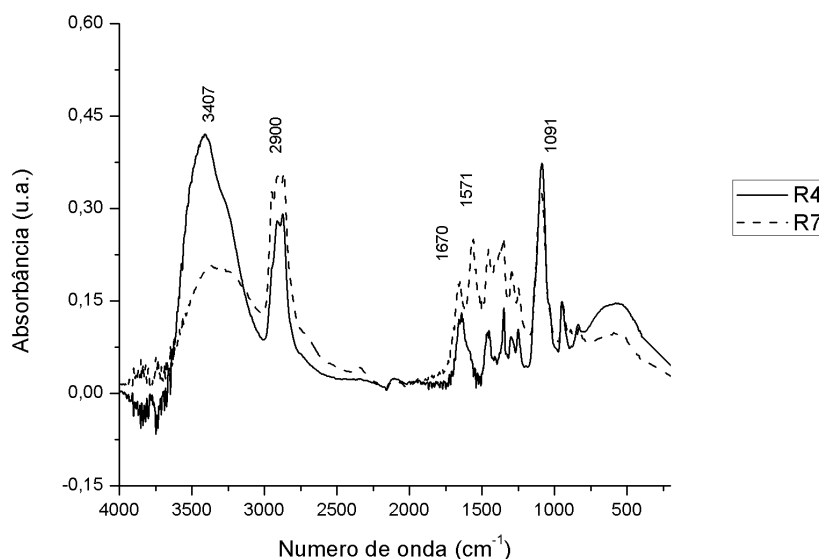
Resíduo	R8	R9
Concentração de Cl ⁻ , mg/L	0,99	1,66
% de Cl ⁻	0,02 %	0,04 %

FONTE: o autor (2016)

Na Figura 14 estão os espectros FTIR-ATR dos resíduos R4 e R7, novamente referentes a processos de tratamento utilizando PEGs de massas molares 1500 e 300, mas agora com razão molar KOH:PEG de 5:1, maior do que a condição utilizada nas reações R8 e R9 que era de 2:1. O percentual de descontaminação do óleo ficou praticamente o mesmo para ambas as reações, em

torno de 88 %. A região relacionada a grupos químicos não característicos do material original exibiu absorção nos comprimentos de onda de 1670 cm^{-1} e 1571 cm^{-1} para o resíduo R7 e na forma de uma larga banda centralizada em 1670 cm^{-1} para o resíduo R4.

FIGURA 14 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R4 E R7



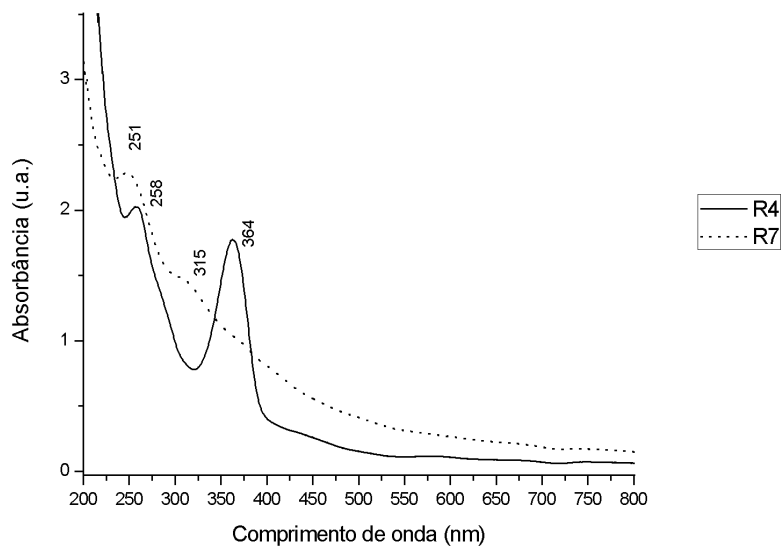
FONTE: o autor (2016)

A variação na quantidade de base utilizada não alterou a identificação das características espectrais no intervalo de 1700 a 1500 cm^{-1} , inclusive com o espectro do resíduo R7 apresentando grande similaridade com o espectro do resíduo R8. O espectro do resíduo R4 no entanto, ficou mais similar aos espectros dos resíduos referentes aos tratamentos R1 e R2. Tanto os resíduos R8 e R7, que utilizaram PEG300, quanto os resíduos R9 e R4, que utilizaram PEG1500, são relativos a processos de tratamento que diferenciam na quantidade de base utilizada. Portanto esta variável poderia ser responsável pelas diferenças espectrais encontradas. Com relação ao contaminante apenas foi verificada influências causadas pela sua presença ou não no meio reacional não sendo possível atribuir a extensão de formação dos produtos de reação com a concentração inicial.

Na Figura 15 estão apresentados os espectros UV-Vis dos resíduos R4 e R7. O resíduo R4 apresentou dois λ_{max} em 258 nm e 364 nm , enquanto que o resíduo R7 apresentou também dois λ_{max} em 251 nm e 315 nm , deslocados

hipsocromicamente do anterior. Semelhante ao observado para os resíduos R8 e R9 também foi verificado a presença de λ_{\max} não coincidentes. Os deslocamentos provavelmente associados a extensões de conjugações com grupos substituintes presentes e/ou complexações orgânicas com os íons potássio. As interações de um PEG de maior massa molar parecem ser mais suscetíveis a formação de produtos de reação diferenciados quando a quantidade de base é alterada.

FIGURA 15 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R4 E R7



FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 12 estão apresentadas as concentrações de cloretos encontradas nas diluições realizadas para os resíduos R4 e R7. O resíduo R4 obtido de tratamento contendo menor percentual de descontaminação apresentou maior quantidade de cloretos, enquanto que o resíduo R7 com percentual de descontaminação levemente superior apresentou menor quantidade de íons cloretos presentes.

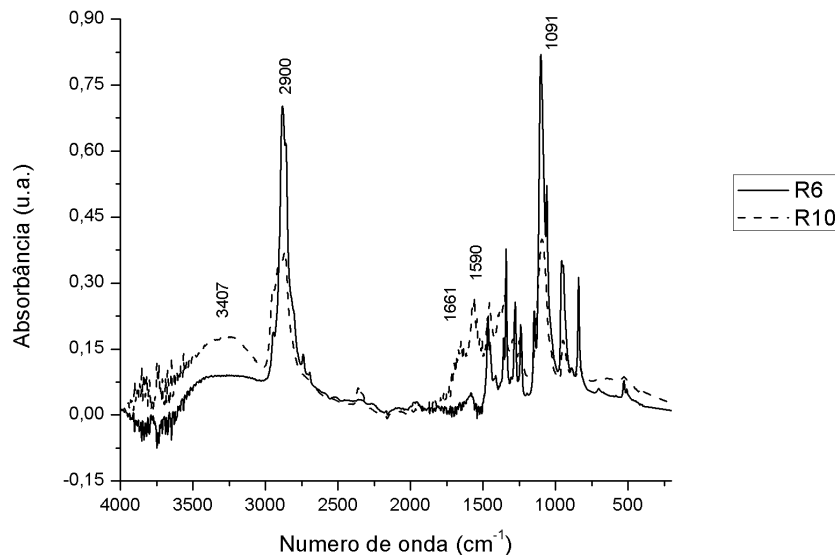
TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R4 E R7

Resíduo	R4	R7
Concentração de Cl^- , mg/L	3,40	0,92
% de Cl^-	0,08%	0,02%

FONTE: o autor (2016)

Na Figura 16 estão apresentados os espectros FTIR-ATR dos resíduos R6 e R10 referentes a processos de tratamento com eficiências de descontaminação de 96 e 94 % respectivamente. Os resíduos R6 e R10 foram obtidos de tratamentos sob iguais condições de razão KOH:PEG igual a 7, PEG:OMI de 10 % e atmosfera reacional com 96 % de N₂ mas utilizando PEG2000 e PEG300 respectivamente (Tabela 2). A quantidade de base utilizada foi elevada, com uma razão KOH:PEG igual a 7. No intervalo de 1700 a 1500 cm⁻¹ foi observada pequena mas larga banda em torno de 1590 cm⁻¹ para o resíduo R6, e duas bandas em 1661 e 1590 cm⁻¹ para o resíduo R10.

FIGURA 16 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R6 E R10



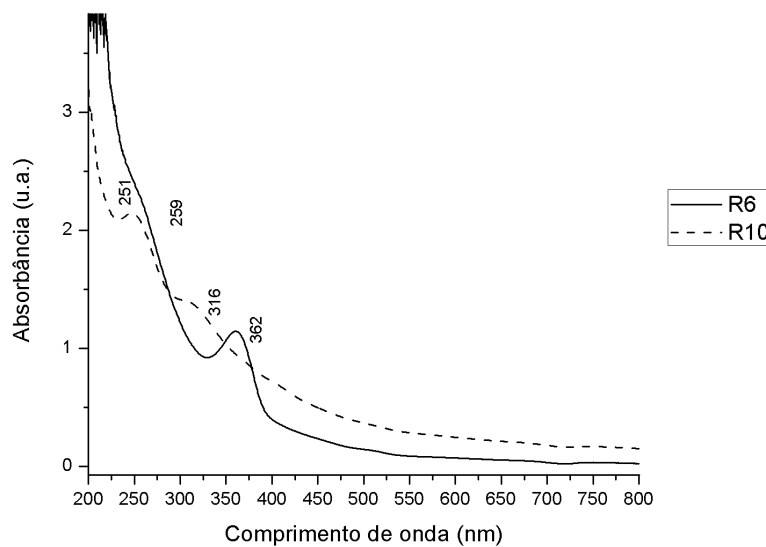
FONTE: o autor (2016)

Da mesma forma ao ocorrido para comparações envolvendo os resíduos R8, R9, R4 e R7 diferentes massas molares de PEGs utilizados nos tratamentos de descloração e estados físico dos resíduos obtidos impedem a correlação entre percentual de descontaminação do tratamento com as variações espectrais identificadas. O PEG2000 assim como o PEG1500 aparentam fornecer mais variações de produtos de reação.

Na Figura 17 estão apresentados os espectros UV-Vis dos resíduos R6 e R10. O resíduo R6 apresentou λ_{\max} em 259 e 362 nm, enquanto o resíduo R10 apresentou λ_{\max} em 251 e 316 nm. Tal como o verificado para resíduos de processo

utilizando diferentes massas molares do PEG, 300 e 1500, em condições de tratamento envolvendo diferentes quantidades de base, os resíduos R6 e R10 estariam melhor relacionados a produtos de reação insaturados principalmente devido aqueles resultantes de interação dos materiais do processo com compostos contento estrutura aromática ou a extensão de alguma complexação orgânica. O resíduo R6 apresentou um de seus λ_{\max} (259 nm) na forma de uma banda muito larga e pobremente definida o que o distingue das condições aplicadas do tratamento que gerou o resíduo R10 é apenas a massa molar do PEG utilizada.

FIGURA 17 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R6 E R10



FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 13 estão apresentadas as concentrações de cloretos dos resíduos R6 e R10. Para esta comparação observou-se maiores percentuais de íons cloretos correlacionados a maiores percentuais de descontaminação do tratamento.

TABELA 13 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R6 E R10

Resíduo	R6	R10
Concentração de Cl ⁻ , mg/L	1,37	1,47
% de Cl ⁻	0,02%	0,04%

FONTE: o autor (2016)

Os resíduos R8, R7 e R10, provenientes de tratamentos contendo PEG300, apresentam perfis dos espectros FTIR-ATR e UV-Vis muito semelhantes independente da concentração inicial do contaminante na matriz e quantidade de base utilizada no processo. Os resíduos R9 e R4 provenientes de tratamento contendo PEG1500 e o resíduo R6 proveniente de tratamento contendo PEG2000 apresentam perfis espectrais menos semelhantes, tanto FTIR-ATR quanto UV-Vis. O mecanismo mais aceito para descontaminação das PCBs pelo processo KPEG é a substituição aromática nucleofílica de um alcóxido derivado da reação entre o PEG e a base [48, 52, 55, 60, 61]. Essa forma necessariamente implica em reações químicas de retirada de um cloro com a ligação química da bifenila ocorrendo nas extremidades da cadeia polimérica do PEG. Cada molécula de PEG contém duas terminações hidroxilas independente de sua extensão (massa molar). Deste modo é adequado pensar que a eficiência de reação mantenha alguma relação de proporcionalidade com a quantidade de mols de PEG utilizado, e conseqüentemente, com a quantidade de terminações hidroxilas disponível.

Para os tratamentos apresentados até o momento contendo diferentes tipos de PEG e razão KOH:PEG manteve-se igual o percentual mássico do polímero utilizado (razão PEG:OMI). Isto implica sempre em uma maior quantidade de mols do PEG de menor massa molar relativo a um PEG de maior massa molar. Deste modo também é a quantidade de terminações hidroxilas disponíveis. No entanto, não se percebeu variação do percentual de descontaminação em igual proporção ao aumento da quantidade de terminações hidroxilas presentes no meio reacional. Dentre algumas justificativas estão a reatividade específica de certos congêneres, geralmente pouco clorados que são menos suscetíveis à substituição aromática nucleofílica e impedimentos estéricos devido a grupos alcóxido já substituídos.

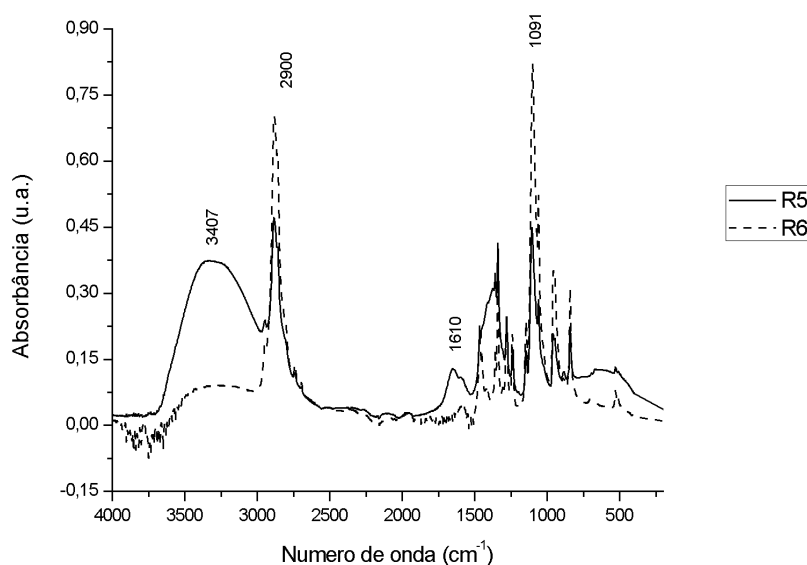
A participação não apenas das extremidades mas também de segmentos internos da cadeia polimérica também poderia ser considerado um fator de contribuição a ausência dessa relação de proporcionalidade. Uma das formas da contribuição de toda cadeia polimérica às reações de descloração poderia ser por meio de mecanismo de radical livre. Sob este ponto de vista não apenas as extremidades, mas também o restante da cadeia na forma de fragmentos, das mais diversas massas molares, forneceriam muito mais meios de proporcionar a descloração inclusive com possibilidade de formação de novas ligações carbono-carbono com o anel aromático, hidrodesscloração e a já prevista ligação éter

aromática. Massas molares do PEG maiores permitiriam maior variedade de fragmentos gerados, e conseqüentemente, de novos produtos de reação. A maior quantidade de base no meio favorece a formação do alcoolato e água ao reagir com o PEG, mas sua contribuição a formação de radicais livres não pode ser determinada apenas pela análise dos espectros. Sabe-se no entanto que o íon hidroxila é extremamente reativo e pode auxiliar catalisando diversas reações químicas.

4.1.3.1 Resíduos de reação obtidos em tratamentos de descloração com diferentes quantidades mássicas de PEG

Na Figura 18 estão apresentados os espectros FTIR-ATR dos resíduos R5 e R6 relativos a processos de descontaminação com eficiências de 90 % e 96 % respectivamente. Ambos os processos foram conduzidos sob iguais condições da razão KOH:PEG, atmosfera reacional e massa molar do PEG conforme entradas 6 e 7 da Tabela 2. Os processos diferem na quantidade mássica de PEG usada em relação a massa de OMI, expressas nas razões PEG:OMI, com valores de 5 e 10 % relativos aos resíduos R5 e R6, respectivamente. No intervalo de 1700 a 1500 cm^{-1} foram observadas largas bandas para ambos os resíduos.

FIGURA 18 - ESPECTROS FTIR-ATR DOS RESÍDUOS R5 E R6

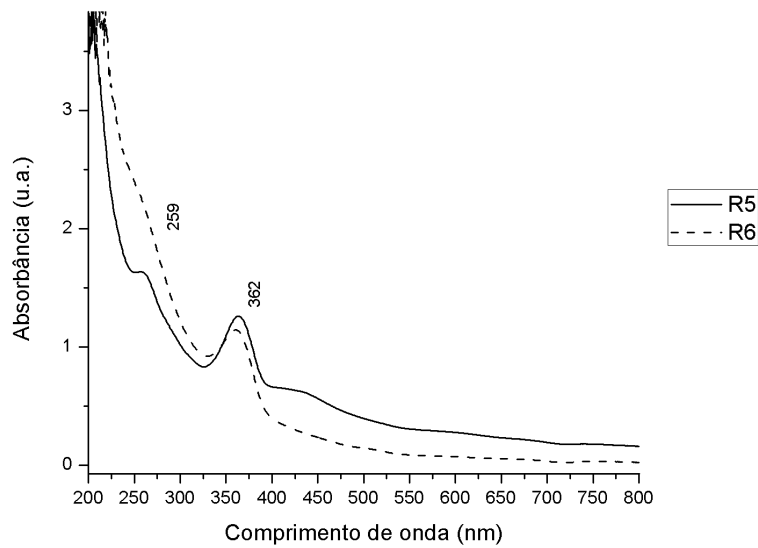


FONTE: o autor (2016)

Devido às variações mássicas terem sido avaliadas para o PEG2000, os resíduos obtidos encontram-se na forma de sólidos pastosos, não garantindo que o mesmo contato com o cristal de ATR seja obtido para comparações das ligações químicas estruturais do polímero com a intensidade das bandas.

Na Figura 19 estão apresentados os espectros UV-Vis dos resíduos R5 e R6. Ambos os resíduos apresentaram λ_{\max} em 259 e 362 nm. No resíduo R6 a banda em 259 nm se mostrou pouco definida e muito larga. A única distinção dos processos foi a utilização de diferentes concentrações mássica do PEG2000. A variação da proporção mássica tal como as razões KOH:PEG utilizadas impactam diretamente em suas concentrações finais no meio reacional, as quais por sua vez podem influenciar a taxa ou extensão de reação química de alguns produtos de reação. Ambas as bandas encontram-se em intervalos de comprimentos de onda com possibilidade de associação tanto a compostos insaturados conjugados, alifáticos ou aromáticos, quanto a presença de complexos orgânicos com metais alcalinos de maneira similar as encontradas para os demais resíduos. A presença desta variedade de espécies parece ser independente de parâmetros de processo adotados.

FIGURA 19 - ESPECTROS UV-VIS DOS RESÍDUOS R5 E R6



FONTE: o autor (2016)

Na Tabela 14 estão apresentadas as quantidades de íons cloretos encontrados em diluições de amostras dos resíduos R5 e R6. Para as mesmas condições de reação e diferentes concentrações mássicas de PEG encontrou-se um maior percentual de íons cloretos para um tratamento com menor percentual de descontaminação e menor concentração mássica de PEG. Enquanto, o tratamento que proporcionou maior descontaminação e utilizou maior concentração mássica de PEG exibiu menor percentual de íons cloretos.

TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS RESÍDUOS R5 E R6

Resíduo	R5	R6
Concentração de Cl ⁻ , mg/L	5,04	1,37
% de Cl ⁻	0,12%	0,03%

FONTE: o autor (2016)

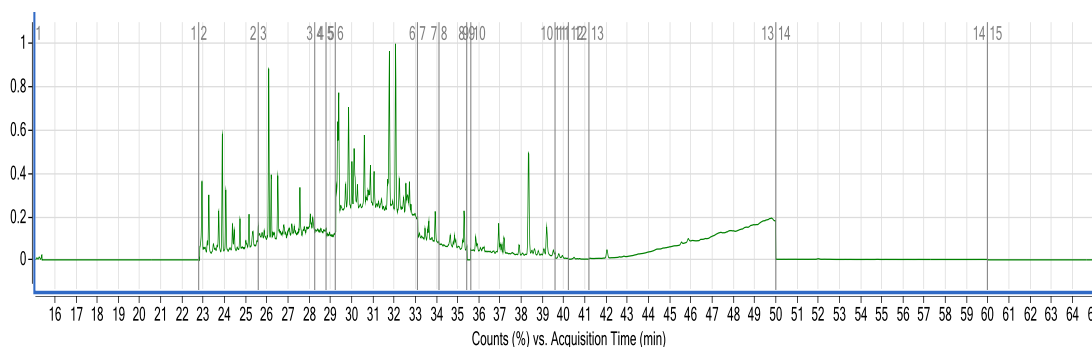
Tal como verificado para os tratamentos envolvendo combinações de PEG de diferentes massas molares e quantidades de base não encontrou-se relação de proporção entre valores de descontaminação do OMI e quantidade de terminações hidroxilas.

Quanto ao comportamento da formação de íons cloreto, parece que nas reações com menor percentual de descontaminação do óleo, maior a quantidade destes íons nos resíduos de PEG. Isto pode estar relacionado com o mecanismo de hidrodessorção, onde ocorreria a retirada de um ou mais cloros da molécula, formando congêneres menos clorados que continuariam no óleo, mostrando um balanço global da descontaminação com menor eficiência, não significando que houve menos reações, mas sim que elas produziram resíduos de PCBs menos clorados que se mantiveram no óleo. As PCBs que diminuíram suas quantidades no óleo ou desapareceram nesta matriz, muito provavelmente passaram para a fase do PEG, adsorvidas neste material e/ou quimicamente ligadas a este polímero.

4.1.3.2 Pesquisa de PCBs no resíduo da fase de polietileno glicol

Como exposto até o momento, os resultados indicam que as PCBs retiradas do óleo devem ter passado para a fase polar de polietileno glicol, mas pelas técnicas analíticas apresentadas, não foi possível saber se elas estão somente aderidas ao resíduo ou quimicamente ligadas ao PEG. Para investigar este aspecto, o solvente hexano utilizado para limpeza do resíduo de PEG da reação R10 foi analisado por GC-MS de modo a identificar picos de PCBs. Caso as bifenilas policloradas estivessem apenas adsorvidas no resíduo, estas seriam extraídas passando para o solvente e seriam detectadas no espectrômetro de massas. O cromatograma (Figura 20) obtido do solvente de limpeza revelou apenas 11 congêneres presentes comparativamente ao obtido da alíquota após a reação de OMI retirada do mesmo tratamento que apresentou 13 congêneres e que antes da reação de descontaminação apresentava 76 congêneres. A identificação de poucos congêneres revela que a grande maioria das PCBs podem estar realmente ligadas quimicamente ao PEG, formando um novo material polimérico organoclorado.

FIGURA 20 - CROMATOGRAMA OBTIDO DO SOLVENTE DE LIMPEZA DO RESÍDUO R10



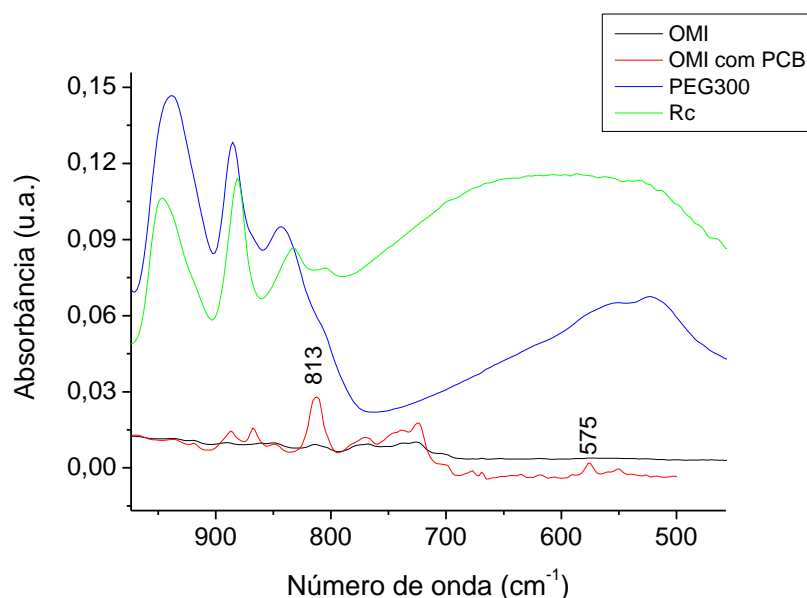
FONTE: o autor (2016)

A análise nos demais resíduos não foi realizada devido os tratamentos químicos proporcionarem usualmente produtos de reação contendo os mesmos tipos de ligações químicas independentemente dos parâmetros de reação adotados, conforme visto nos resultados de GC-MS e nos espectros de FTIR-ATR e UV-Vis.

4.1.3.3 Pesquisa de cloro nos resíduos da fase polietileno glicol

Para avaliar as regiões em que possivelmente as PCBs poderiam absorver nos espectros de FTIR, foram realizadas análises de óleo mineral não contaminado, da solução mãe de PCBs em óleo que foi utilizada no preparo dos lotes usados nas reações de descontaminação, do PEG novo e do resíduo de PEG da reação controle, para comparação. Os resultados são apresentados na Figura 21.

FIGURA 21 - ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA COMPARAÇÃO DA REGIÃO DE ABSORÇÃO DE PCBs



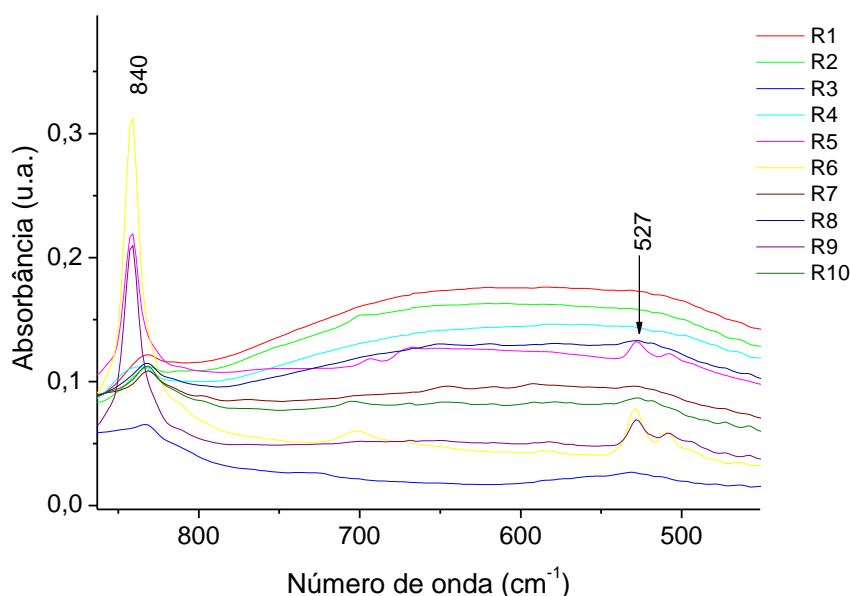
FONTE: o autor (2016)

Observa-se que a solução mãe (espectro em vermelho) apresenta duas bandas diferenciadas (813 e 575 cm^{-1}) dos demais espectros que podem ser atribuídas à presença das PCBs. Foi pesquisado também em biblioteca de espectros online padrões do site japonês Spectral Database for Organic Compounds SDBS (http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) para bifenilas policloradas, onde se encontrou um espectro do congênere 4-cloro bifenila que apresenta estas mesmas bandas um pouco deslocadas (832 e 543 cm^{-1}), que não são encontradas no espectro do composto bifenila. O deslocamento pode ser devido à mistura de congêneres presentes e do ambiente químico do PEG.

Em vista deste resultado, tendo a análise de FTIR-ATR de todos os resíduos das reações, foi pesquisada a presença destas bandas. Na Figura 22 estão apresentados os espectros ampliados no intervalo de interesse, anteriormente apresentadas sem ampliações. Observa-se que somente alguns resíduos apresentaram as bandas de interesse. Isto pode ser devido ao fato da pequena quantidade de PCBs que provavelmente está heterogeneamente distribuída pelos resíduos, sendo que pode ter ocorrido a coleta para análise de regiões sem a presença destas substâncias e/ou abaixo do limite de detecção do equipamento. Um

fato interessante é que as bandas estão deslocadas em comparação com as PCBs da solução mãe. Isto pode ser um indício de que houve alguma modificação química nestes compostos. O que corroboraria com a hipótese da reação com as cadeias de PEG.

FIGURA 22 - ESPECTROS FTIR-ATR AMPLIADOS DOS RESÍDUOS DE REAÇÃO

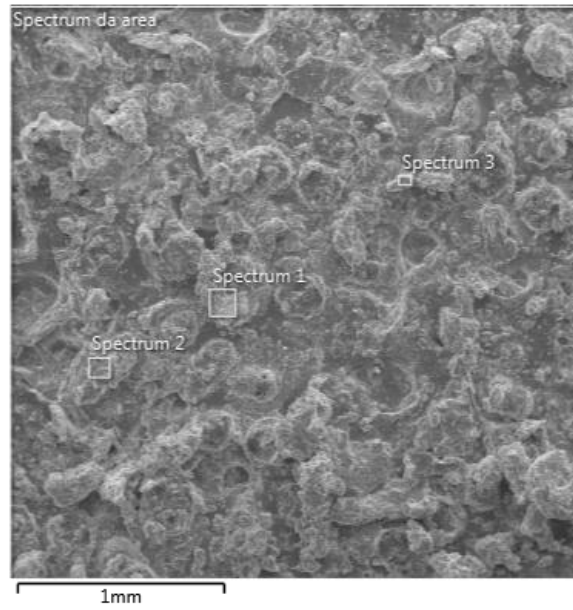


FONTE: o autor (2016)

Outra técnica capaz de detectar átomos de cloro seria a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), mas por meio dela não é possível saber qual a forma de cloro detectada, se como íons cloreto ou ligados às bifenilas. Como esse detector está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, é necessário realizar a aquisição das imagens e dos espectros de EDS sob vácuo, sendo possível analisar somente amostras sólidas. Dessa forma, foi feita a análise do resíduo da reação R5 que mostrou bom desempenho de descontaminação do óleo e que utilizou o PEG2000 que por sua massa molar se apresenta sólido à temperatura ambiente. A imagem ampliada em 50 vezes deste resíduo é apresentada na Figura 23.

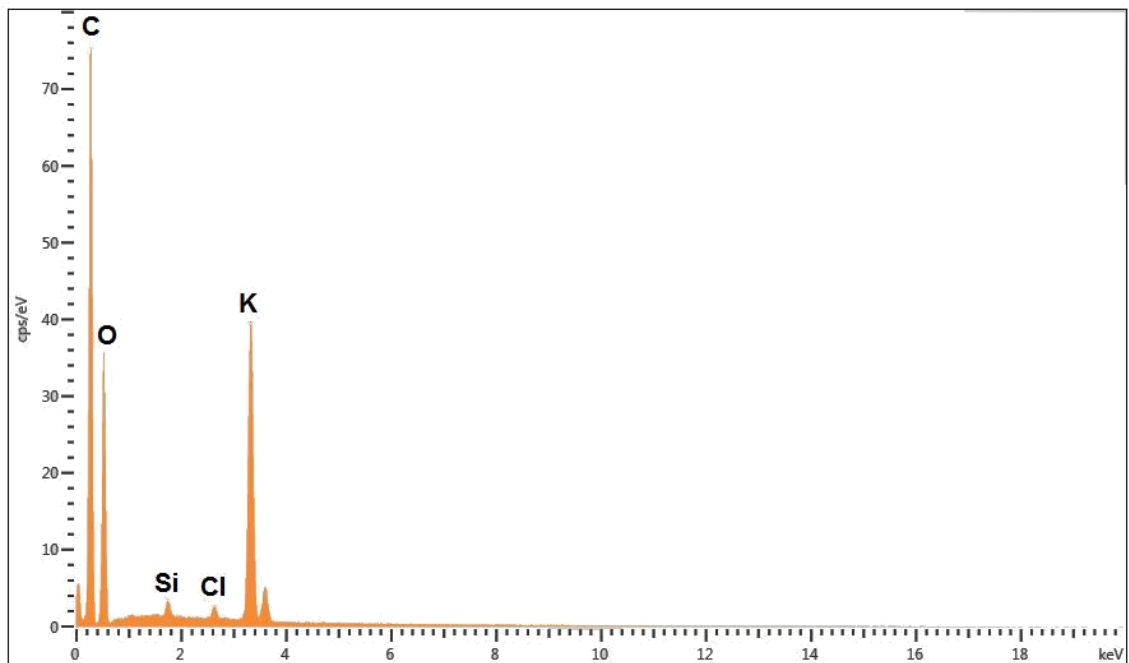
Na Figura 24 a Figura 25 são mostrados os espectros de EDS das regiões selecionadas na imagem de microscopia e na Tabela 15 são apresentados os resultados na análise semiquantitativa superficial destas regiões.

FIGURA 23 - IMAGEM DA AMPLIAÇÃO EM 50X DO RESÍDUO R5



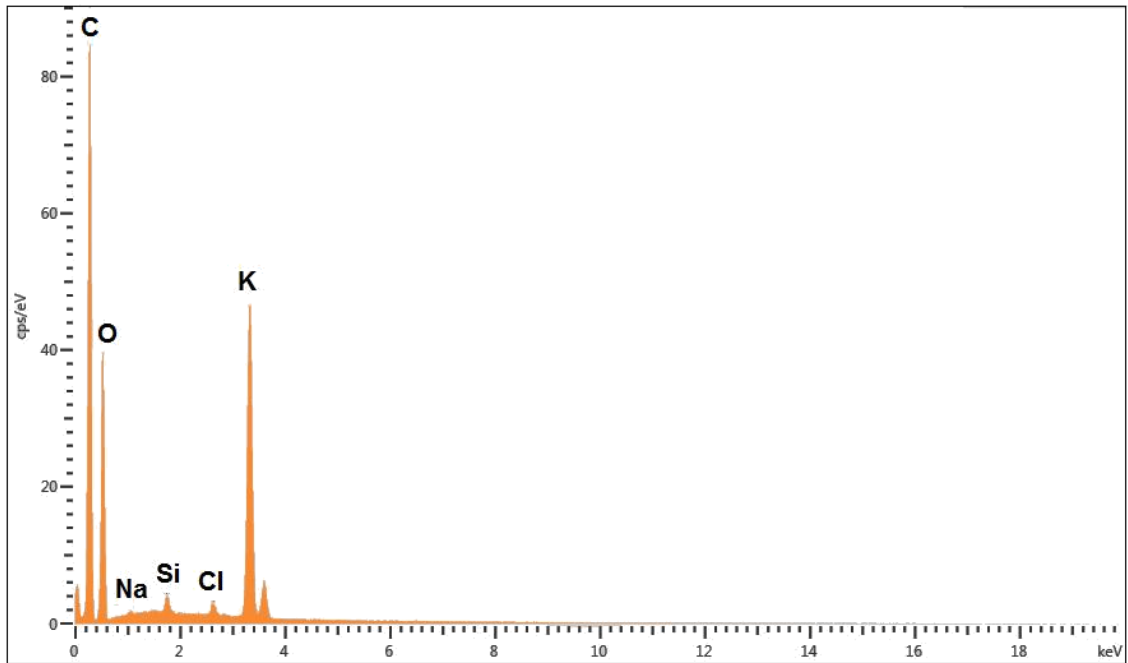
FONTE: o autor (2016)

FIGURA 24 - ESPECTRO DE EDS DA REGIÃO 1 SELECIONADA NA MICROGRAFIA DO RESÍDUO R5, APRESENTADA NA FIGURA 23.



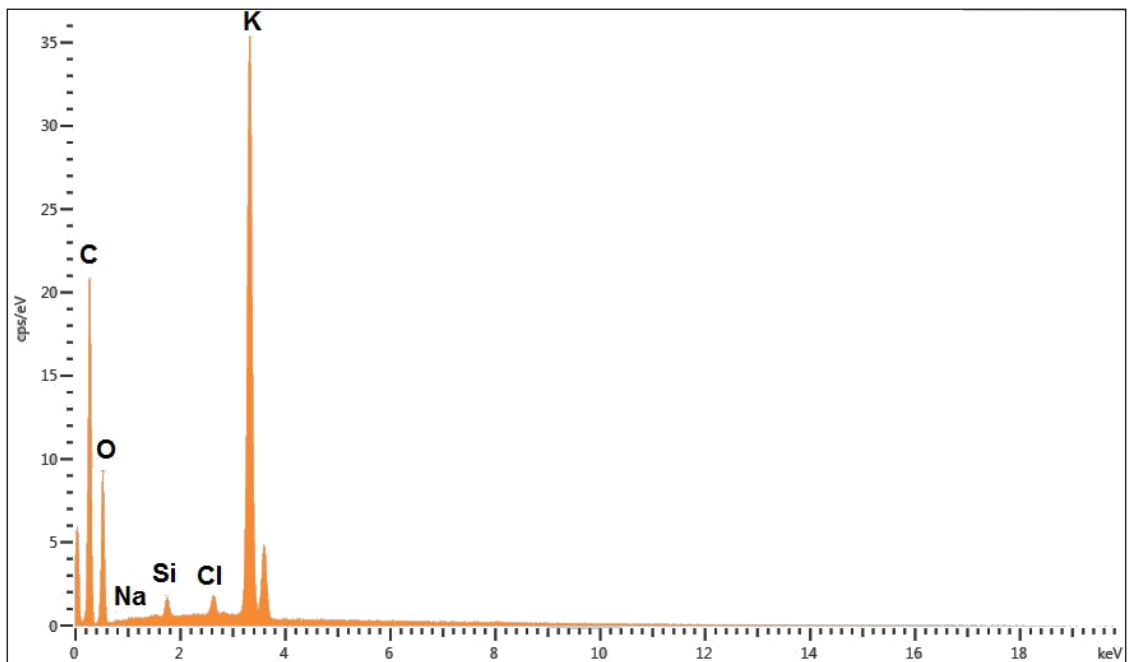
FONTE: o autor (2016)

FIGURA 25 - ESPECTRO DE EDS DA REGIÃO 2 SELECIONADA NA MICROGRAFIA DO RESÍDUO R5, APRESENTADA NA FIGURA 23



FONTE: o autor (2016)

FIGURA 26 - ESPECTRO DE EDS DA REGIÃO 3 SELECIONADA NA MICROGRAFIA DO RESÍDUO R5, APRESENTADA NA FIGURA 23



FONTE: o autor (2016)

TABELA 15 - ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA SUPERFICIAL DAS ÁREAS INDICADAS NA FIGURA 23

Elementos	Spectrum área, %	Spectrum 1, %	Spectrum 2, %	Spectrum 3, %
Carbono	56,92	53,15	52,89	43,96
Oxigênio	33,29	37,53	37,33	32,37
Silício	0,25	0,27	0,28	0,45
Cloro	0,23	0,28	0,27	0,56
Potássio	9,17	8,77	9,12	22,55
Sódio			0,11	0,12
Cobre	0,13			

FONTE: O autor (2016)

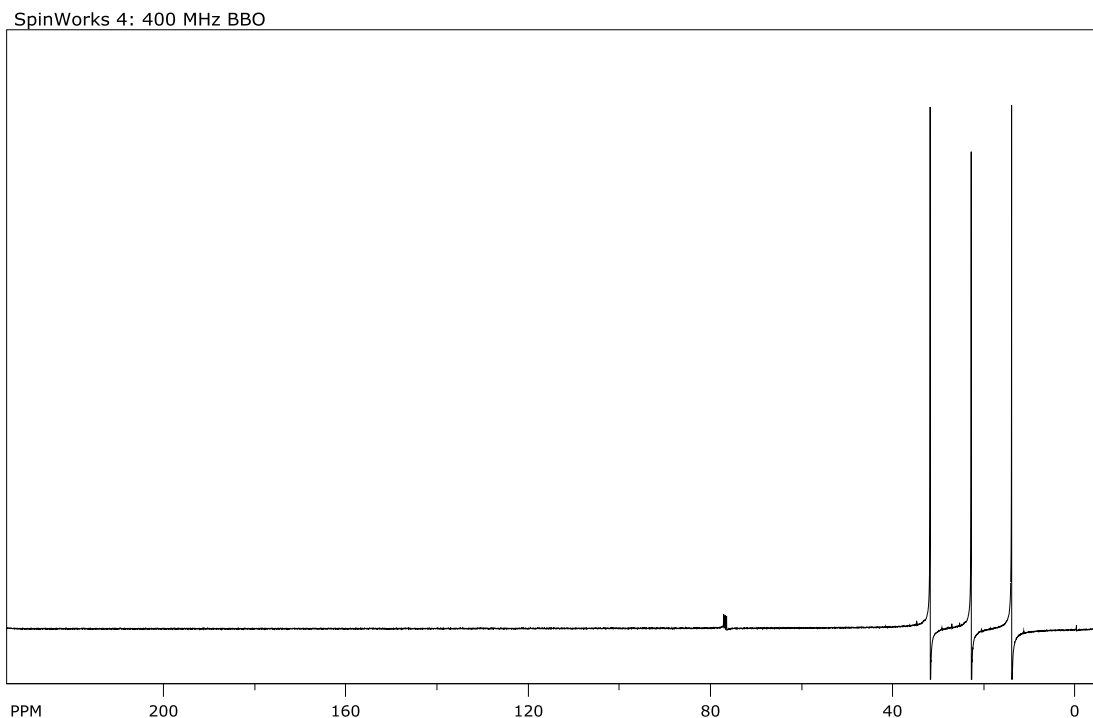
A variação do percentual mássico de átomos de cloro e potássio mostrou a relativa heterogeneidade do resíduo. Essa constatação demonstra que átomos de cloro estão presentes no resíduo, mas não revela informações a respeito da forma de ligação química em que estão envolvidas, ligação covalente ou forma iônica por exemplo. O potássio por sua vez é devido a adição da base essencial à reação de descloração. Demais interferências, podem ser provenientes das contaminações presentes nos reagentes utilizados.

Para tentar comprovar a formação de ligações químicas entre o PEG e as PCBs retiradas do óleo, foram realizadas análises de Ressonância Magnética Nuclear na reação controle RC, em um padrão de Aroclor[®] 1260 e em dois resíduos (R6 e R10), que foram selecionados por sua alta eficiência de remoção das bifenilas do óleo, tentando com isso minimizar o problema de heterogeneidade dos resíduos, constatada pelas análises de FTIR-ATR e MEV-EDS, pois teoricamente teriam a maior quantidade dos produtos de reação presentes no material residual. Desse modo diminuem-se as chances de selecionar-se uma amostra do material que não contenha os produtos de interesse, visto a necessidade da quantidade de material utilizado na análise de ¹³C-RMN ser muito pequena. Avaliou-se os espectros de carbono buscando indício da presença de ligações de carbono aromático da bifenila com oxigênio das extremidades das cadeias do PEG, mecanismo defendido por Brunelle [2, 48] mas que em seus artigos não apresenta evidências comprobatórias com resultados analíticos.

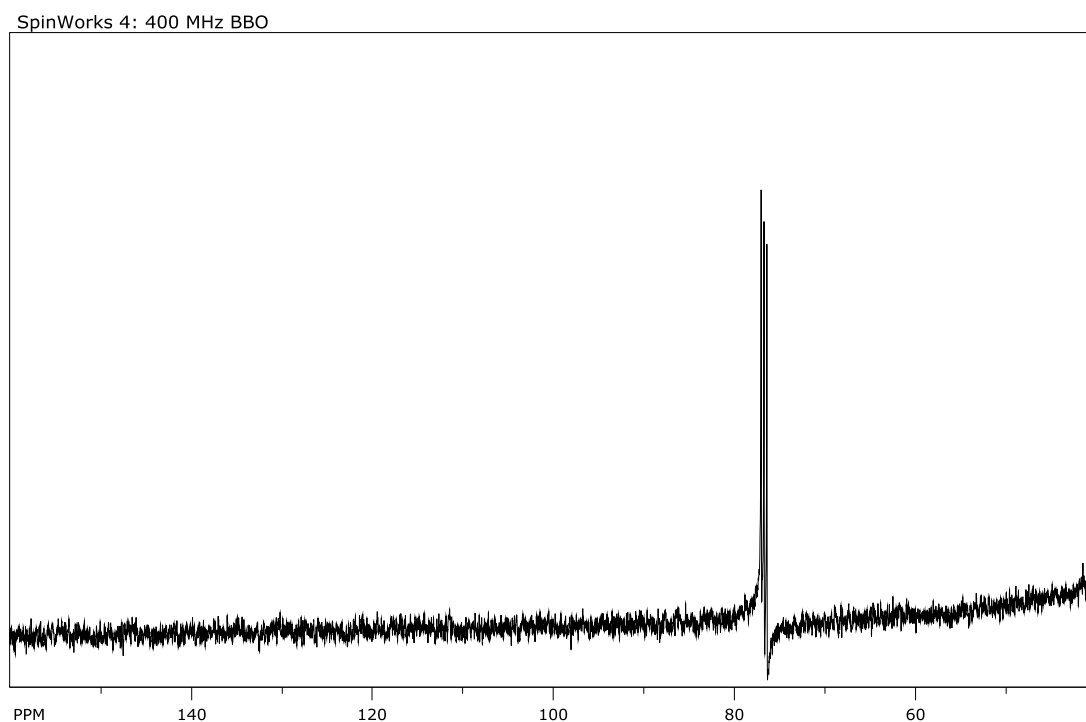
Para avaliar a região onde poderiam ser encontrados os picos referentes aos carbonos das bifenilas, foi feita a análise de um padrão comercial de Aroclor[®] 1260,

contaminante avaliado neste trabalho, contendo 1000 ppm da mistura de bifenilas policloradas em hexano, cujo espectro se encontra na Figura 27 e Figura 28. Este padrão contém nominalmente 1000 µg/mL de PCBs em n-hexano e foi diluído em clorofórmio deuterado na proporção volumétrica de 1:1 mL. A concentração final fica em torno de 470 ppm, quantidade superior a concentração dos contaminantes nos dois lotes preparados para os experimentos de descontaminação, e no entanto, não foram observadas picos de carbono aromáticos no espectro que apareceriam em torno de 135 ppm, provavelmente devido a concentração estar abaixo do limite de detecção do equipamento. Foi possível identificar apenas picos de carbono referentes ao solvente hexano com deslocamento abaixo de 40 ppm, e também picos de carbono do solvente comumente utilizado nas análises de RMN, clorofórmio deuterado, em torno de 76 ppm.

FIGURA 27 - ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO PADRÃO COMERCIAL DE PCBs

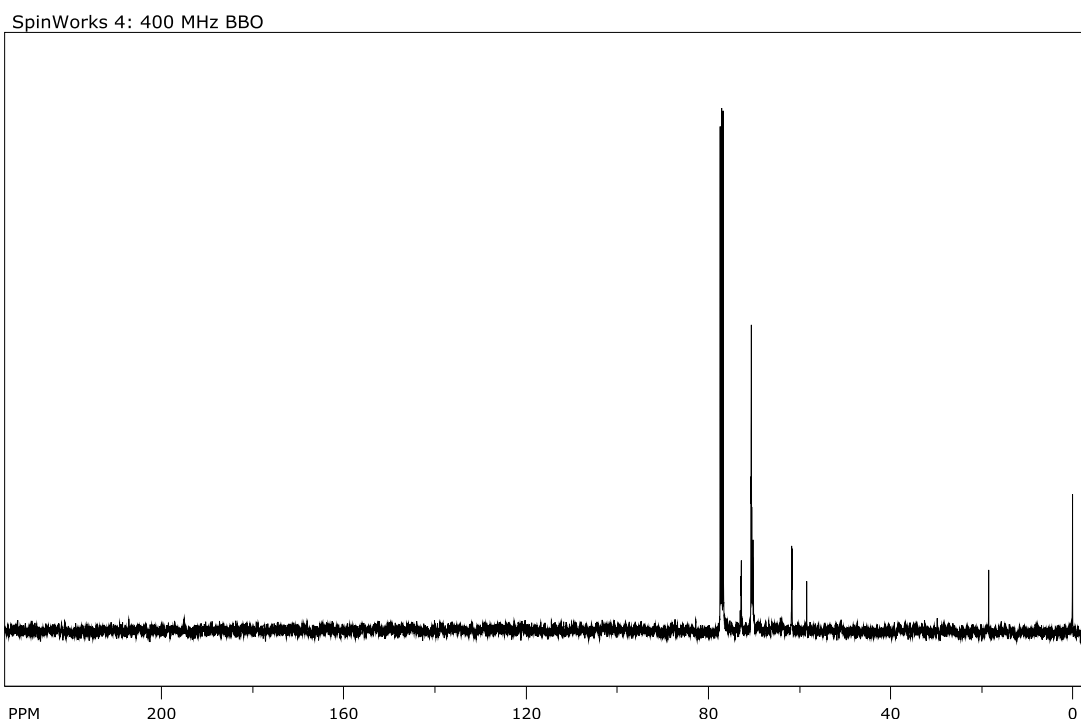


FONTE: o autor (2016)

FIGURA 28 - ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO PADRÃO COMERCIAL DE PCBs: REGIÃO AMPLIADA

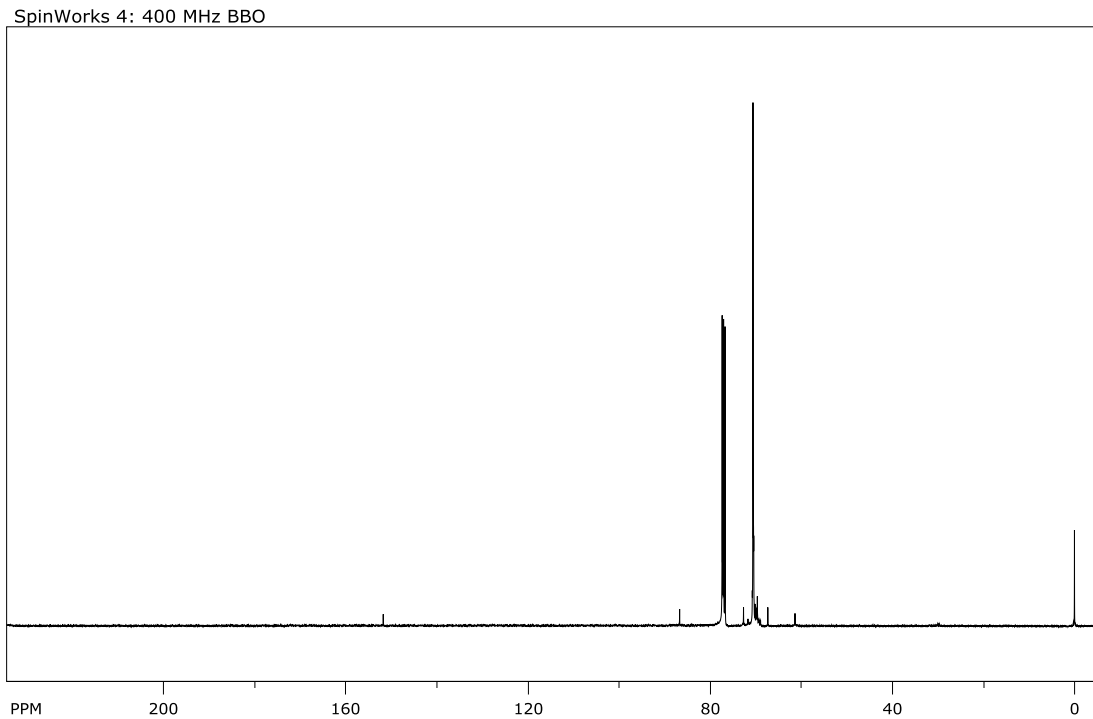
FONTE: o autor (2016)

O espectro do resíduo RC que foi realizado com PEG300 é mostrado na Figura 29. Os picos contidos em torno de 70-73 ppm podem ser atribuídos a átomos de carbono em grupos metil ligados a oxigênio ($-\text{CH}_2\text{-O}-$), que fazem parte da estrutura molecular das cadeias do PEG. O pico em 19 ppm corresponde a carbonos em grupos metil ligados a insaturação em ponta de cadeia ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}-$). Isto corrobora com o resultado de FTIR apresentado anteriormente referente à banda que aparece na RC em torno de 1641 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento de ligações $-\text{C}=\text{C}-$, provavelmente formadas pela degradação do PEG durante o processo. Os picos presentes na região entre 58-62 ppm podem estar associados aos grupos metila ligados a oxigênio em ponta de cadeia ($\text{CH}_3\text{-O}-$), podendo também ser provenientes da degradação do PEG, visto que o polímero novo possui majoritariamente grupos hidroxila na ponta das cadeias e não metilas. O pico intenso em 76 ppm é referente ao solvente clorofórmio deuterado.

FIGURA 29 - ESPECTRO ^{13}C -RMN DO RESÍDUO RC

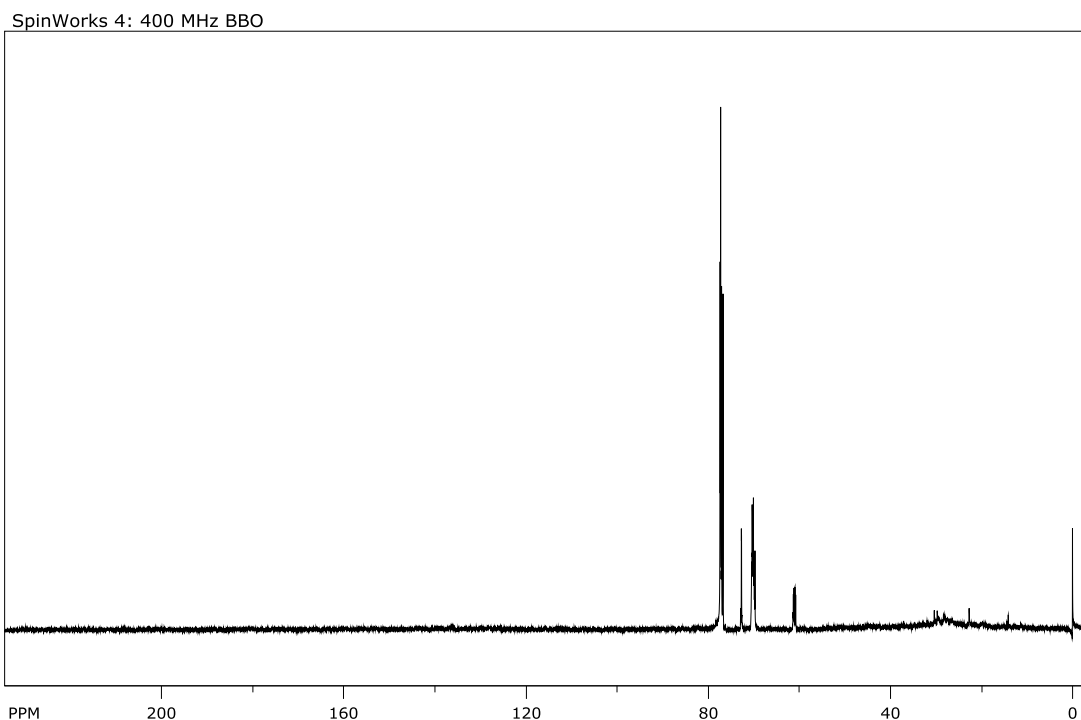
FONTE: o autor (2016)

O espectro do resíduo R6 que utilizou PEG2000 (Figura 30), mostra picos intensos de deslocamento químico em 70-72 ppm referentes a carbonos da estrutura das cadeias poliméricas do PEG. Foi observado também um pico em 87 que provavelmente está relacionado a carbonos de ligações duplas e/ou triplas. Este pico poderia também estar relacionado com carbonos ligados ao grupo hidroxila de álcool e/ou oxigênio de éter, mas neste caso seria esperado que estivesse presente também no espectro do resíduo RC, o que não ocorreu. O pico em 152 ppm tem relação com carbonos de alcenos, mas também com heteroaromáticos. Como tal pico não foi observado no espectro do padrão de PCBs (Figura 27) muito provavelmente tenha relação somente com insaturações criadas pela degradação do PEG. O pico em 76 ppm é referente ao solvente clorofórmio deuterado.

FIGURA 30 - EPECTRO ^{13}C -RMN DO RESÍDUO R6

FONTE: o autor (2016)

Na Figura 31 é mostrado o espectro do resíduo da reação R10, que foi realizada com PEG300. Observa-se que os picos mais intensos são praticamente os mesmos encontrados nos espectros anteriores. O pico intenso em 76 ppm é referente ao solvente clorofórmio deuterado.

FIGURA 31 - EPECTRO ^{13}C -RMN DO RESÍDUO R10

FONTE: o autor (2016)

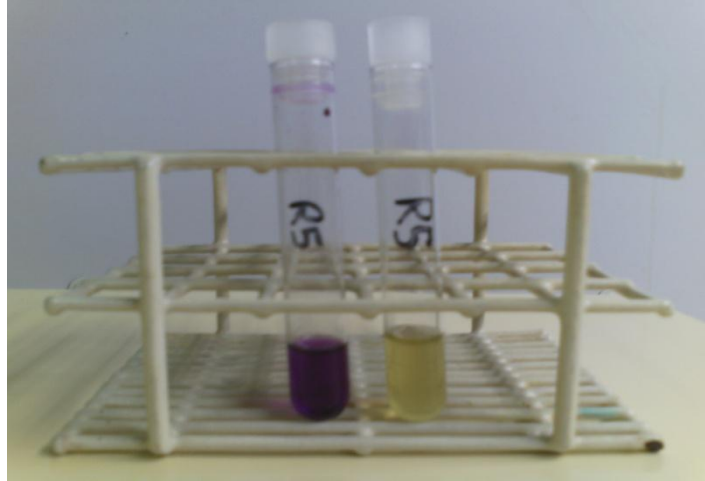
4.1.4 Aspectos físicos dos resíduos obtidos

Todos os resíduos retirados exibiram variação de coloração possuindo tonalidades roxa, castanha e/ou preta. Não foi possível atribuir ou prever a coloração dos resíduos às condições de reação utilizadas, entretanto qualquer resíduo quando diluído em água adquiria coloração amarela ou castanha clara. Tonalidades escuras geralmente associadas aos mais diversos produtos de oxidação poderiam exibir atenuação da coloração por efeito de diluição. A diluição em solvente prótico altamente polar, tal como a água, provocou alteração da coloração inicial dos resíduos para tonalidades de amarelo. Um solvente apolar, tal como éter etílico, permite a diluição dos resíduos com conservação da coloração original. Na Figura 32 está um exemplo de coloração obtida para o resíduo R5 dissolvido em éter etílico (roxo) e água (amarelo).

Admite-se a possibilidade de complexação do PEG formando um envoltório ao redor do íon potássio como um mecanismo para sua ação catalisadora de

transferência de fase devido à interação da carga positiva do potássio com as densidades de carga negativa dos átomos de oxigênio da cadeia polimérica [2].

FIGURA 32 - DISSOLUÇÃO DO RESÍDUO R5 EM DIFERENTES SOLVENTES



FONTE: o autor (2016)

De maneira genérica os resíduos de processo utilizando PEG de altas massas molares, 1500 e 2000, os quais são originalmente sólidos, são igualmente obtidos sob este estado físico sob forma de uma pasta. Os resíduos provenientes de tratamentos utilizando PEG300 podem apresentar-se como líquidos pouco viscosos, semelhantes ao material original, ou na forma de líquidos altamente viscosos apresentando alguma fluidez somente em temperaturas mais elevadas, próximas a 60 °C. A variação das formas dos resíduos provenientes do PEG300 está melhor relacionada a quantidade de base utilizada durante o processo. Menores quantidades de base resultam em resíduos líquidos pouco viscosos, alta quantidade de base por sua vez em resíduos líquidos altamente viscosos.

Considerando-se a reação de formação do alcoolato (Figura 3), pode-se prever sua maior formação em um meio contendo maior quantidade de base. Tem-se com isso a modificação de grande parte das terminações hidroxila da cadeia polimérica agora na forma de ânions associados ao cátions de potássio, semelhante a um sal. A presença de cargas elétricas aumentando a interação entre o material residual poderia ser uma das causas para elevação da viscosidade observada no resíduos provenientes de tratamentos com maiores quantidades de base ou pela

sua adsorção simplesmente no PEG que sendo um material sólido à temperatura ambiente, também contribuiria para a formação de um material pastoso.

5 CONCLUSÕES

Alguns produtos residuais de reação são formados devido apenas a interações entre o hidróxido de potássio, o PEG, gases da atmosfera reacional e componentes da matriz. Estes produtos de reação envolvem processos de degradação do PEG via radicais livres, formando fragmentos de cadeia e duplas ligações C=C, evidenciadas por FTIR-ATR, UV-Vis e RMN.

O polietileno glicol parece formar complexos organometálicos com os cátions de potássio, formando resíduos que apresentam uma coloração roxa. Utilizando solventes com diferentes polaridades, a solução muda de cor também sugerindo formas de complexação. Além disso, o resíduo apresentou banda de absorção no UV-Vis que pode estar relacionada com este tipo de composto.

As diferentes quantidades de base, concentração mássica do polímero e massa molar do PEG pareceram não influenciar em grande extensão nos teores de descontaminação do óleo, bem como nos resíduos formados.

Todos os tratamentos realizados apresentaram bons percentuais de descontaminação do óleo. Pelos resultados obtidos, parece que dois processos de descloração estão ocorrendo durante as reações. Um deles que levou ao aumento de alguns congêneres menos clorados inicialmente existentes ou formação de novos, identificados na matriz, devido a um processo de hidrodesscloração, onde átomos de cloro são retirados da molécula de PCB e substituídos por átomos de hidrogênio, levando à descloração parcial de congêneres mais clorados, transformados em congêneres menos clorados que permaneceram como resíduo no óleo. O outro processo leva à abstração de cloro da PCB, com a formação de uma ligação química entre o carbono da bifenila de onde foi retirado o cloro e a cadeia polimérica do PEG, formando um novo material polimérico agora organoclorado.

Em todos os resíduos referentes a processos de tratamento aplicados em OMI contaminados também foi identificado a presença de íons cloretos, indicando que o cloreto de potássio é um dos resíduos da reação.

Não foi possível provar diretamente com as técnicas analíticas utilizadas a formação da ligação química entre bifenilas e as cadeias poliméricas do PEG. No entanto, o alto percentual de remoção das PCBs do óleo, a presença de cloro nos resíduos ao menos em parte na forma de cloretos, a formação de novos congêneres detectados no OMI e a ausência de produtos de descloração total, além da

identificação de alguns poucos congêneres nos solventes de limpeza da lama reacional corroboram indiretamente com a hipótese da formação de ligação química entre o PEG e contaminante.

6 TRABALHOS FUTUROS

Realizar os tratamentos de descontaminação com as três diferentes massas molares de PEGs para todas as condições de atmosfera reacional e razões KOH:PEG e PEG:OMI selecionadas e/ou otimizadas para avaliação de alguma alteração nas principais características espectrais dos resíduos. Cada massa molar de PEG, devido a extensão da cadeia, parece possuir um valor próprio da razão KOH:PEG ótima e mais investigações podem ajudar a defini-las.

A análise por cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massa de alguns resíduos poderia trazer mais informações para elucidar as suas composições químicas, visto que os resíduos de PEG não podem ser analisados por GC-MS. A espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS) também poderia ser útil na identificação de ambiente químico de todos os elementos presentes nos resíduos que se apresentassem sólidos, tentando identificar oxigênios da cadeia do PEG que tenham possivelmente se ligado aos anéis das bifenilas. Outra técnica analítica que poderia ser utilizada seria a Ressonância Magnética de Oxigênio RMN – ^{17}O , com o intuito de detectar oxigênios ligados às bifenilas.

O estudo de melhores técnicas de separação poderia ajudar a identificar e utilizar alguns dos produtos de reação que tenham potencial de aplicação comercial.

REFERÊNCIAS

1. JANIS, W.J. FERRIE, J.S. BRAUN, J.M. DECHLORINATION AND RECLAMATION OF PCB-CONTAMINATED INSULATING FLUIDS. **IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems**, Toronto, 102, dezembro 1983. 3928-3932.
2. BRUNELLE, D.J.; MENDIRATTA, A.K.; SINGLETON, D.A. Reaction/Removal of Polychlorinated Biphenyls from Transformer Oil: Treatment of Contaminated Oil with Poly(ethylene glycol)/KOH. **Environment Science Technologies**, New York, 1985. 740-746.
3. VIJGEN, J.; MCDOWALL, R. **Updated POPs Technology Specification and Data Sheets**. IHPA., p. 1 - 8. 2009.
4. GORBUNOVA, T.I.; PERVOVA, M.G.; TRUSHINA, E.B.; PAVLYSHKO, S.V.; ZAPEVALOV, A.Y.; SALOUTIN, V.I.. A New Application of Derivatives of Polychlorobiphenyls and Polyethylene Glycols. **Russian Journal of Applied Chemistry**, Yekaterinburg, Julho 2012. 1622 - 1626.
5. QI, Z.; BUEKENS, A.; LIU, J.; CHEN, T.; LU, S.; LI, X.; CEN, K.. Some Technical issues in managing PCBs. **Environment Science Pollution Research**, Zhejiang, 30 Junho 2014. 6448 - 6462.
6. HEATHCOTE, M. J. **J & P Transformer Book**. 13ª edição. ed. [S.l.]: Newnes, 2005. f 47 p.
7. LIPSTEIN, R.A., SHAKHNOVICH, M.I. **Transformer Oil**. 2ª ed. ed. [S.l.]: Jerusalem: Israel Program for Scientific Transl., 1970. f. 86 p.
8. OLIVEIRA, S.; SILVÉRIO, S.; VELOSO, Z. GIMENES, S.; CAVALLOTI, L.; PEIXOTO, R.; ARMESTO, L.. **Guia para o inventário nacional de bifenilas policloradas (PCB) em equipamentos elétricos**. Ministério do Meio Ambiente MMA e Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD). Curitiba, p. 1 - 82. 2013.
9. TANABE, S. PCB Problems in the Future: Foresight from Current Knowledge. **Environmental Pollution**, Matsuyama, 50, 1988. 5 - 28.
10. WUA,B.; CHEN,H.; WANG,S.J.; WAI,C.M.; LIAO,W.; CHIU,K. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls. **Chemosphere**, Taiwan, 18 março 2012. 757- 768.
11. CARLOS PIRES PENTEADO, J.; MOREIRA VAZ, J. O LEGADO DAS BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs). **Quimica Nova**, São Paulo, v. 24, p. 390-398, 2001. ISSN 3.
12. GORBUNOVA, T.I.; SUBBOTINAB, J.O.; SALOUTINA, V.I.; CHUPAKHIN, O.N. Reactivity of polychlorinated biphenyls in nucleophilic and electrophilic substitutions. **Journal of Hazardous Materials**, Ekaterinburg, 27 junho 2014.

491-499.

13. CARPENTER, B.H.; WILSON D.L. Technical/Economic Assessment of Selected PCB Descontamination Processes. **Journal of Hazardous Materials**, Cincinnati, 15 janeiro 1988. 125-148.
14. GORBUNOVA, T.I.; SALOUTIN, V.I.; CHUPAKHIN, O.N. Chemical methods of transformation of polychlorobiphenyls. **Russian Chemical Reviews**, Ekaterinburg, março 2010. 511 - 530.
15. GOMES, H.I.; DIAS-FERREIRA, C.; RIBEIRO, A.B. Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. **Science of Total Environment**, Caparica, 18 Janeiro 2013. 237 - 260.
16. ZANAVENTSKIN, L.N.; VYACHESLAV, A.A. Polychlorobiphenyls: problems of the pollution of the environment and technological neutralisation methods. **Russian Chemical Reviews**, Moscow, 67, agosto 1998. 713 - 724.
17. RAHUMAN, M.S.M.M.; PISTONE, L.; TRIFIRÒ, F.; MIETUS, S. **Destruction Technologies for polychlorinated biphenyls (PCB's)**. International Centre for Science and High Technology United Nations Industrial Development Organization (ICS-UNIDO). Trieste, p. 1 - 45. 2000.
18. SUN, Y.; LIU, X.; KAINUMA, M.; WANG, W.; TAKAOKA, M.; TAKEDA, N. Dechlorination of polychlorinated biphenyls by iron and its oxides. **Chemosphere**, Beijing, 15 março 2015. 78 - 86.
19. VARANASI, P.; FULLANA, A.; SIDHU, S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. **Chemosphere**, Dayton, 66, janeiro 2007. 1031 - 1038.
20. MURENA, F.; SCHIOPA, E. Kinetics analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs). **Applied Catalyst B: Environment**, Naples, 27, 27 março 2000. 257 - 267.
21. MARSHALL, W.D.; YUAN, T.; MAJID, A. Detoxification of aryl-organochlorine compounds by catalytic reduction in supercritical carbon dioxide. **Green Chemistry**, Ste-Anne-de-Bellevue, 5, 14 agosto 2003. 25 - 29.
22. ZHU, N.; LI, Y.; ZHANG, F. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water by Ni/Fe nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, Beijing, 171, 20 abril 2011. 919 - 925.
23. LORENC-GRABOWSKA, E.; YPERMAN, J.; GRYGLEWICZ, G.; HOSTE, S.; CARLEER, R. Study on hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls during reductive pyrolysis in the presence of an catalyst. **Fuel**, Wroclaw, 85, fevereiro 2006. 374 - 381.
24. HUANG, L.; SU, G.; ZHANG, A.; SHI, Y.; XIA, C.; LU, H.; LI, L.; LIU, S.; ZHENG, M. Degradation of polychlorinated biphenyls using mesoporous iron-based spinels.

Journal of Hazardous Materials, Beijing, 6 agosto 2013. 451 - 462.

25. AGARWAL, S.; AL-ABED, S.R.; DIONYSIOU, D.D. Enhanced Corrosion Based Pd/Mg bimetallic systems for dechlorination of PCBs. **Environmental Science and Technology**, Cincinnati, 41, 7 abril 2007. 3722 - 3727.
26. DEVOR, R.; CARVALHO-KNIGHTON, K.; AITKEN, B.; MALONEY, P.; HOLLAND, E.; TALALAJ, L.; FIDLER, R.; ELSHEIMER, S.; CLAUSEN, C.A.; GEIGER, C.L. Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvents systems. **Chemosphere**, Orlando, 73, 31 agosto 2008. 896 - 900.
27. MALONEY, P.; DEVORA, R.; NOVAES-CARDA, S.; SAITTA, E.; QUINN, J.; CLAUSEN, C.A.; GEIGER, C.L. Dechlorination of polychlorinated biphenyls using magnesium and acidified alcohols. **Journal of Hazardous Materials**, Orlando, 12 janeiro 2011. 235 - 240.
28. WEBER, R.; SAKURAI, T. Low temperature decomposition of PCB by TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalyst: evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the first step of oxidative destruction of chlorinated aromatics. **Applied Catalysis B: Environmental**, Yokohama, 34, 25 maio 2001. 113 - 127.
29. MONGUCHI, Y.; ISHIHARA, S.; IDO, A.; NIKAWA, M.; KAMIYA, K.; SAWAMA, Y.; NAGASE, H.; SAJIK, H. Pilot-Plant Study of the PCB Degradation at Ambient Temperature and Pressure. **Organic Process Research & Development**, Mangoku, 14, setembro 2010. 1140 - 1146.
30. FANG, Y.; AL-ABED, R.S. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvent, temperature, and PCB concentration. **Applied Catalysis B: Environment**, Cincinnati, 78, setembro 2008. 371 - 378.
31. SCHUTH, C.; REINHARD, M. Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water. **Applied Catalyst B: Environment**, Stanford, 18, 12 outubro 1998. 215 - 221.
32. CHOI, H.; AL-ABED, S.R. Effect of reaction environments on reactivity of PCB (2-chlorobiphenyl) over activated carbon impregnated with palladized iron. **Journal of Hazardous Materials**, Arlington, 179, 15 julho 2010. 869 - 874.
33. LIAO, W.; CHEN, Y.; WANG, J.S.; YAK, H.K.; WAI, C.M. Hydrodechlorination of chlorinated biphenyls in supercritical CO₂ catalysed by polymer-stabilized palladium nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Taiwan, 46, 20 junho 2007. 5089 - 5093.
34. LIAO, W.; TAKESHITA, Y.; WAI, C.M. Supercritical fluid extraction and on-line hydrodeschlorination of chlorinated biphenyls catalysed by polymers-stabilized palladium nanoparticles. **Applied Catalyst B: Environmental**, Moscow, 88, 29 abril 2009. 173 - 179.
35. UKISU, Y.; MIYADERA, T. Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solutions. **Applied Catalyst A: General**, Ibaraki, 271, 10

setembro 2004. 165 - 170.

36. YAO, Y.; KAKIMOTO, K.; OGAWA, H.I.; KATO, Y.; KADOKAMI, K.; SHINOHARA, R. Further study on the photochemistry of non-ortho substituted PCBs by UV irradiation in alkaline 2-propanol. **Chemosphere**, 40, junho 2000. 951 - 956.
37. MIAO, X.; CHU, S.; XU, X. Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane. **Chemosphere**, 39, outubro 1999. 1639 - 1650.
38. SINGH, A.; KREMERS, W. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls using alkaline 2-propanol solutions. **Radiation Physics and Chemistry**, 65, novembro 2002. 467 - 472.
39. SUN, Y.; ZHANG, Q.; WANG, H.; WANG, W. Quantum chemical investigation on the mechanism and kinetics of OH radical-initiated atmospheric oxidation of PCB-47. **Chemosphere**, Jinan, 18 abril 2015. 53 - 60.
40. MITOMA, Y.; UDA, T.; EGASHIRA, N.; SIMION, C.; TASHIRO, H.; TASHIRO, M.; FAN, X. Approach to Highly Efficient Dechlorination of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs Using Metallic Calcium in Ethanol under Atmospheric Pressure at Room Temperature. **Environmental Science Technology**, Nanatsuka-cho, 38, 15 janeiro 2015. 1216 - 1220.
41. HAI, H.; JIANGUO, J.; YEA, X.; XUEJING, C.; SHUANG, L. A novel and efficient method for dechlorination of hexachlorobenzene using a sodium carbonate/glycerol system. **Chemical Engineering Journal**, Beijing, 23 junho 2014. 205 - 211.
42. KAWAHARA, F. K.; MICHALAKOS, P. M. Base-Catalyzed Destruction of PCBs - New Donors, New Transfer Agents/Catalysts. **Industrial & Engineering Chemical Research**, Ohio, 36, 5 maio 1997. 1580 - 1585.
43. HU, X.; ZHU, J.; DING, Q. Environmental life-cycle comparisons of two polychlorinated biphenyl remediation technologies: Incineration and base catalyzed decomposition. **Journal of Hazardous Materials**, Beijing, 22 Abril 2011. 258 - 268.
44. DE FILIPPIS, P.; CHIANESE, A.; POCHEZZI, F. Removal of PCBs from mineral oil. **Chemosphere**, Roma, 35, 21 abril 1997. 1659 - 1667.
45. DE FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M.; POCHEZZI, F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls: a kinetic study of removal of PCBs from mineral oils. **Industrial & Engineering Chemical Research**, Roma, 38, 14 janeiro 1999. 380 - 384.
46. NOMA, Y.; MITSUHARA, Y.; MATSUYAMA, K.; SAKAI, S. Pathways and products of the degradation of PCB by sodium dispersion method. **Chemosphere**, Ibaraki, 68, junho 2007. 871 - 879.

47. MACKENZIE, K.; KOPINKE, F.; REMMLER, M. Reductive destruction of halogenated hydrocarbons in liquids and solids with solvated electrons. **Chemosphere**, Leipzig, 33, outubro 1996. 1495 - 1513.
48. BRUNELLE, D.J.; SINGLETON D. A. DESTRUCTION/REMOVAL OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS FROM NON-POLAR MEDIA. REACTION OF PCB WITH POLY(ETHYLENE)GLYCOL/KOH. **Chemosphere**, New York, 1983. 183-196.
49. CASSIFI, A.; BEDUSCHI, S.; BALACCO, V.; SACCHI, B.; TRASATTI, S.P. Chemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) from dielectric oils. **Environmental Chemical Letters**, Milan, 5, 7 fevereiro 2007. 101 - 106.
50. NEUMANN, R.; SASSON, Y. Poly(ethylene glycol)s as phase transfer catalysts in the alkoxylation of halobenzenes of alkyl aryl ethers. **Tetrahedron**, 39, 1983. 3437 - 3440.
51. BALASUBRAMANIAN, D. SUKUMAR, P. CHANDANI, R. LINEAR UNSUBSTITUTED POLYETHYLENE GLYCOLS AS PHASE TRANSFER CATALYSTS. **Tetrahedron Letters**, Hyderabad, 20, 1979. 3543-3544.
52. BRUNELLE, D. J. Reaction of Polychlorinated Biphenyls with Mercaptans in Non-Polar Media: Formation of polychlorobiphenyl sulfides. **Chemosphere**, New York, 1983. 167 - 181.
53. NAM, P.; KAPILA, S.; LIU, Q.; TUMIATTI, W.; PORCIANI, A.; FLANIGAN, V. Solvent extraction and tandem dechlorination for descontamination of soil. **Chemosphere**, 43, maio 2001. 485 - 491.
54. PERVOVA, M.G.; GORBUNOVA, T.I.; SAMORUKOVA, M.A.; SALOUTIN, V.I.; CHUPAKHIN, O.N. Reaction of Polychlorinated Biphenyls and Benzenes with Neopentyl Glycol. **Russian Journal of General Chemistry**, Yekaterinburg, 11 Janeiro 2011. 428 - 435.
55. GORBUNOVA, T.I.; PERVOVA, M.G.; SALOUTIN, V.I.; CHUPAKHIN, O.N. Reactivity Features of Polychlorobiphenyl Congeners in Nucleophilic Substitution Reaction. **Russian Journal of General Chemistry**, Yekaterinburg, 28 Outubro 2012. 138 - 143.
56. XIAO, Y.; JIANG, J. Base-catalyzed decomposition of hexachlorobenzenes: effect on dechlorination efficiency of different hydrogen donors, alkalis and catalysts. **Royal Society of Chemistry Advances**, Beijing, 20 Março 2014. 15713 - 15719.
57. XIAO, Y.; JIANG, J.; HUANG, H. Chemical dechlorination of hexachlorobenzene with polyethylene glycol and hydroxide: Dominant effect of temperature and ionic potential. **Scientific Reports**, Beijing, 9 Setembro 2014. 1- 6.
58. XIAO, Y.; JIANGUO, J.; YONG, Y.; GUOLONG, G. Base-Catalyzed destruction of hexachlorobenzene with zero valent iron. **Chemical Engineering Journal**,

- Beijing, 29 Julho 2011. 415 - 421.
59. RYOO, K.; BYUN, S.; CHOI, J.; HONG, Y.; RYU, Y.; SONG, J.; LEE, D.; LEE, H. Destruction and removal of PCBs in waste transformer oil by chemical dechlorination process. **Bulletin of Korean Chemical Society**, Korea, 28, agosto 2007. 520 - 528.
 60. KAMAREHIE, B.; JAFARI, A.J.; MAHABADI, H.A. Dechlorination and decomposition of Arochlor 1242 in real waste transformer oil using a nucleophilic material with a modified domestic microwave oven. **Journal Material Cycles Waste Management**, Tehran, 2014. 711 - 720.
 61. KAMAREHIE, B.; MAHABADI, H.A.; JAFARI, A.J.. Destruction and Dechlorination of Aroclor 1254 in Real Waste Transformer Oil Using Microwave Irradiation, Microwave Absorbent and Reactive Materials. **Iranian Journal of Toxicology**, Khoramabad, Outubro 2014. 1114 - 1123.
 62. KASTANEK, P.; KASTANEK, F.; HAJEK, M.; SOBEK, J.; SOLCOVA, O. Dehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs) nucleophile reactants at the presence of ionic liquids and under application of microwaves. **Global Nest Journal**, Prague, 30 Novembro 2011. 59 - 64.
 63. EGOROVA, D.O.; GORBANOVA, T.I.; PERVOVA, M.G.; DEMA KOV, V.A. Bacterial Degradation of a Mixture Obtained through the Chemical Modification of Polychlorinated Biphenyls by Polyethylene Glycols. **Applied Biochemistry and Microbiology**, Perm, 28 Maio 2014. 722 - 729.
 64. ABNT. **NBR 13882**. Líquidos isolantes elétricos - Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB). 2008.
 65. IEC. **IEC 61619**. Insulating liquids - Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) - Methods of determination by capillary column gas chromatography. 1997.
 66. MANTZAVINOS, D., HELLENBRAND, R., LIVINGSTON, A.G., METCALFE, I.S. Catalytic wet air oxidation of polyethylene glycol. **Applied Catalyst B: Environmental**, London, 1 April 1996. 99-119.
 67. SHABANY, H.; ABEL, E.; EVANS, J.P.; MCROBIE, I.M.; GOKEL, G.W. Alcohol oxidation and aldol condensation during base-catalysed reaction of primary alcohols with 1-chloroanthraquinone. **Tetrahedron Letters**, St. Louis, 30 junho 2000. 6705 - 6708.
 68. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMBLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7ª Edição. ed. New York: John Wiley & Sons, INC., v. 1, 2005.
 69. ANDERSSON, P.L.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Ultraviolet absorption spectra of all 209 polychlorinated biphenyls evaluated by principal component analysis. **Fresenius Journal**, Umea, 19 setembro 1997. 1088 - 1092.

70. PAL, A.K.; LARAMÉE-MILETTE, B.; HANAN, G.S. One- and two-dimensional polymerisation of homoleptic M(II)-complexes of 40-(3-pyridyl)-2,20;60,200-terpyridine in the solid state:A combined study by XRD, cyclic voltammetry, NMR and UV–Vis spectroscopies. **Inorganica Chimica Acta**, Québec, 15 Abril 2014. 15 - 22.
71. ZHANG, Z.; WU, X.; SUN, F.; SHAN, F.; CHEN, J.; CHEN, L.; ZHOU, Y.; MEI, W.. Synthesis, characterization of ruthenium(II) complex of 1,3,8-trihydroxy-6-methyl-anthraquinone (emodin) and its binding behavior with c-myc G-quadruplex. **Inorganica Chimica Acta**, Guangdong, 17 Abril 2014. 23 - 29.
72. KALINOWSKA, M.; PIEKUT, J.; BRUSS, A.; FOLLET, C.; SIENKIEWICZ-GROMIUK, J.; SWISŁOCKA, R.; RZACZYNSKA, Z.; LEWANDOWSKI, W.. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹H, ¹³C NMR, UV/VIS), thermogravimetric and antimicrobial studies of Ca(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of ferulic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Bialystok, 13 Novembro 2014. 631 - 638.
73. DE PAOLI, M. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2^a. ed. Brasília: Chemkeys, 2008.
74. ASTM. **D2668**. Standard Test Method for 2,6-di-tert-Butyl-p-Cresol and 2,6-di-tert-Butyl Phenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption. 2007.