



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

TRATAMENTO DE POLUENTES

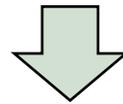
Renato Sanches Freire
rsfreire@iq.usp.br



Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental



Novos processos produtivos



Engenharia/Química Verde



Remediação – combate a contaminação antropogênica



O QUE É UMA ÁREA CONTAMINADA

área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de quaisquer substâncias ou resíduos em condições que causem tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural.

Riscos a bens:

- à saúde humana;
- à fauna e flora;
- à qualidade do solo,
- águas e ar;
- à ordenação do uso e ocupação do solo;
- à segurança e ordem pública



ALGUMAS CONSEQÜÊNCIAS DA POLUIÇÃO

- Danos a flora e fauna;
- Prejuízos materiais;
- Prejuízos às atividades econômicas e culturais;
- Desfiguração da paisagem;
- Desvalorização de áreas.
- **Prejuízo a saúde humana.**



Danos econômicos

- » Remediação é cara
- » Meio físico raramente atinge padrões ambientais similares às condições anteriores à poluição
- » Imagem corporativa





01 de junho de 2010 |

Desde que o vazamento começou, a BP já perdeu mais de um terço do seu valor de mercado, ou cerca de 67 bilhões de dólares. A desvalorização das ações se agravou no fim de semana com a notícia de que fracassou a tentativa de "sufocar" o vazamento com lama. O custo da crise já superou 990 milhões de dólares.

Economia

BP pagará US\$ 21 bi por vazamento no Golfo do México em 2010

Explosão de plataforma, que matou onze pessoas, causou o pior vazamento de petróleo já ocorrido em mar aberto na história dos Estados Unidos

Por **Da Redação**

© 4 abr 2016, 21h54



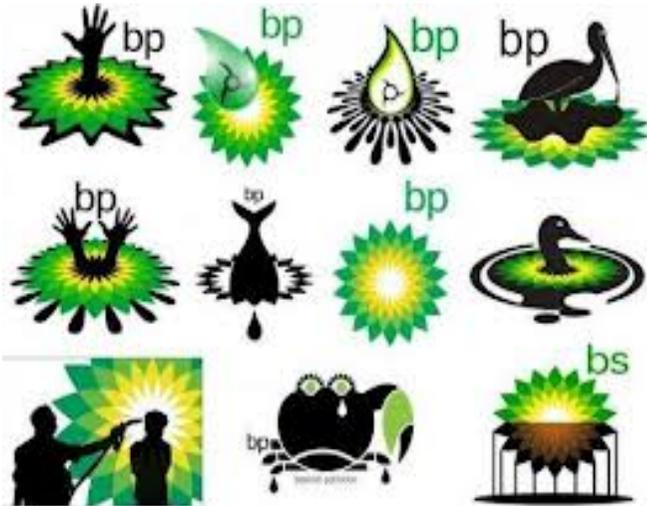
bp



bp



bp



bold pricks
bp





BP soma US\$62 bi em penalidades por vazamento de petróleo nos EUA em 2010

quinta-feira, 14 de julho de 2016 19:29 BRT

 Imprimir

[\[-\] Texto](#) [\[+\]](#)

LONDRES, (Reuters) - A petroleira BP estimou nesta quinta-feira que os custos de seu derramamento fatal de óleo no Golfo do México em 2010 devem totalizar 61,6 bilhões de dólares após ter aceito um novo pagamento de 5,2 bilhões de dólares, que deve concluir as indenizações.

A companhia disse que vai registrar uma baixa de cerca de 2,5 bilhões de dólares após impostos nos resultados do segundo trimestre como consequência da cobrança mais recente.





Samarco será retomada se for "seguro e economicamente viável", diz BHP

A mineradora teve suas atividades paralisadas depois do rompimento da barragem de Fundão, localizada em Mariana (MG), em 2015.

HÁ 8 MESES · EM NEGÓCIOS



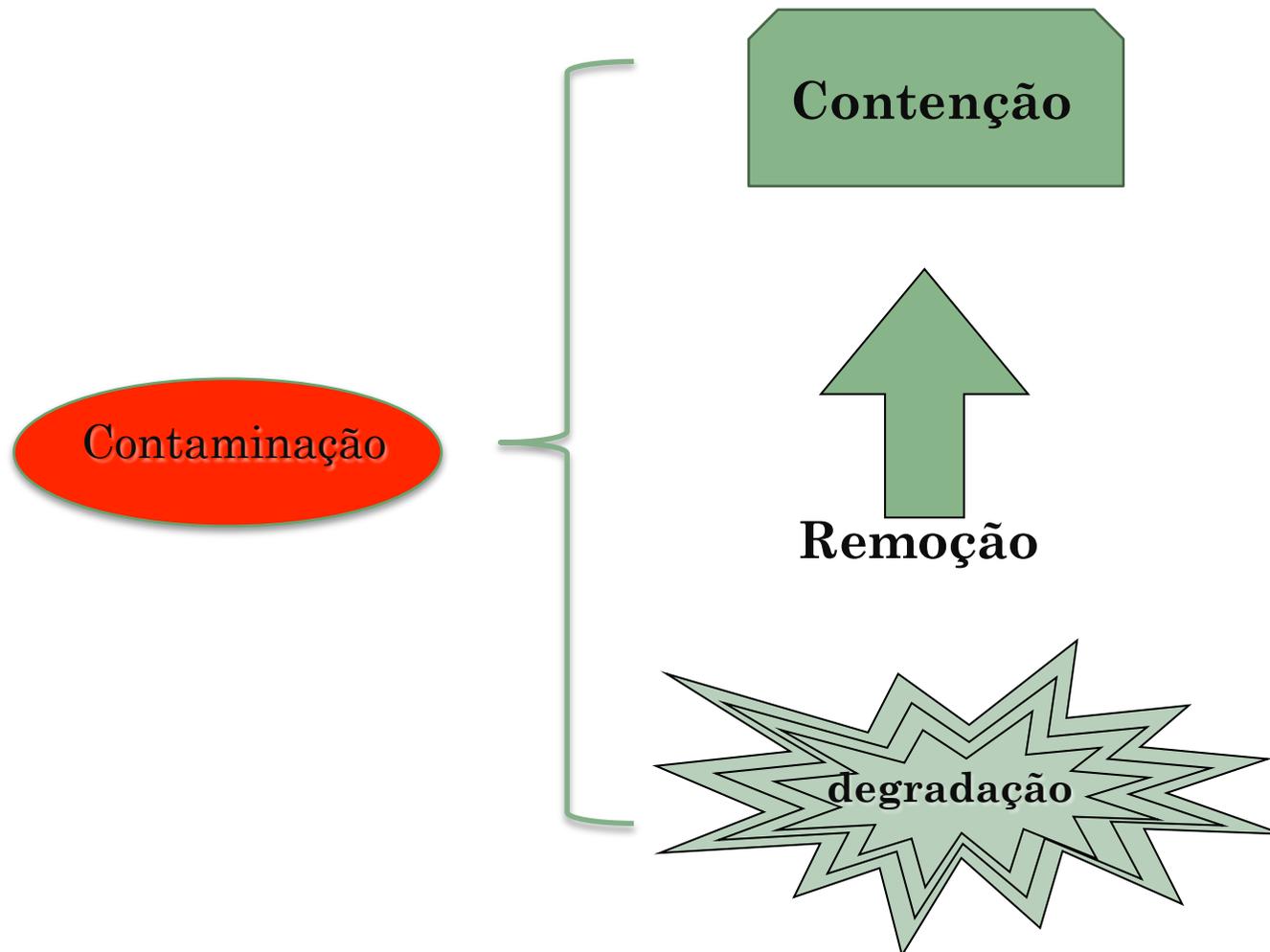
Justiça dá mais prazo para que mineradoras Samarco, Vale e BHP depositem R\$ 1,2 bilhão

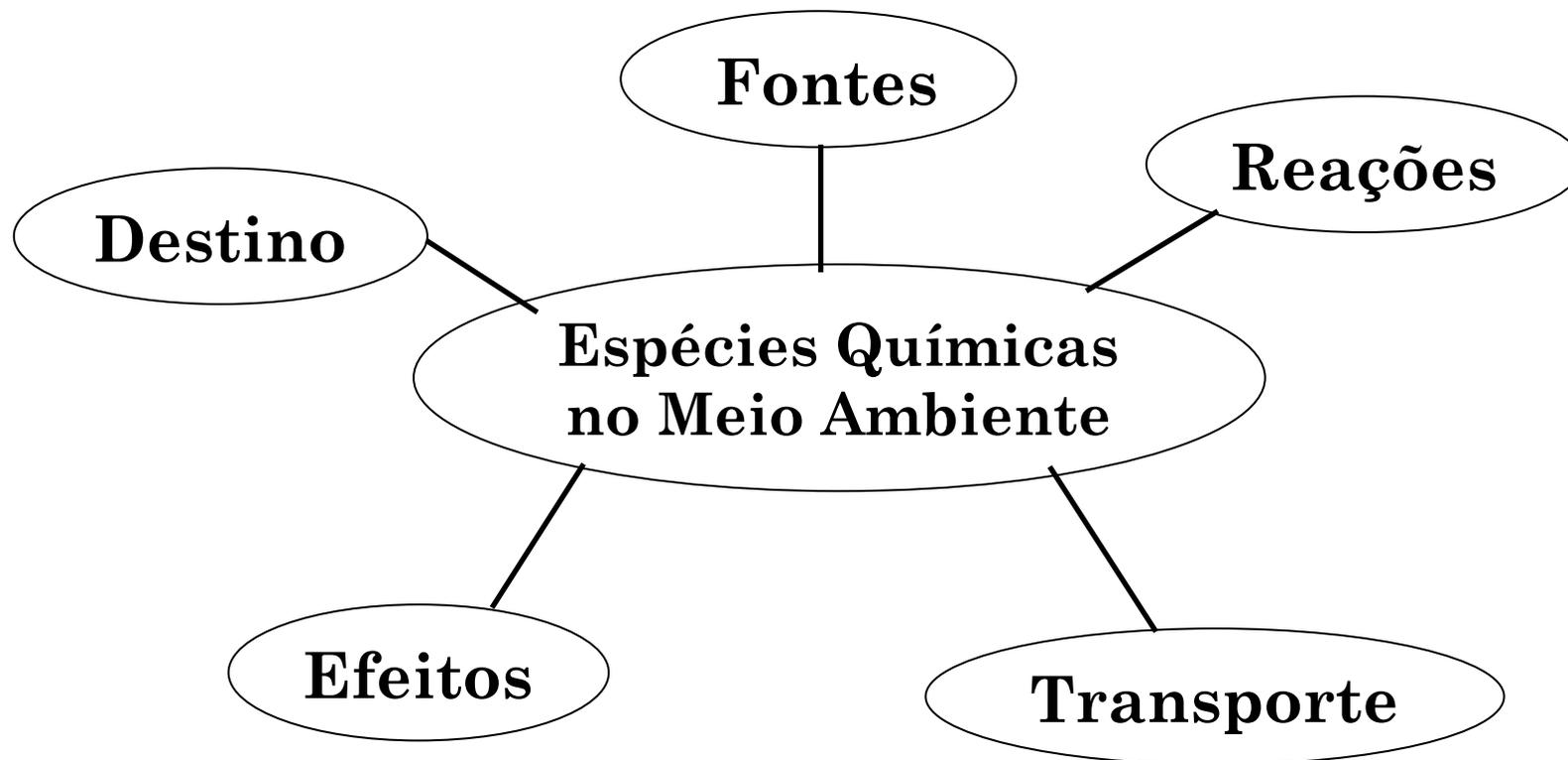
Este é a 2ª prorrogação autorizada pela Justiça; valor deve ser usado para execução de plano de recuperação de danos causados pelo rompimento de Fundão.

HÁ 9 MESES · EM DESASTRE AMBIENTAL EM MARIANA



Tratamento de poluentes





Principais propriedades dos poluentes para prever comportamento no ambiente:

Solubilidade em água
Volatilidade
Densidade
Reatividade
Biodegradabilidade
Adsorção em sólidos

Propriedades águas naturais

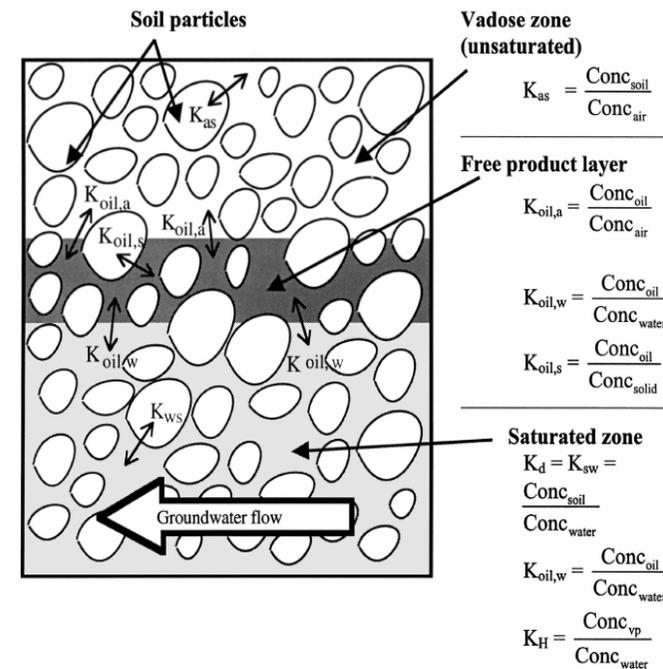
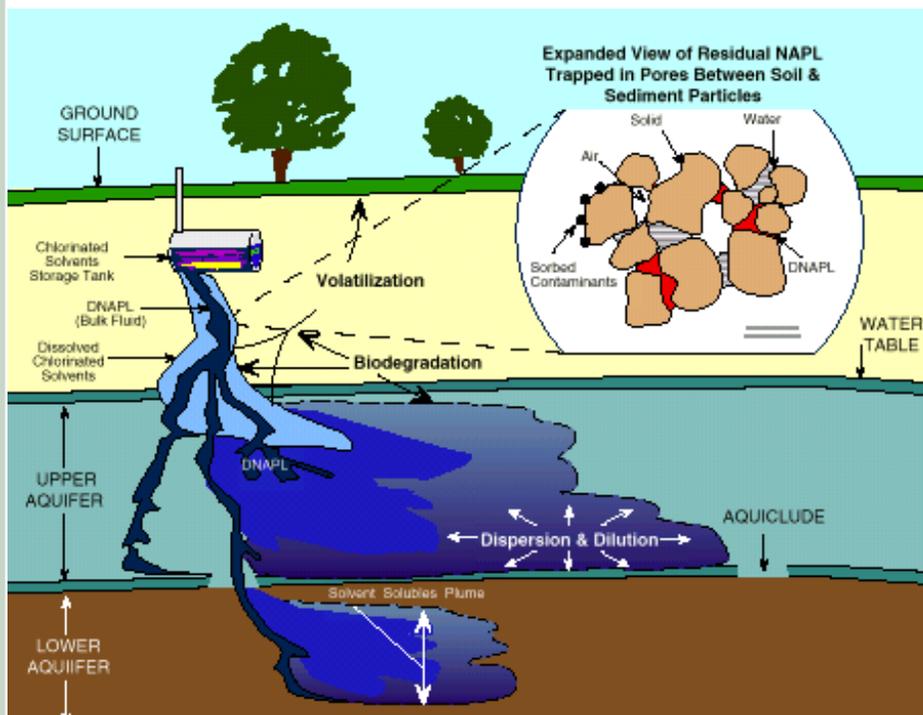
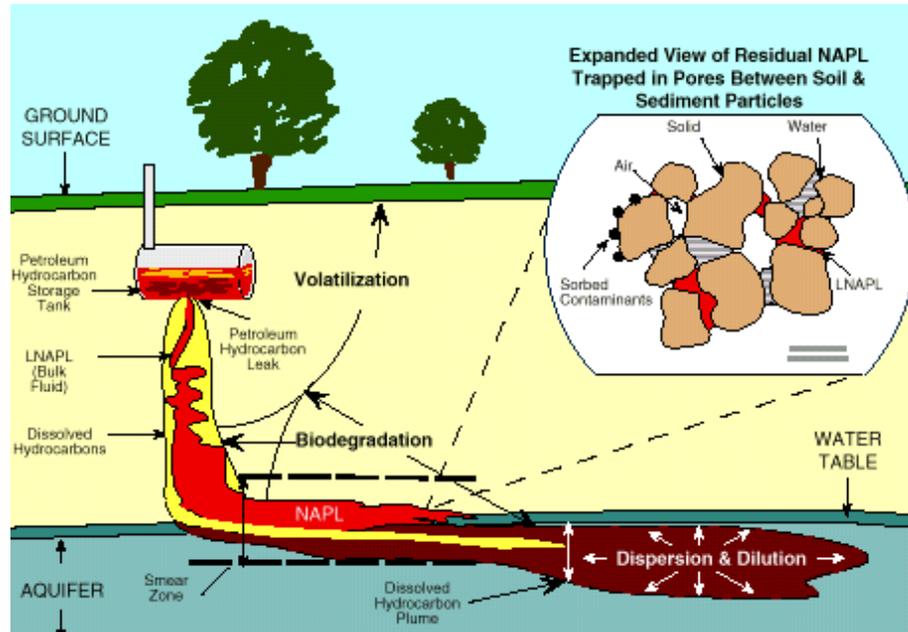
Temperatura
Parâmetros de qualidade (pH, pE, alcalinidade, dureza, turbidez, OD, DBO, etc)
Transporte de massa (velocidade de fluxo, turbulência, etc)

Sólidos/Solos em contato com água

Composição mineral
Porcentagem de matéria orgânica
Coeficientes de sorção
Porosidade
Morfologia de partículas
Tamanho de partículas (e distribuição de tamanhos)
Condutividade hidráulica



Comportamento em função do tipo de contaminante



Todos poluentes, ou partes, se mantem inalterados ?

Todos poluentes, ou partes, são carregados por diferentes processos de transporte ?

- a) Transferencia de fases: volatilização, dissolução, adsorção, precipitação, etc (ar, solo, água)
- b) Movimento na fase (gravidade, difusão, advecção, etc)

Todos poluentes, ou partes, são transformados em outras espécies?

- a) Biodegradação
- b) Bioacumulação
- c) Óxido-redução
- d) Ácido-base
- e) Hidrólise
- f) Fotoquímica

(pode levar a transferencia de fase também)

Sistemas homogêneos
Sistemas heterogêneos



ALGUMAS TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

- Escavação
- Capeamento e barreiras verticais
- Bombeamento e Tratamento
- Extração de vapores do solo
- Tratamento biológico
- Oxidação *in situ*

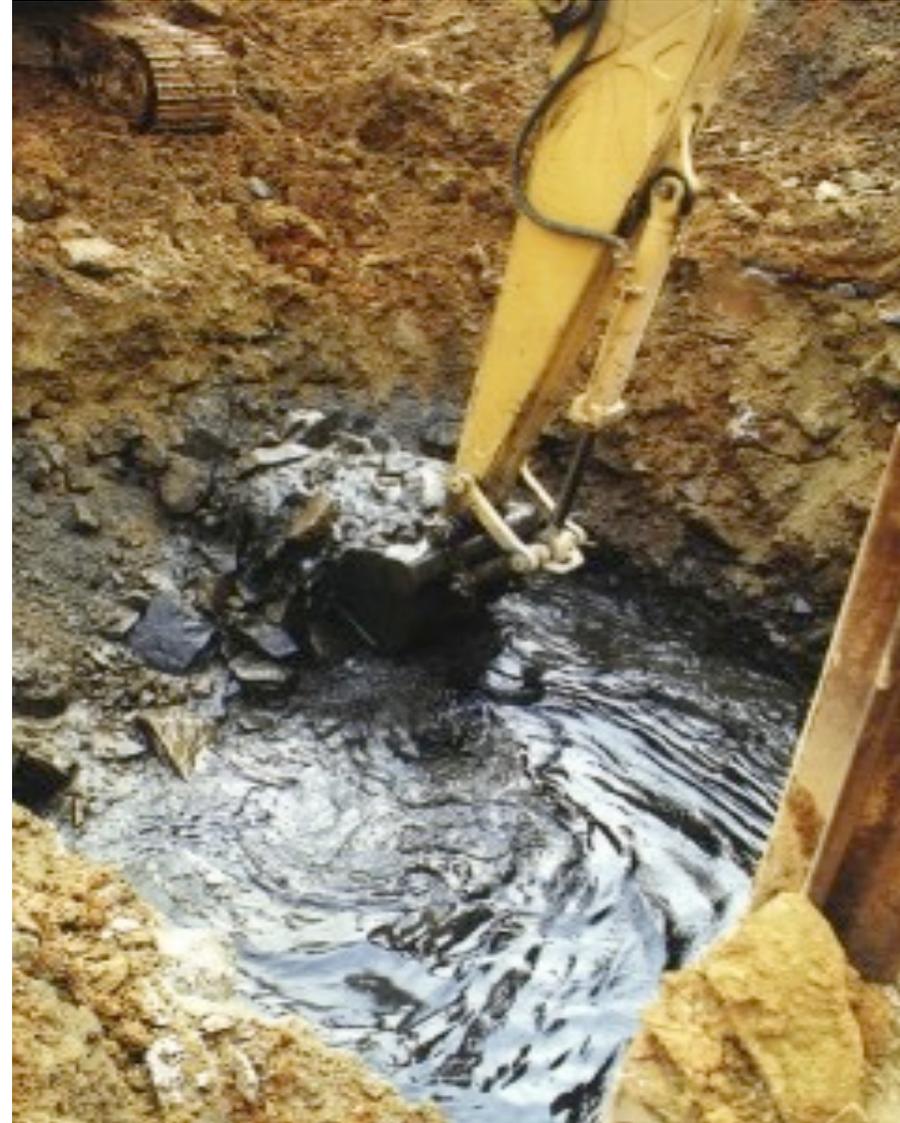


ESCAVAÇÃO E DISPOSIÇÃO

- ◆ Opção de disposição
 - Tratamento térmico, químico ou biológico
 - Estocagem em aterros

- ◆ Vantagem: remoção simples e rápida; tratamento por biopilhas e landfarming é mais barato

- ◆ Desvantagem: muito caro para grandes volumes; profundidade, necessidade de drenagem e suportes estruturais



CONTENÇÃO

○ Capeamento

- Capeamento de um solo contaminado por uma membrana ou solo impermeável
- Reduz lixiviação do solo pela água de infiltração
- Simples, baixo custo, mas requer manutenção e monitoramento



Bombeamento de fase aquosa

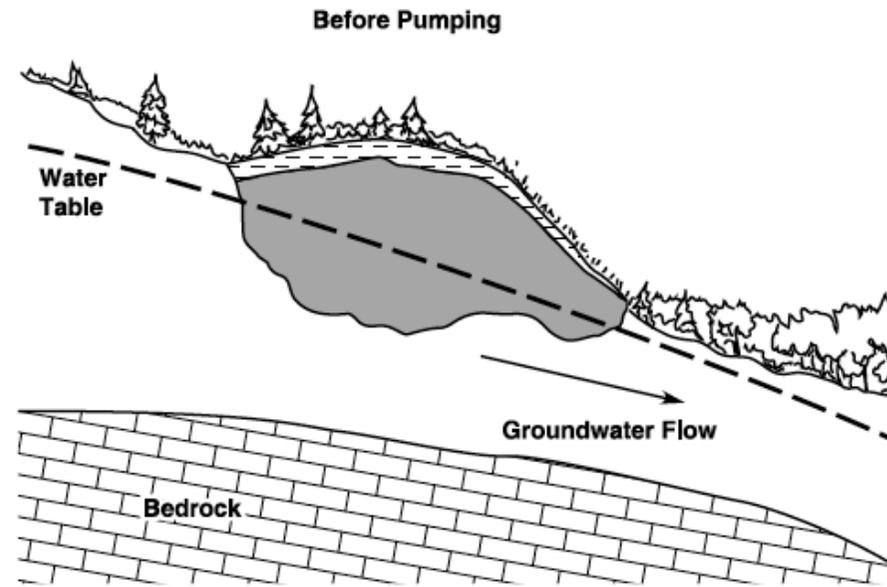


FIGURE 11.3 Lowering a water table to eliminate contact with disposal site (before pumping). (From U.S. Environmental Protection Agency.)

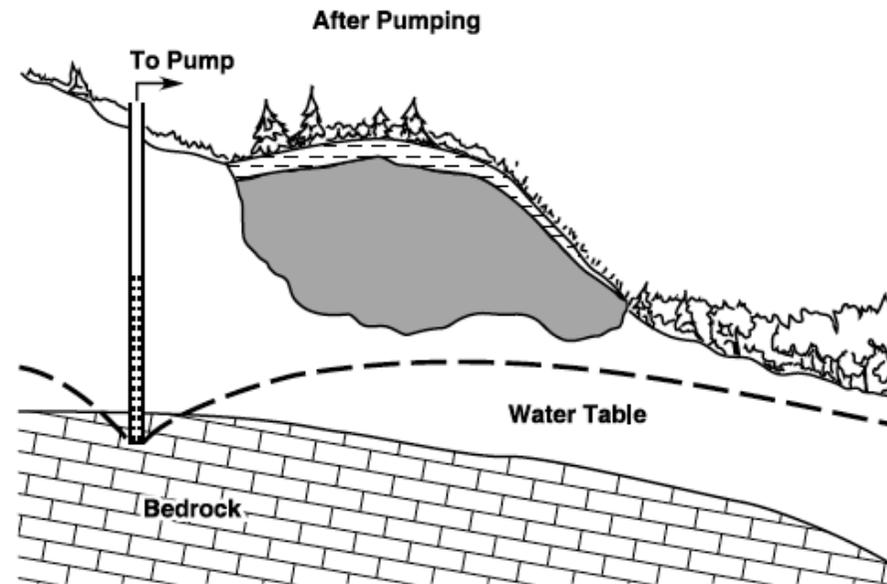
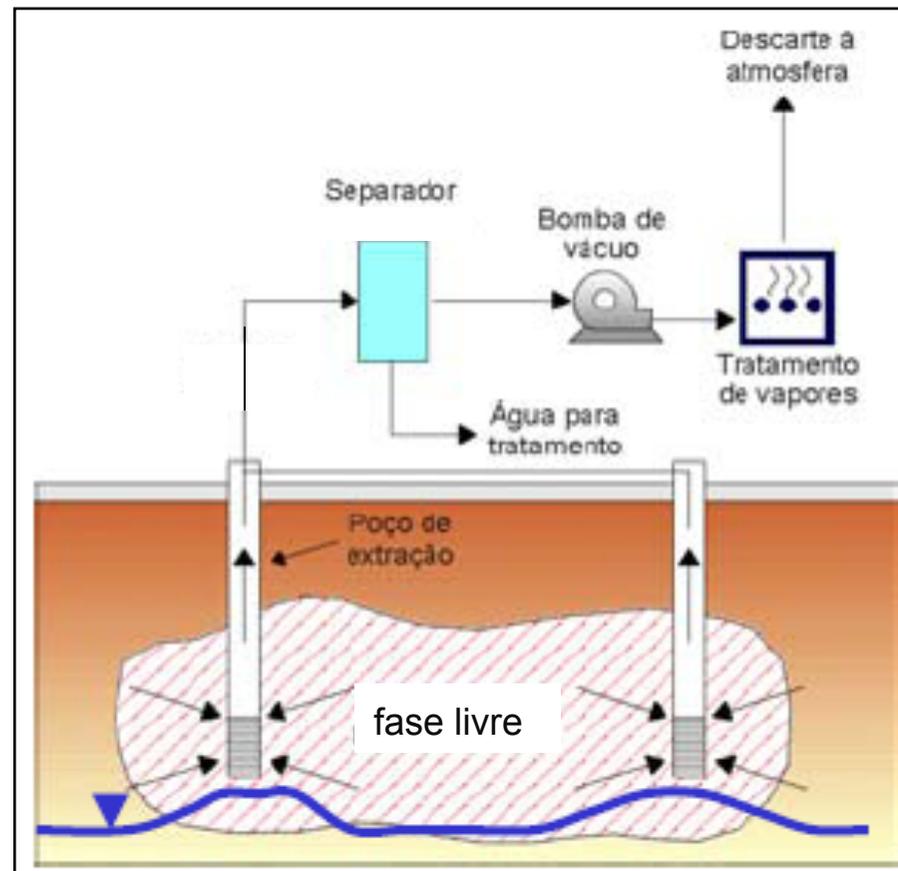


FIGURE 11.4 Lowering a water table to eliminate contact with disposal site (after pumping). (From U.S. Environmental Protection Agency.)

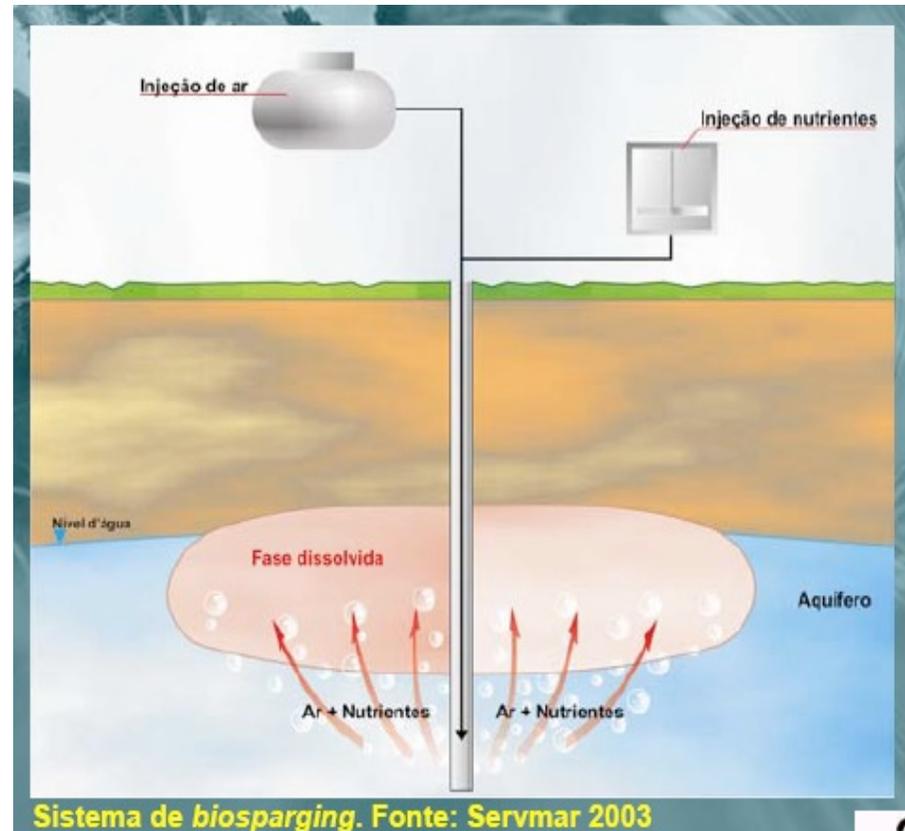
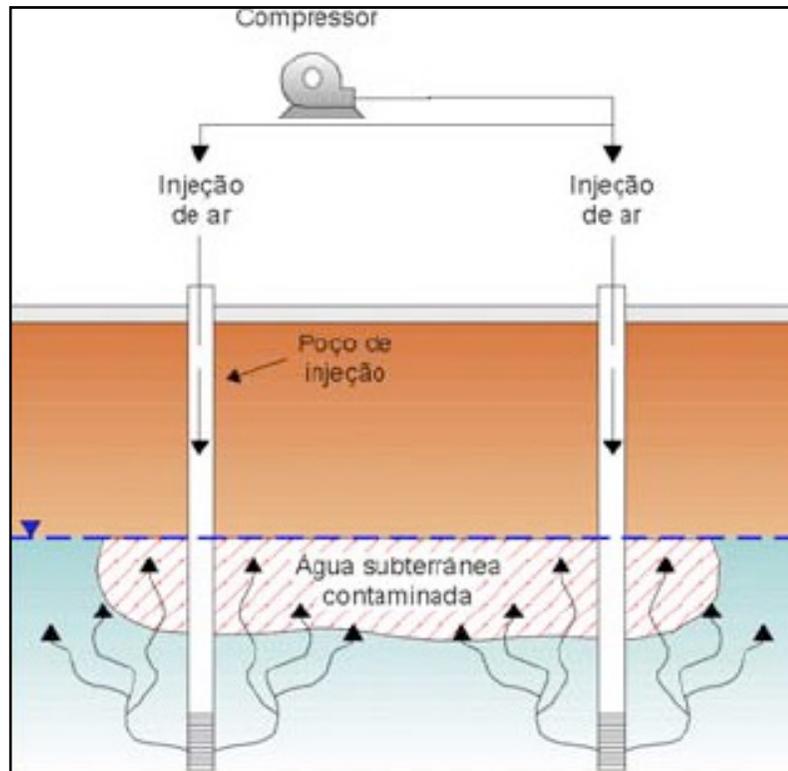


Extração

Bombeamento de fase livre



Air sparging



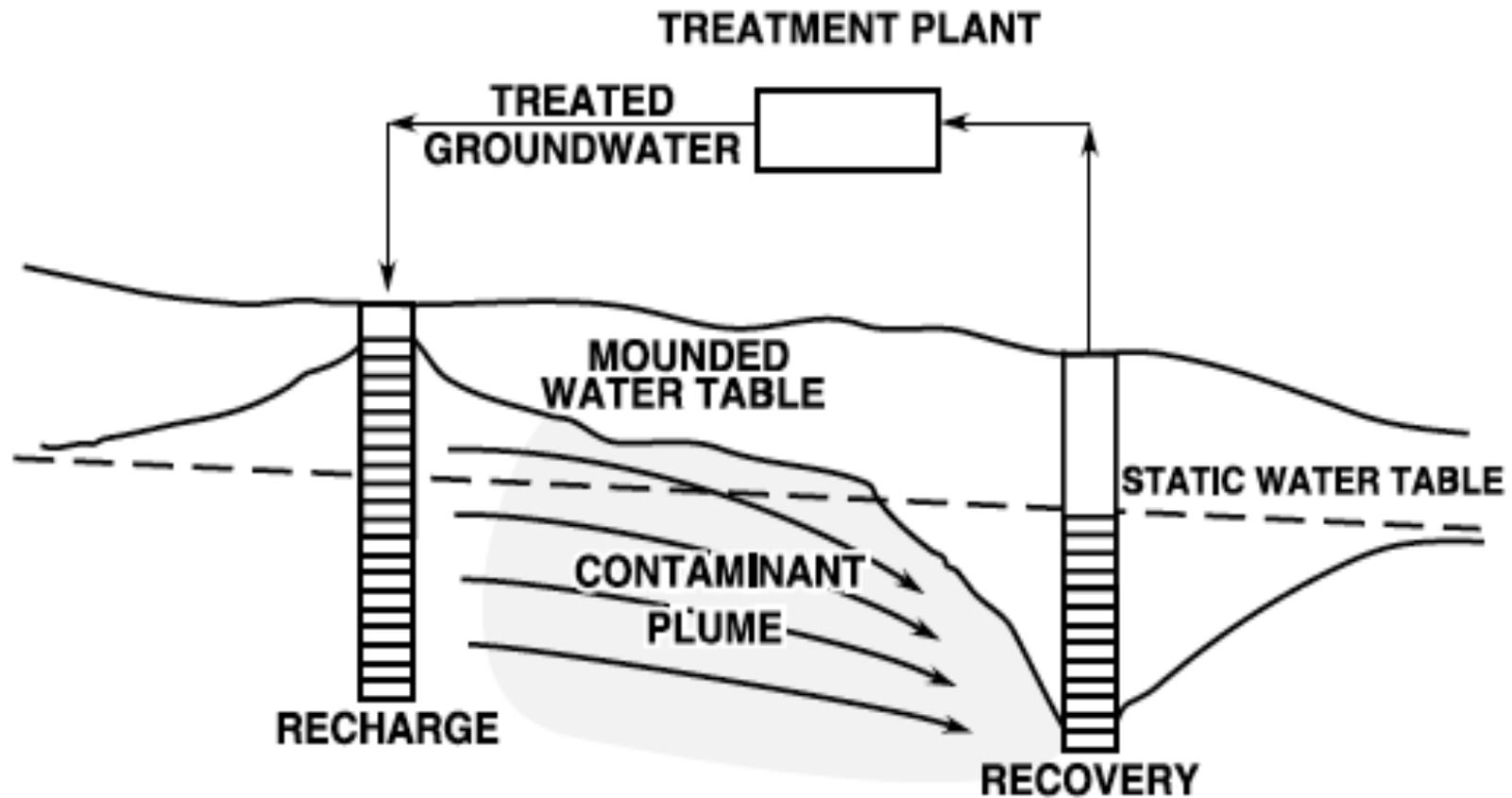
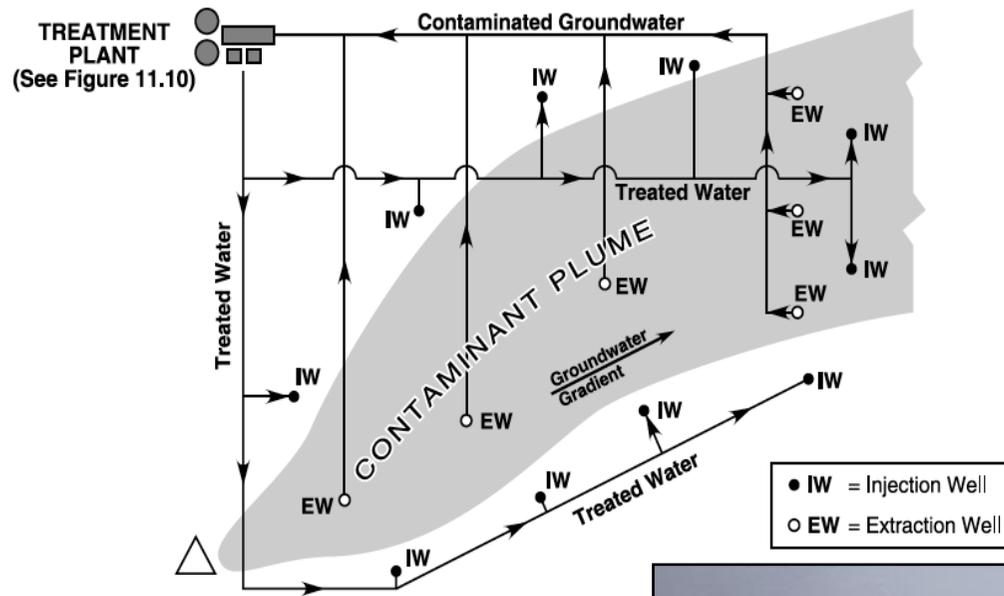


FIGURE 11.7 Reinjection of treated groundwater to contain a contaminant plume.





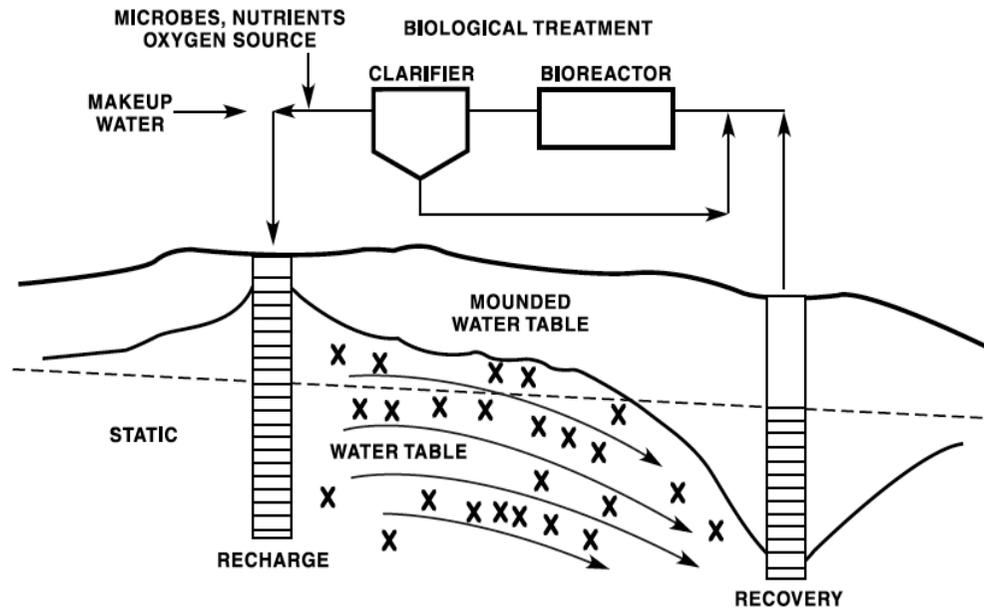
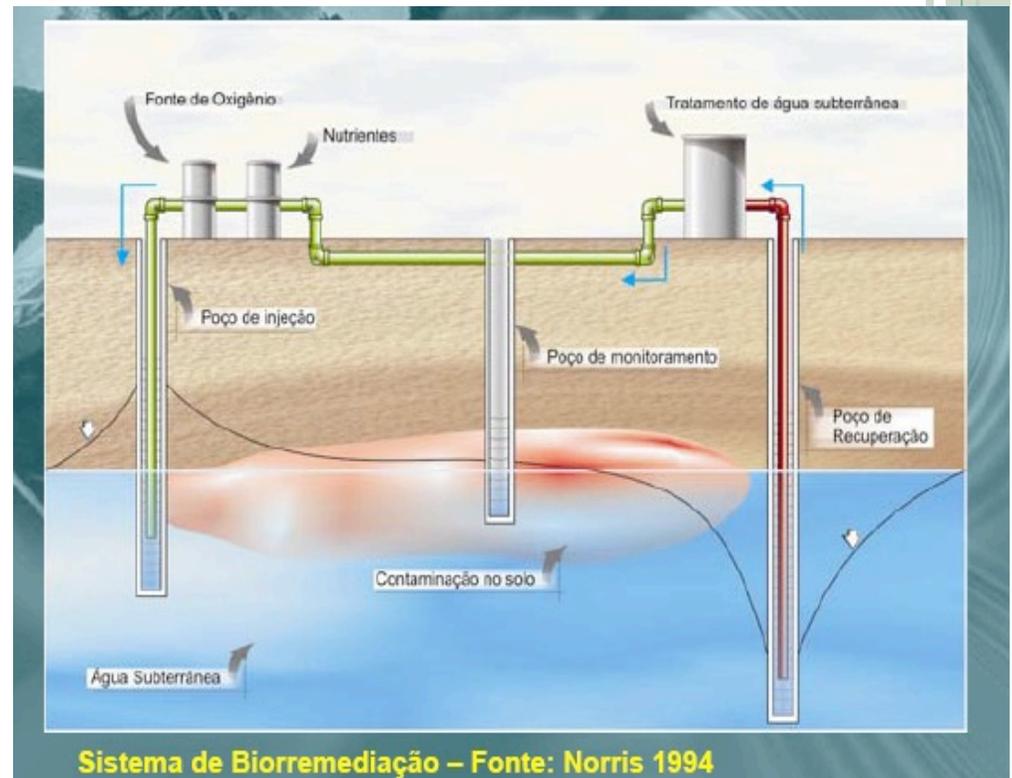
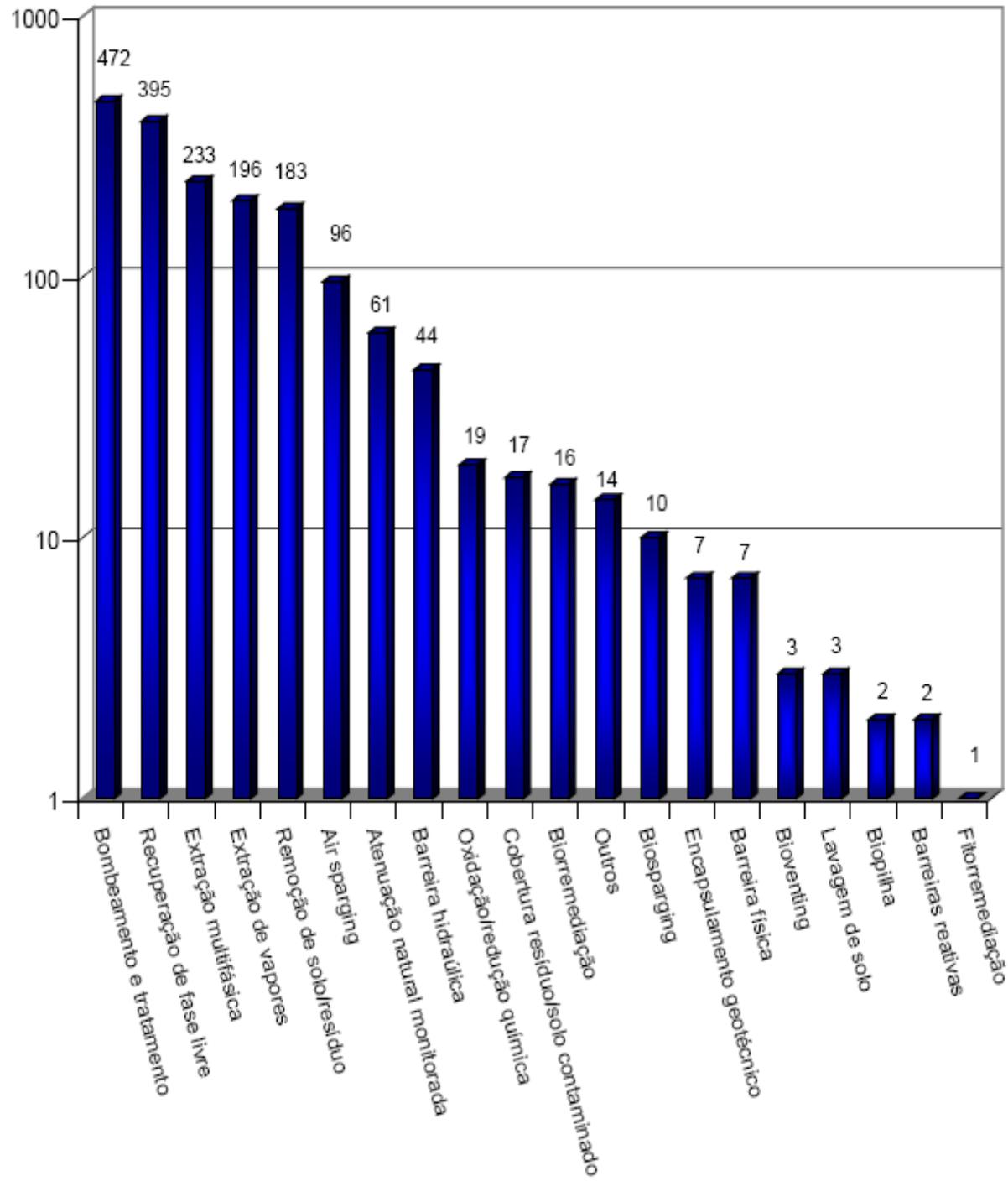
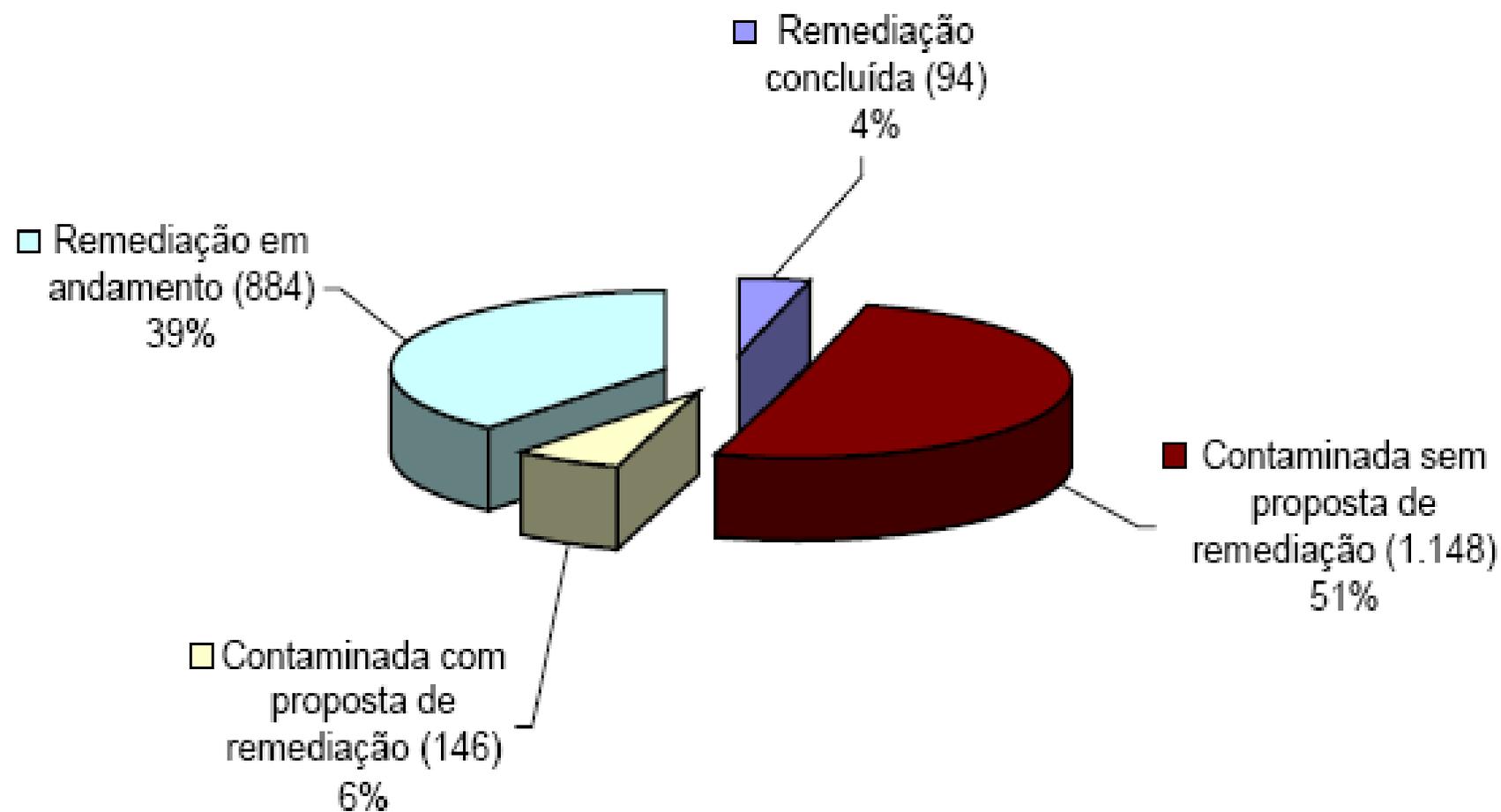


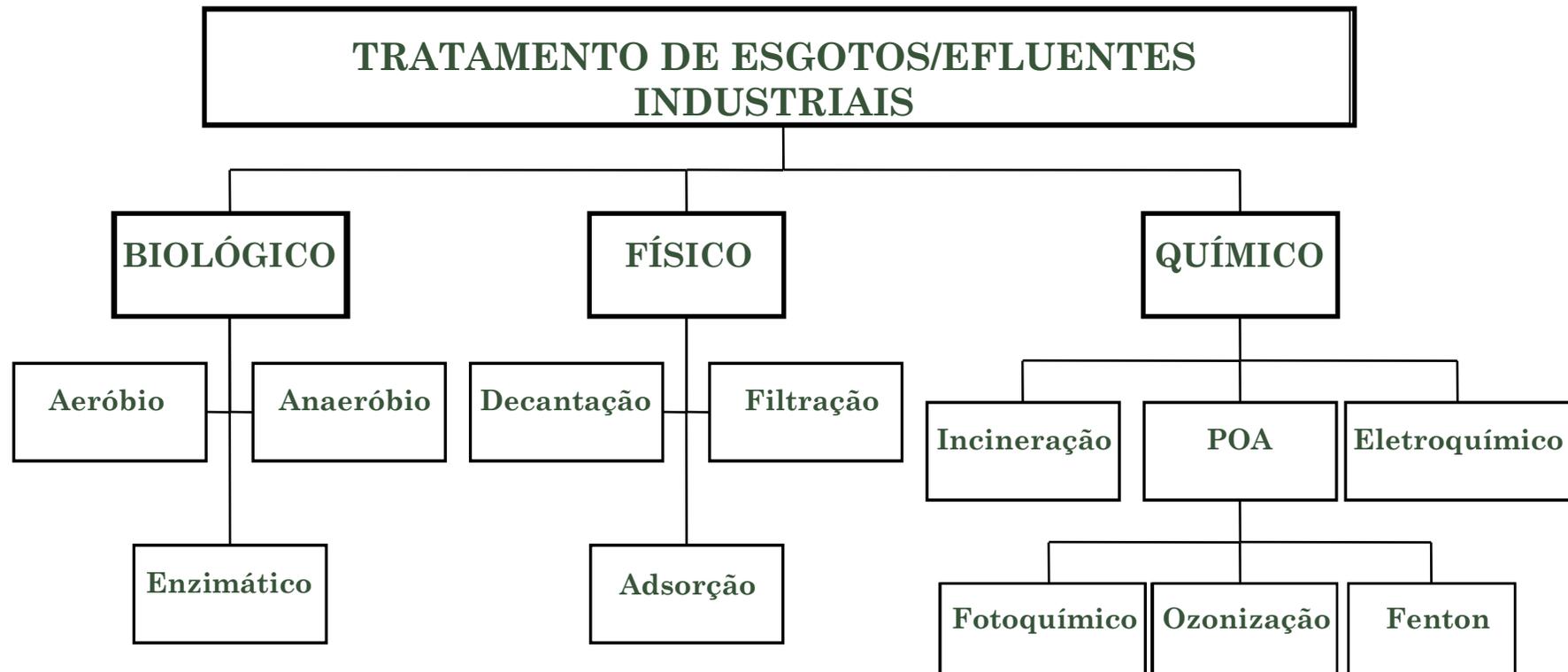
FIGURE 11.12 *In situ* bioreclamation using recharge wells or trenches. (Adapted from Al W. Bourquin, *Bioremediation of hazardous waste*, *Hazardous Materials Control*, 2(5), Sept./Oct. 1989.)







PROCESSOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE ESGOTOS/EFLUENTES



Processos Físicos

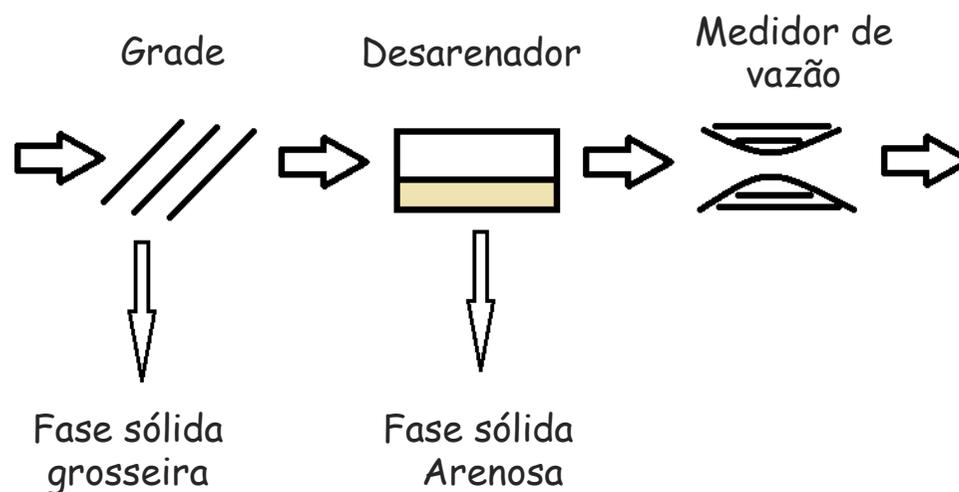
- **separação de fases**
(decantação, sedimentação, filtração, centrifugação)
- **transição de fases**
(destilação, evaporação, cristalização)
- **transferência de fases**
(extração por solventes, adsorção)
- **separação molecular**
(ultrafiltração, osmose reversa)



TRATAMENTO PRELIMINAR

Se destina à remoção de: **Sólidos grosseiros e Areia**

- Mecanismos de ordem física:



Retenção nas grades por filtração grosseira

Retenção no desarenador por decantação

- Finalidades da remoção de sólidos grosseiros:

- Proteger as bombas e tubulações dos esgotos.
- Proteger as unidades de tratamento seguintes
- Proteger os corpos receptores do esgoto tratado.

- Finalidades da remoção de areia:

- Evitar abrasão dos equipamentos e tubos.
- Eliminar ou reduzir a possibilidade de entupimentos.
- Facilitar o transporte de líquido.

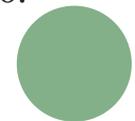


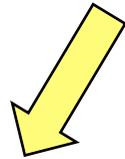
TABLE 7.3 Hazardous Waste Treatment, Recovery, and Disposal Processes

1. Physical treatment processes
 - a. Gas cleaning
 - i. Mechanical collection
 - ii. Electrostatic precipitation
 - iii. Fabric filter
 - iv. Wet scrubbing
 - v. Activated carbon adsorption
 - vi. Adsorption
 - b. Liquids-solids separation
 - i. Centrifugation
 - ii. Clarification
 - iii. Coagulation
 - iv. Filtration
 - v. Flocculation
 - vi. Flotation
 - vii. Foaming
 - viii. Sedimentation
 - ix. Thickening
 - c. Removal of specific component
 - i. Adsorption
 - ii. Crystallization
 - iii. Dialysis
 - iv. Distillation
 - v. Electrodialysis
 - vi. Evaporation
 - vii. Leaching
 - viii. Reverse osmosis
 - ix. Solvent extraction
 - x. Stripping



Processos Biológicos

Processos mais utilizados na indústria



Processos Aeróbios

(Matéria Orgânica \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)

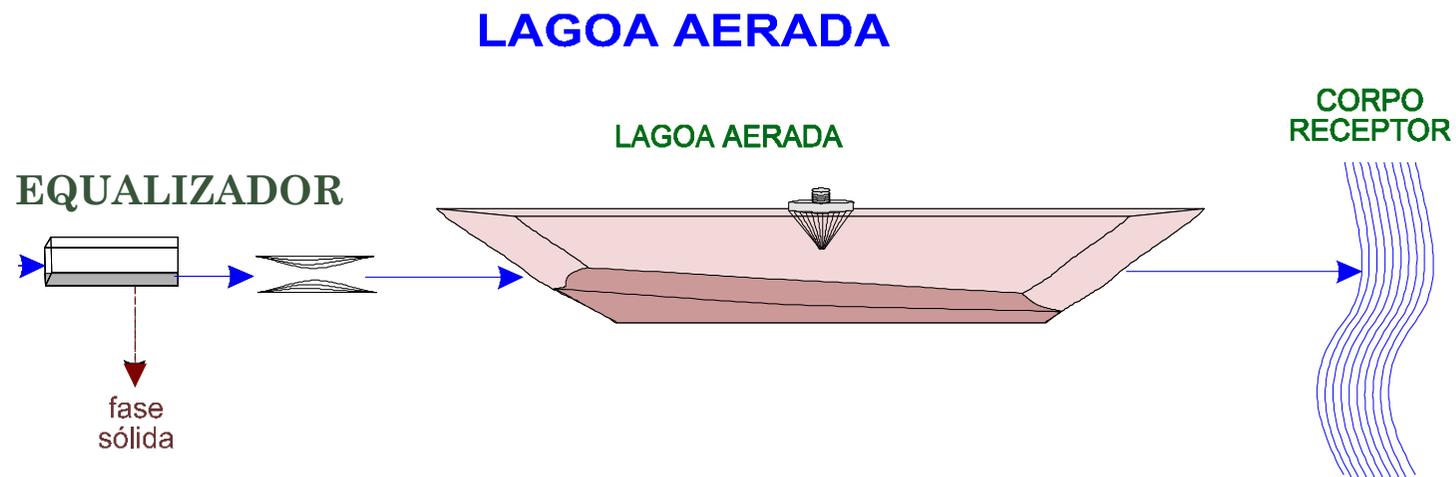
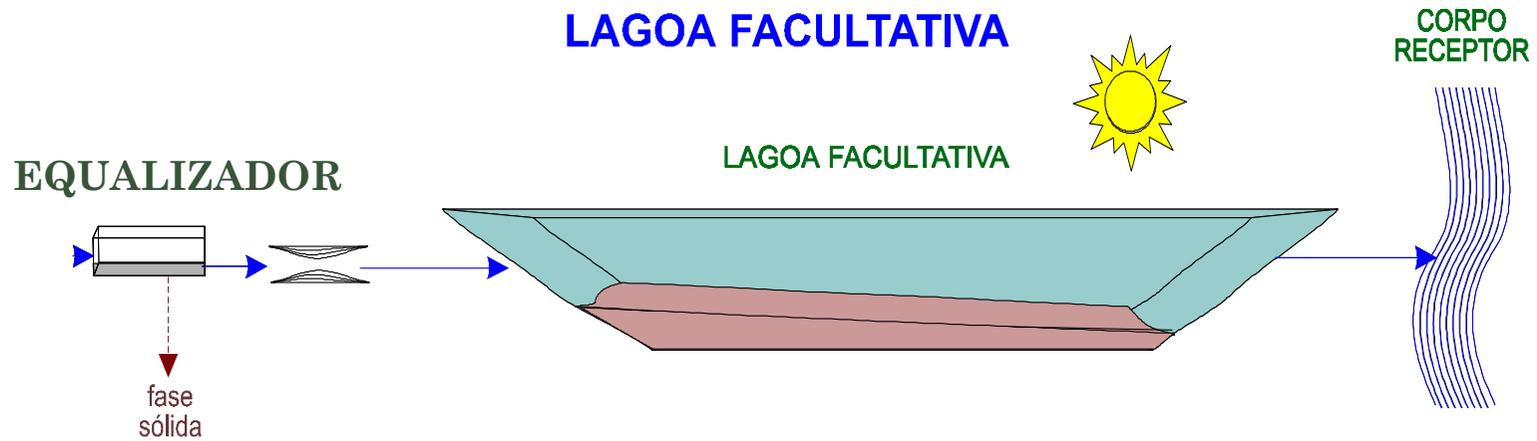


Processos Anaeróbios

(Matéria Orgânica \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$)

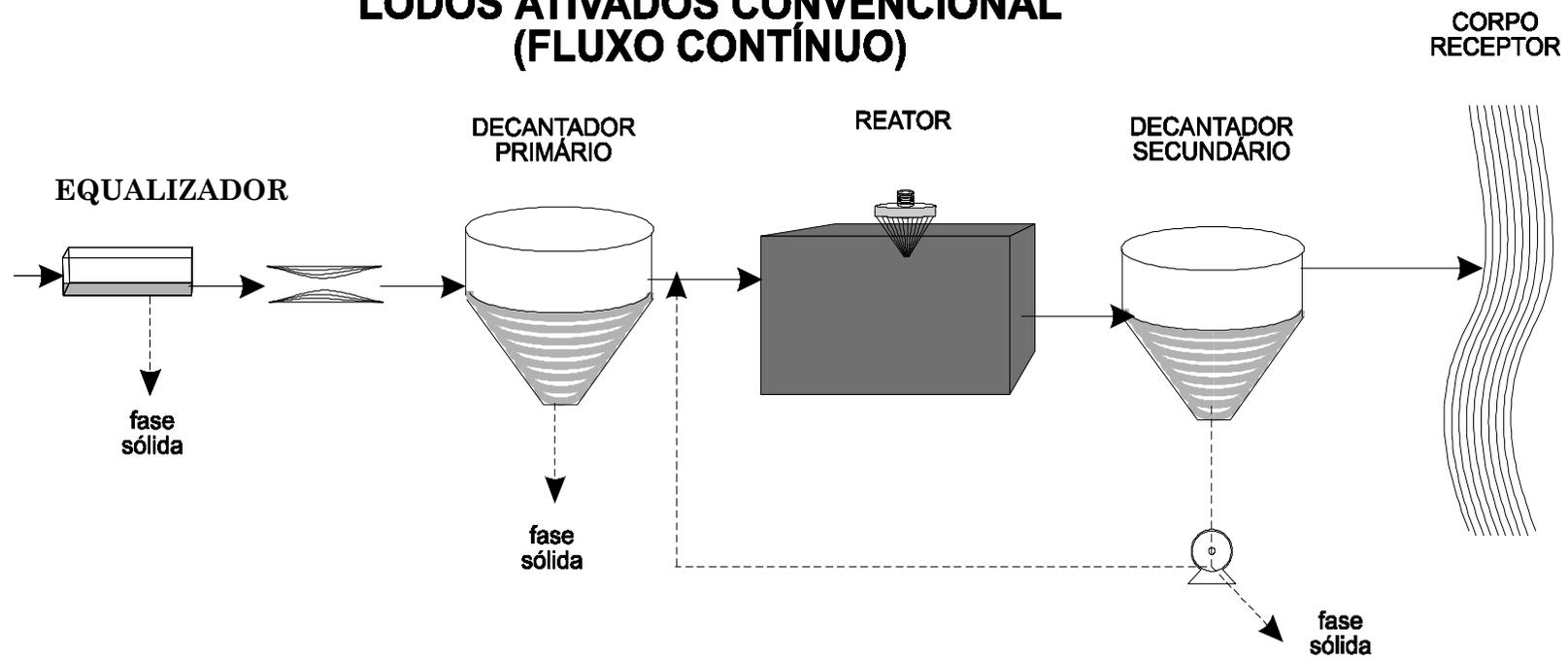


Tratamento Aeróbio



Tratamento Aeróbio

LODOS ATIVADOS CONVENCIONAL (FLUXO CONTÍNUO)



REATOR COM BIOFILME - FILTRO BIOLÓGICO

EQUALIZADOR

CAIXA DE AREIA

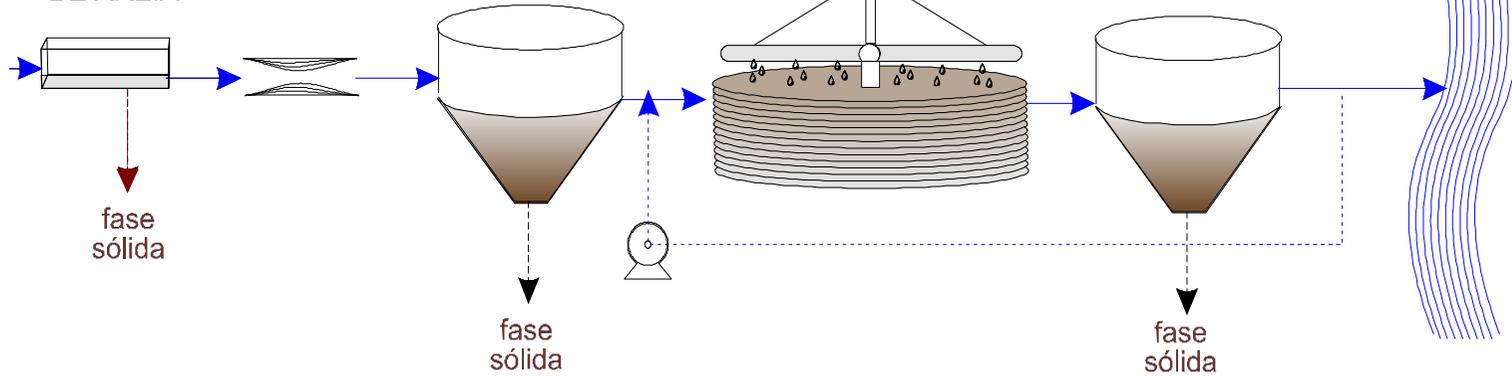
MEDIÇÃO DE VAZÃO

DECANTADOR PRIMÁRIO

FILTRO BIOLÓGICO

DECANTADOR SECUNDÁRIO

CORPO RECEPTOR



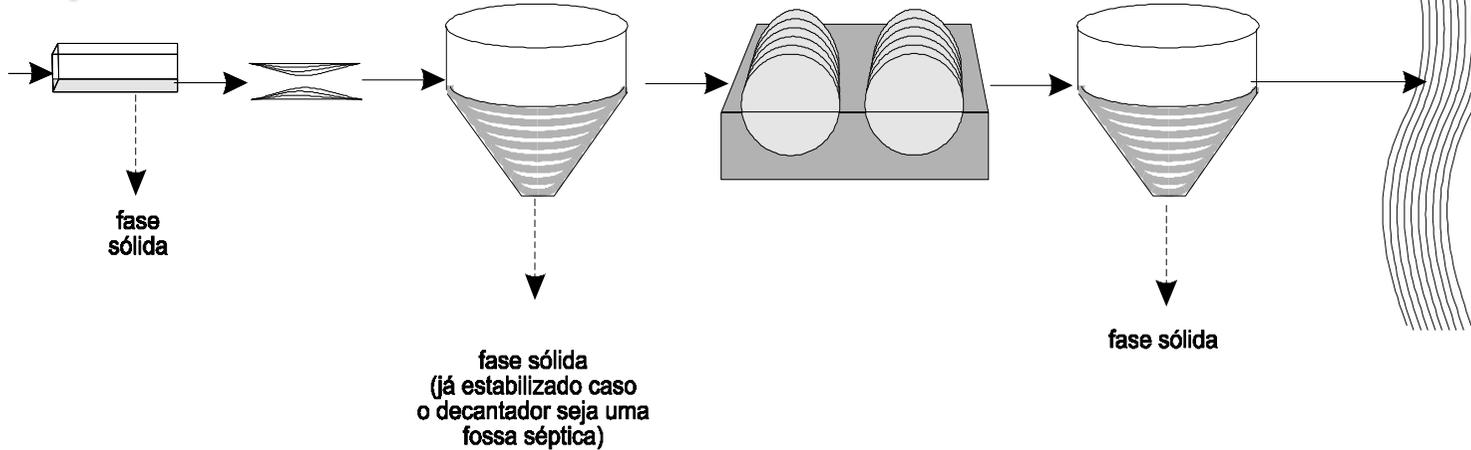
EQUALIZADOR

DECANTADOR PRIMÁRIO ou FOSSA SÉPTICA

BIODISCO

DECANTADOR SECUNDÁRIO

RECEPTOR



Tratamento Aeróbio

➤ **lagoas aeradas** Decomposição microbológica aeróbia
oxigênio fornecido mecanicamente



- .baixo custo
- .fácil operação
- .remoção de DBO

- .adição de nutrientes
- .depende do ambiente
(perda de material volátil)
- .não elimina toxicidade
- .geração de lodo

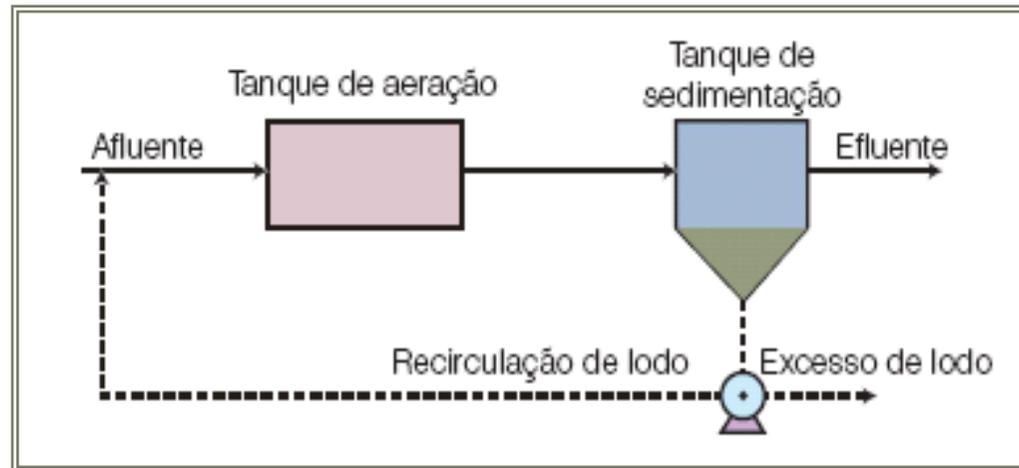


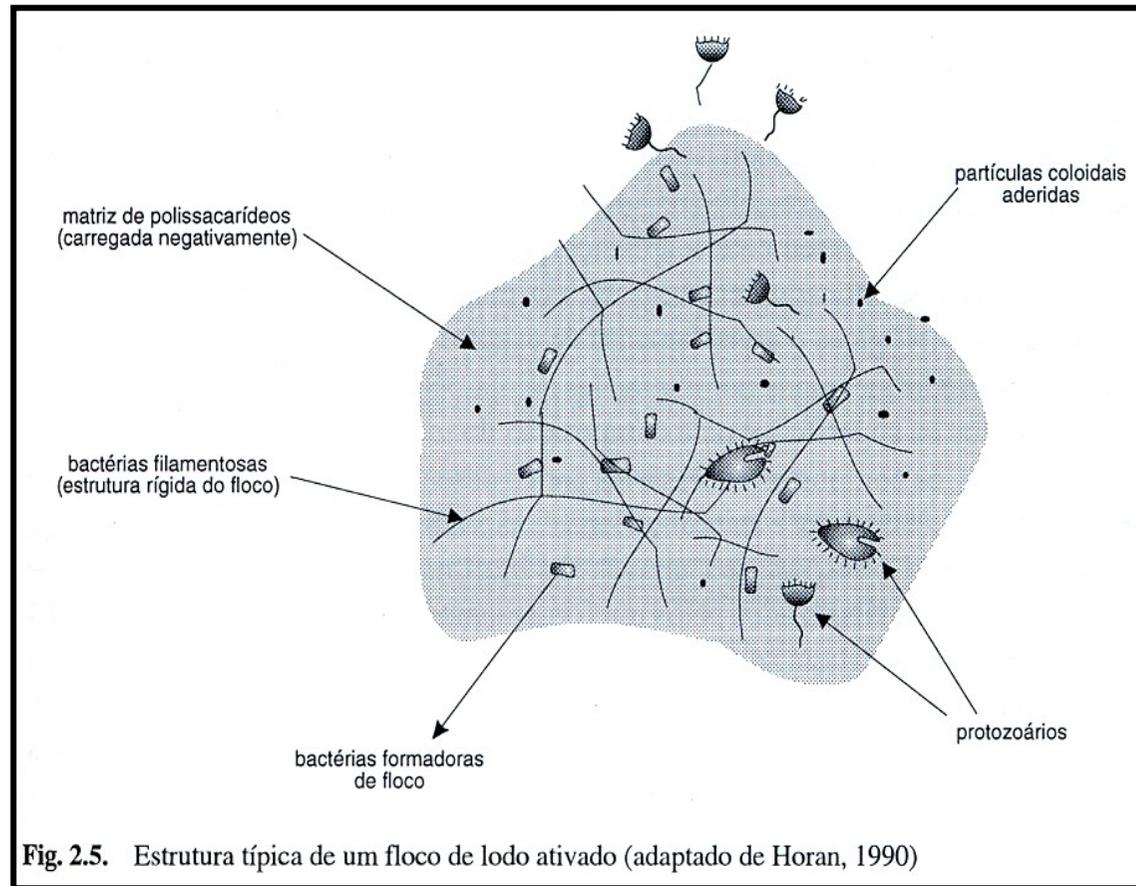


Tratamento Aeróbico

➤ Lodos Ativados

tanque de aeração e decantador secundário dotado de sistema de recirculação





estrutura heterogênea:

- .bactérias;**
- .protozoários;**
- .fungos;**
- .metazoários (nematóides);**
- .larvas de insetos;**
- .MO adsorvida**

condições:
aeróbias
anóxidas
anaeróbias

bactérias filamentosas → função estrutural (aderência a camada gelatinosa)

protozoários → aderem e colonizam (também produzem muco pegajoso)

tamanho → sedimentação → separação

predominância de filamentosos → floco pequeno; volume excessivo; má decantabilidade



Lodo Ativado

Vantagens

- .tempo de tratamento menor
- .versatilidade (grande quantidade espécies microbiológicas no lodo (+ 300))
- .opera com pouco substrato auxiliar

Desvantagens

- .produz excesso de biomassa
- .alto custo de implementação
- .lodo adsorve muito substrato (não há degradação)
- .elevado consumo de energia































ETE BARUERI



Vazão atual: 9,7 mil L/s (média 2010 (0,8 bilhão L/d))

<http://www.youtube.com/watch?v=OwTZCoRR0LI>

<http://www.youtube.com/watch?v=46CkZEKrfZg>

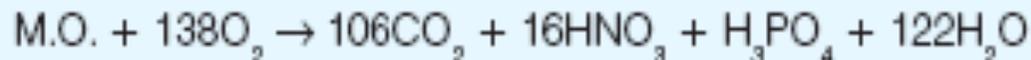
<http://www.youtube.com/watch?v=eD9Rp6SegCM>

<http://www.youtube.com/watch?v=ocqk8-4s8ig>

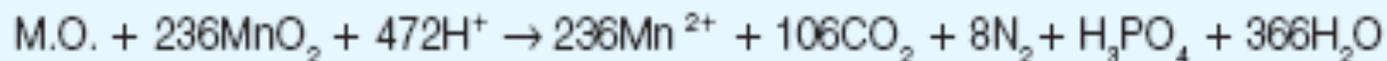


Tratamento Anaeróbico

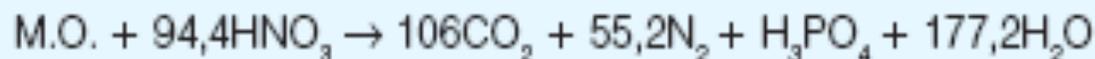
➤ O_2 ausente → formas de C, S e N participam como aceptores de elétrons



$$\Delta G^\circ = - 3.190 \text{ kJ/mol}$$



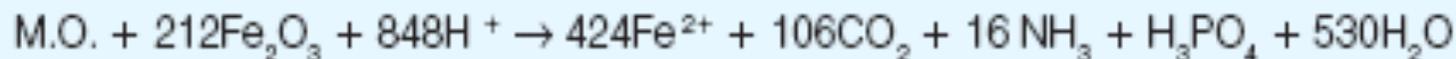
$$\Delta G^\circ = - 3.090; - 3.050; - 2.920 \text{ kJ/mol (dependendo da forma alotrópica do } MnO_2)$$



$$\Delta G^\circ = - 3.030 \text{ kJ/mol}$$



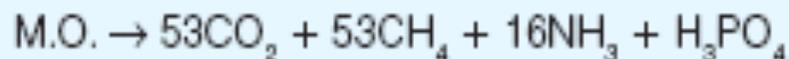
$$\Delta G^\circ = - 2.750 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = - 1.410 \text{ kJ/mol}$$

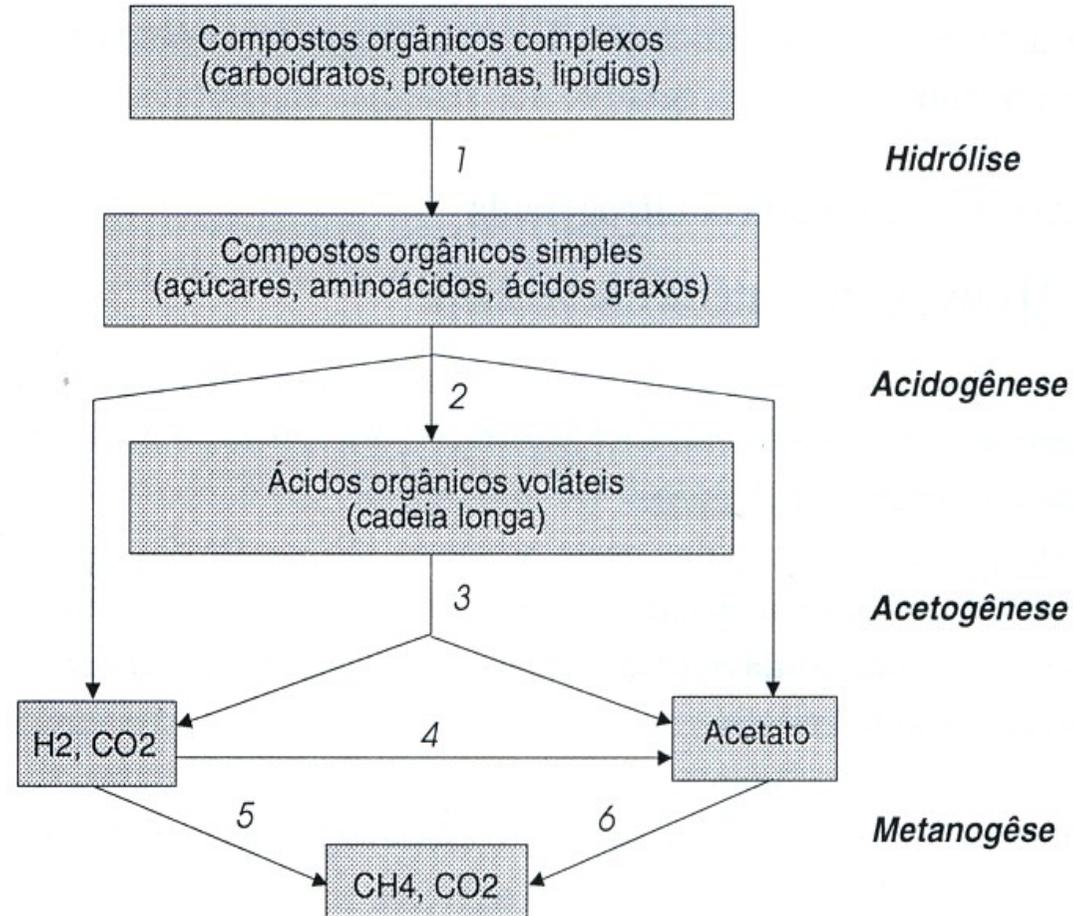


$$\Delta G^\circ = - 380 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = - 350 \text{ kJ/mol}$$

SEQUÊNCIAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS ENVOLVIDOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA



1, 2: bactérias hidrolíticas fermentativas
3: bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio
4: bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio
5: bactérias metanogênicas utilizadoras de hidrogênio
6: bactérias metanogênicas acetoclásticas



➤ **Vantagens:** {
.é adequado tratar efluentes industriais com alta carga orgânica
.não requer aeração (O_2) - reduz a energia requerida
.produz pouco lodo
.mais rápido
.menor área
.geração de gases

➤ **Desvantagens:** {
.custo de implantação
.remoção de DBO inferior a 70%
.mais sensível a cargas de choque
.não remove N e P
.geração de gases

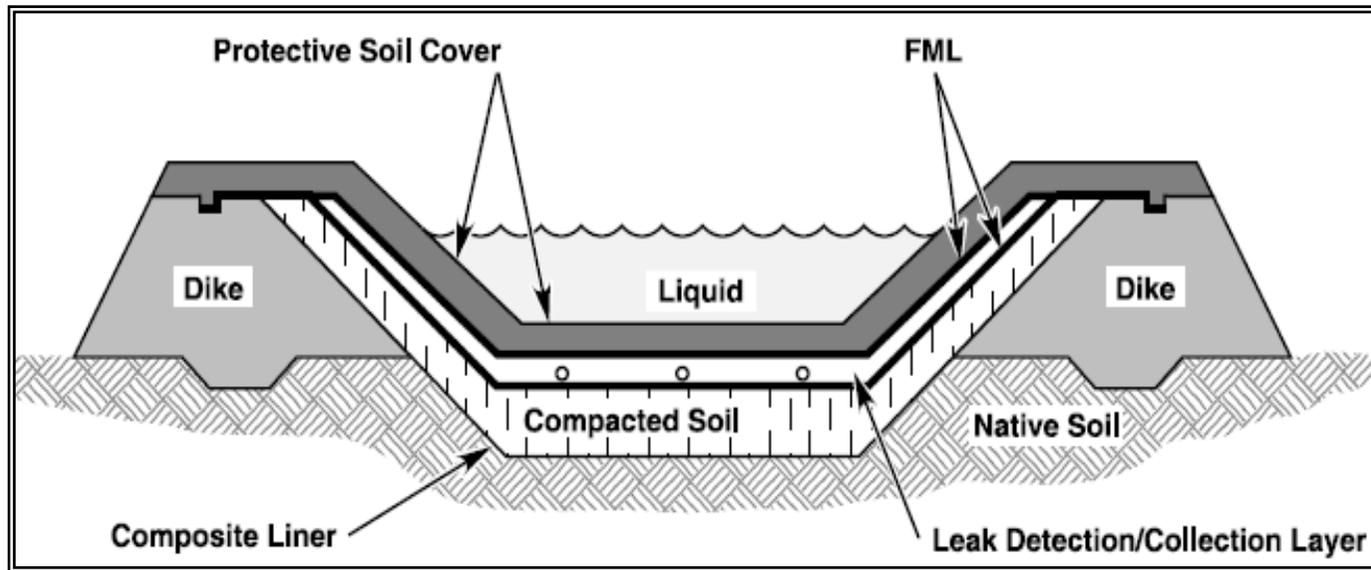


Panorama - Planta Industrial

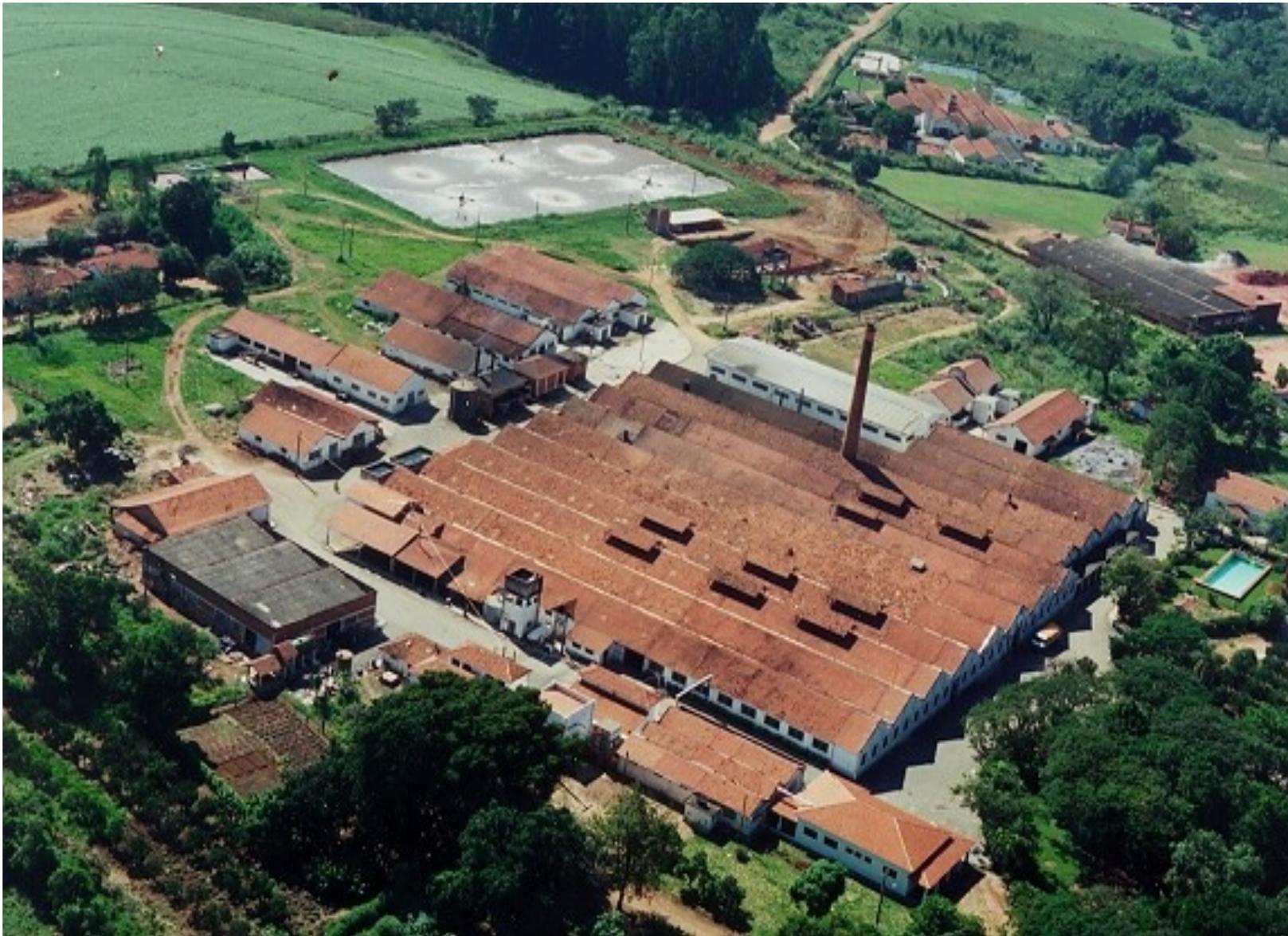


Panorama - Planta Industrial





NA PRÁTICA, NORMALMENTE ...



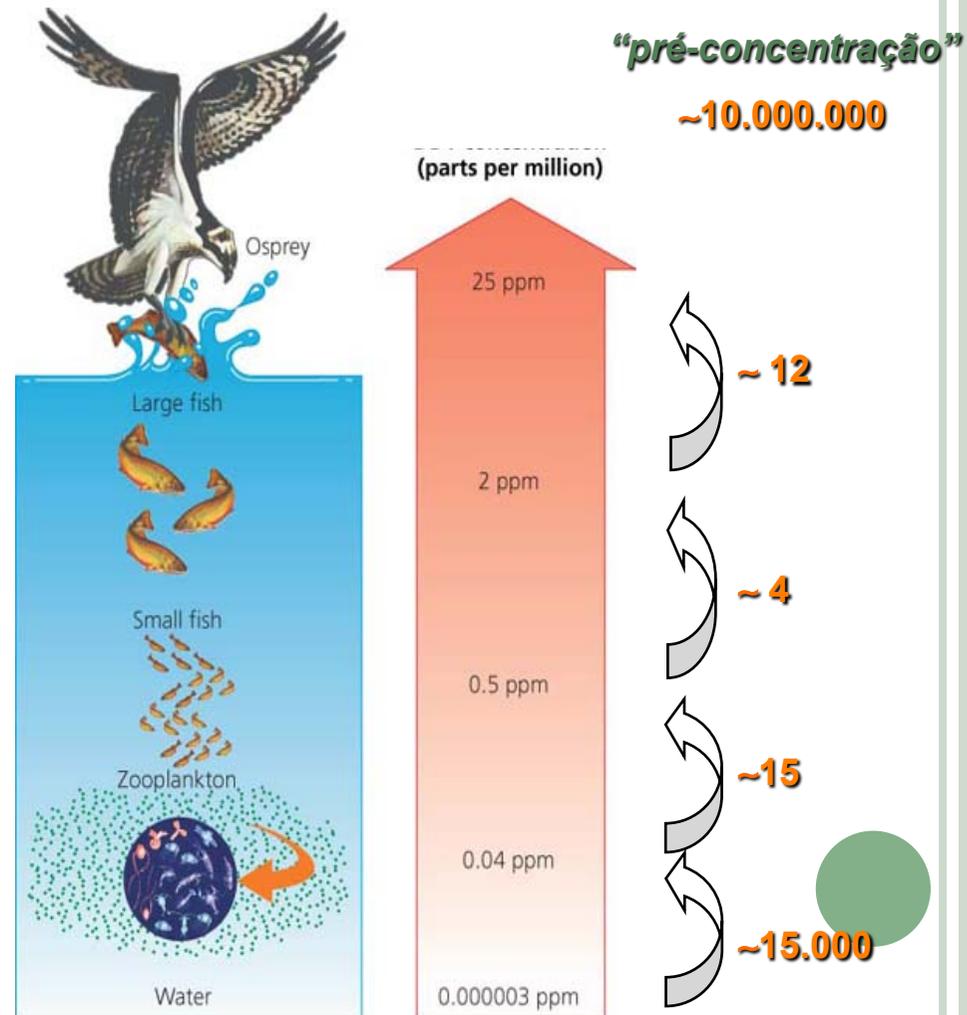
Limitações dos processos biológicos

- ✓ Necessidade de grande área territorial
- ✓ Dificuldade no controle da população dos microrganismos
- ✓ Longo tempo de residência
- ✓ Compostos recalcitrantes



Compostos Recalcitrantes

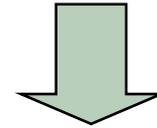
- ✓ Pesticidas (fungicidas, inseticidas, herbicidas, etc)
- ✓ Fármacos
- ✓ Organoclorados (DDT, HCB, PCB, etc)
- ✓ Organofosforados
- ✓ Carbamatos
- ✓ Triazinas





Compostos relativamente voláteis

Baleias: animais com longa expectativa de vida (até 90 anos)



Carga de COC de até 1g/Kg



Processos Químicos

Adsorção

Precipitação

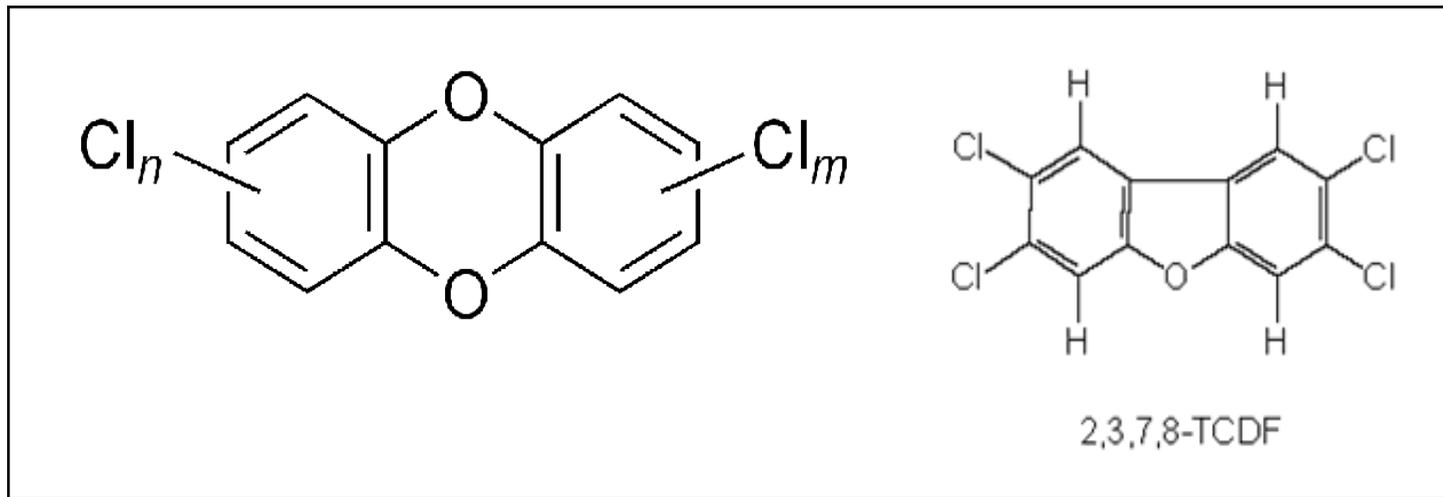
Troca iônica

Neutralização



Processos Químicos

✓ Incineração



Metais (halogênios)

US\$ 0,20 – 10,00 / Kg



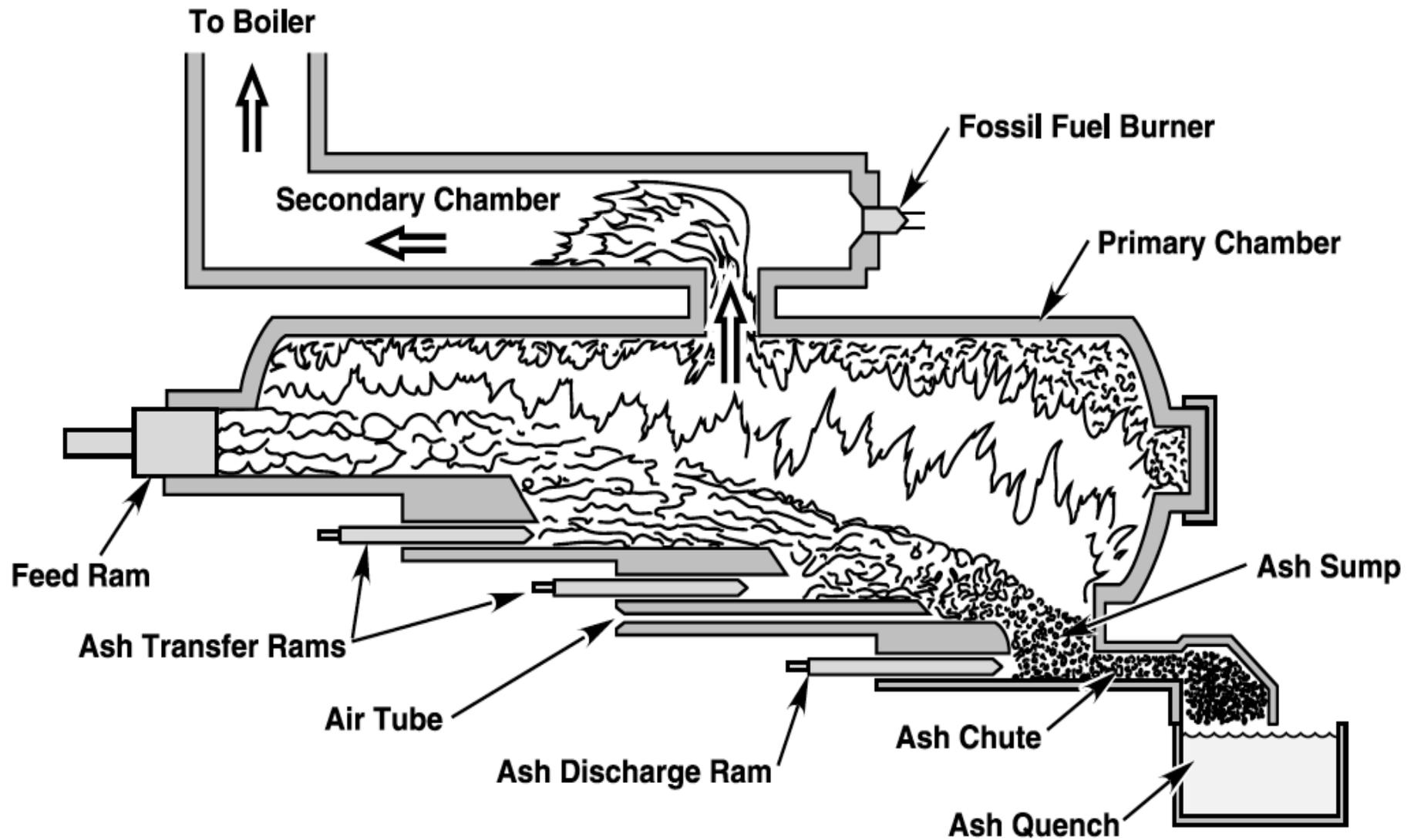


FIGURE 12.9 Cross-section of an incinerator for infectious waste.

Processos Químicos

Oxidation–Reduction Potentials of Chemical Reagents for Water and Wastewater Treatment

Reactions	Potential in Volts (E°) at 25°C
$F_2 + 2e = 2F^-$	2.87
$OH^\bullet + H^+ + e^- = H_2O$	2.33
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ (acid)	1.76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1.68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2O$	1.57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.49
$HOCl + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	1.49
$Cl_2 + 2e = 2 Cl^-$	1.36
$HOBr + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1.33
$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2 OH^-$	1.24
ClO_2 (gas) + e = ClO_2^-	1.15
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1.07
$HOI + H^+ + 2e = I^- + H_2O$	0.99
ClO_2 (aq.) + e = ClO_2^-	0.95
$ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0.9
$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e = 4H_2O$ (basic)	0.87
$ClO_2^- + 2H_2O + 4e = Cl^- + 4OH^-$	0.78
$OBr^- + H_2O + 2e = Br^- + 4OH^-$	0.70
$I_2 + 2e = 2 I^-$	0.54
$I_3 + 2e = 3 I^-$	0.53
$OI^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0.49
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0.40

✓ **Agentes fortemente oxidantes**

**(peróxido de hidrogênio,
dicromato, permanganato,
hipoclorito, etc.)**

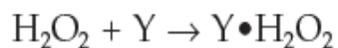


Peróxido de hidrogênio

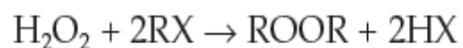
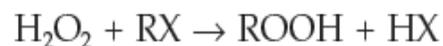
1) Decomposition



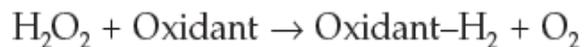
2) Molecular addition



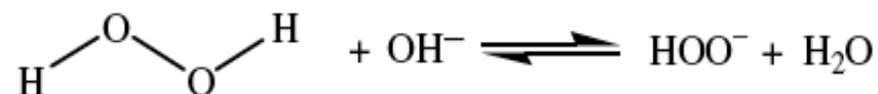
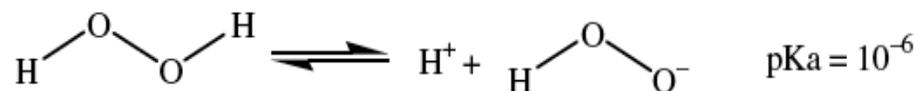
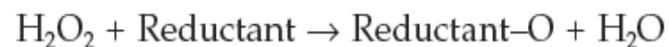
3) Substitution



4) H_2O_2 as a reducing agent

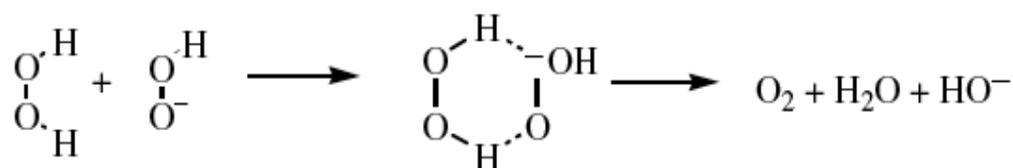


5) H_2O_2 as an oxidizing agent



Anion peróxido \rightarrow supernucleófilo
 Reatividade $\rightarrow 200 > \cdot\text{OH}$

Anion peróxido \rightarrow catalisa
 decomposição de H_2O_2



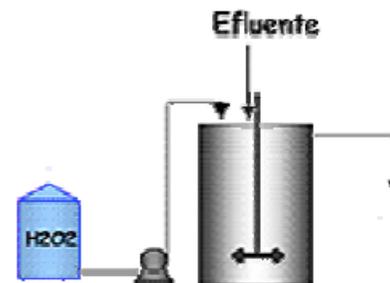
Minimizar \rightarrow decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
 libera calor e O_2



Miscibilidade total em água

Estocagem e dosagem

Fabricado em grande escala

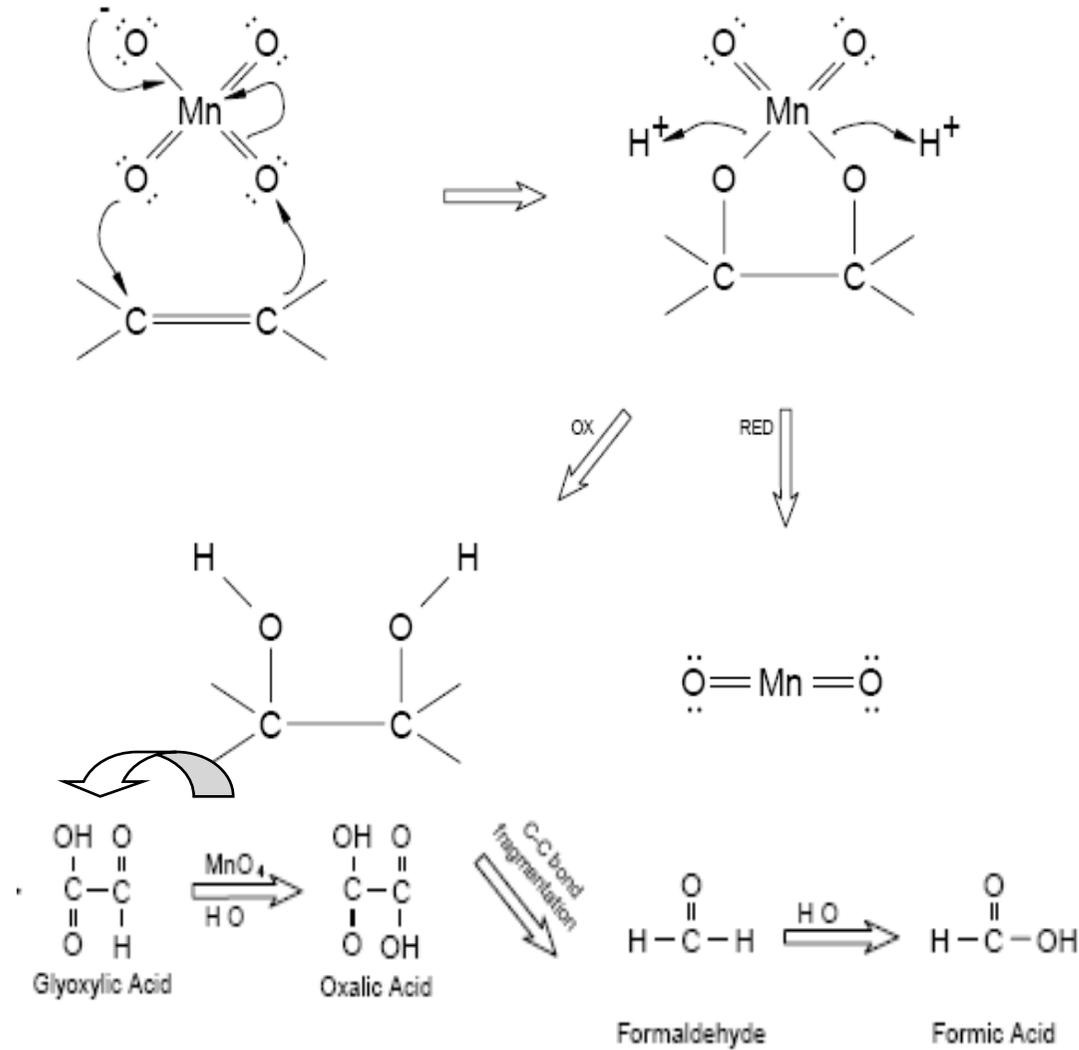


Aplicação	Reação
Remoção de Ferro (Oxidação / Precipitação):	$Fe^{2+} + \frac{1}{2} H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 (s)$
Remoção de Manganês (Oxidação / Precipitação):	$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow MnO_2 (s) + 2 H_2O$
Remoção de Arsênio (Oxidação / Precipitação):	$AsO_2^- + H_2O_2 \rightarrow 2 H^+ + AsO_4^{3-}$ $2 Fe^{2+} + H_2O_2 + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 H_2O$ $Fe^{3+} + AsO_4^{3-} \rightarrow FeAsO_4 (s)$ $Ca^{2+} + AsO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2 (s)$
Remoção de Selênio (Oxidação / Precipitação):	$Ca^{2+} + SeO_3^{2-} + H_2O_2 = CaSeO_4 (s) + H_2O$
Remoção de Matéria Orgânica Natural ou Sintética (Oxidação Simples e/ou Avançada):	$C_xH_yO_z + w (H_2O_2 \text{ ou } HO\cdot) \rightarrow a CO_2 + b H_2O$
Oxidação de Sulfetos e H ₂ S	$H_2S + 4 H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 4 H_2O + 2H^+$ $HS^- + 4 H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 4 H_2O + H^+$ $S^{2-} + 4 H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 4 H_2O$
Oxidação de Sulfito:	$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$
Oxidação de Hipoclorito:	$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2$
Oxidação de Nitrito:	$NO_2^- + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O$
Redução de Bromato:	$BrO_3^- + 3 H_2O_2 \rightarrow Br^- + 3 H_2O + 3 O_2$

desinfecção



Permanganato



Suthersan, S.S.; "Natural and Enhanced Remediation Systems", CRC Press (2001)



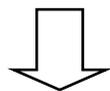
Processos Químicos

- custo
- organoclorados (THM)
- metais pesados
- “lodo”

- Reações “estequiométricas”



Processos Oxidativos Avançados (POA)



geração de espécies radicalares ($\cdot\text{OH}$)

- $\cdot\text{OH}$ forte agente oxidante ($E^0 = 2,3\text{V}$)

altamente reativo

constante de segunda ordem altas (próximas ao limite

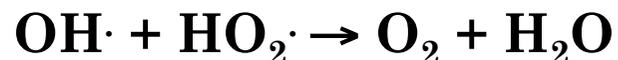
controlado por difusão $10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)

$$K_{d.\text{OH}} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (pontes de hidrogênio – mecanismo de Grotthus)}$$

- reagente não seletivo

características eletrofílicas

- tempo de meia vida curto (ns - μs)



Processos Oxidativos “Avançados”

1886 – Desinfecção com O_3

1894 – Fenton: oxidação de ácido málico com Fe^{2+}/H_2O_2

1972 – Fujishima e Honda: $TiO_2/UV \rightarrow H_2O : O_2$ e H_2

1973 – “Tecnologias de Oxidação Avançadas” : UV/O_3

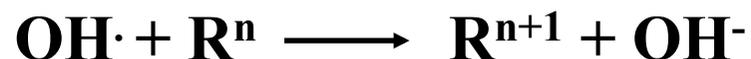
1976 – Fotocatálise heterogênea em meio aquoso

1998 – Handbook of Advanced Oxidation Process - USEPA

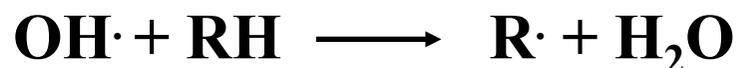


·OH → pode oxidar MO por três reações:

✓ **transferência de elétrons**



✓ **abstração de hidrogênio**



✓ **adição eletrofílica**

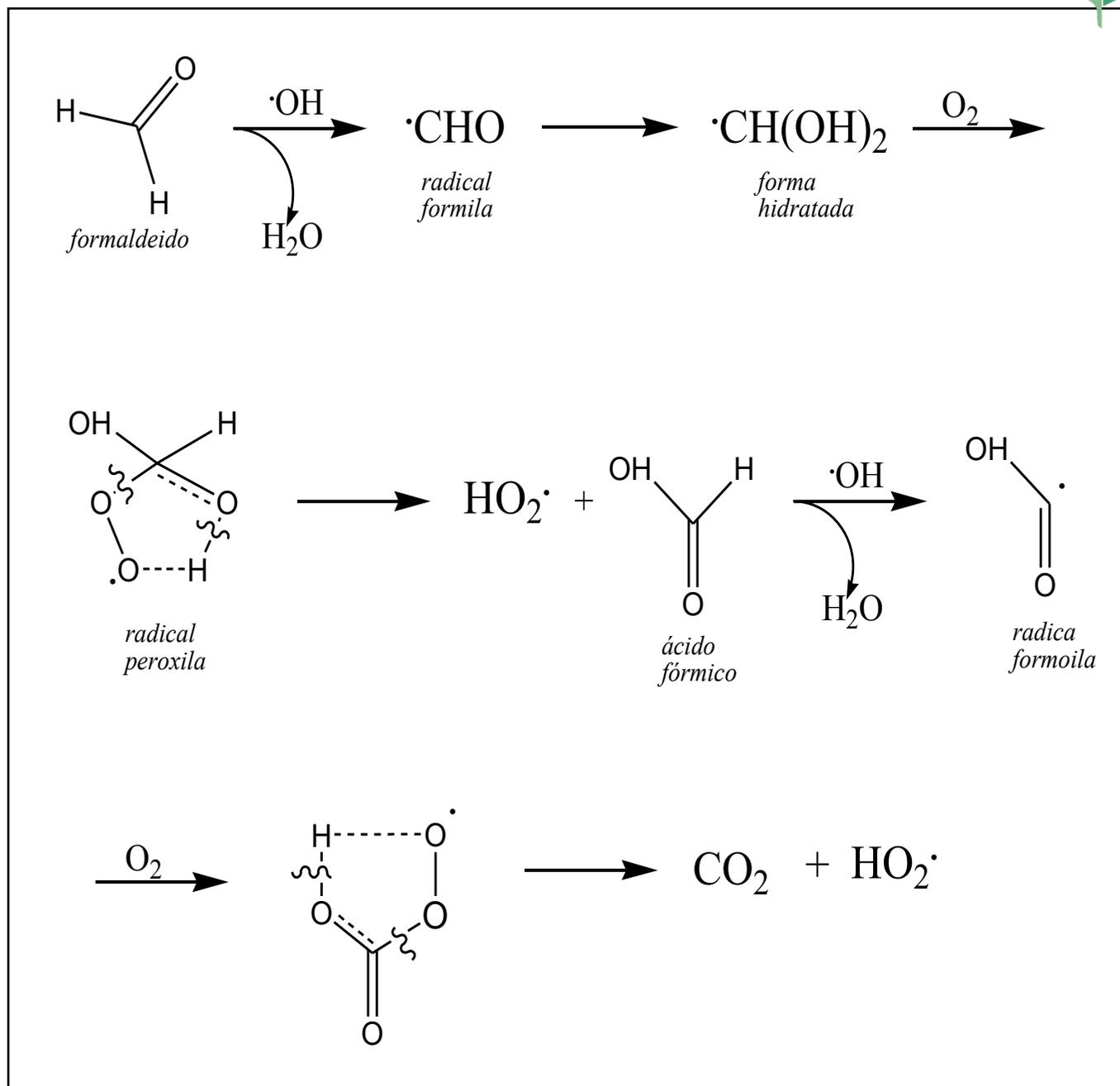


➤ **transferência eletrônica não é favorecida**
(alta energia de reorganização do solvente durante etapa de solvatação)

➤ **compostos insaturados e aromáticos reagem mais rápido (via adição eletrofílica) que compostos saturados (abstração de hidrogênio)**



abstração de hidrogênio



Mecanismo de reação

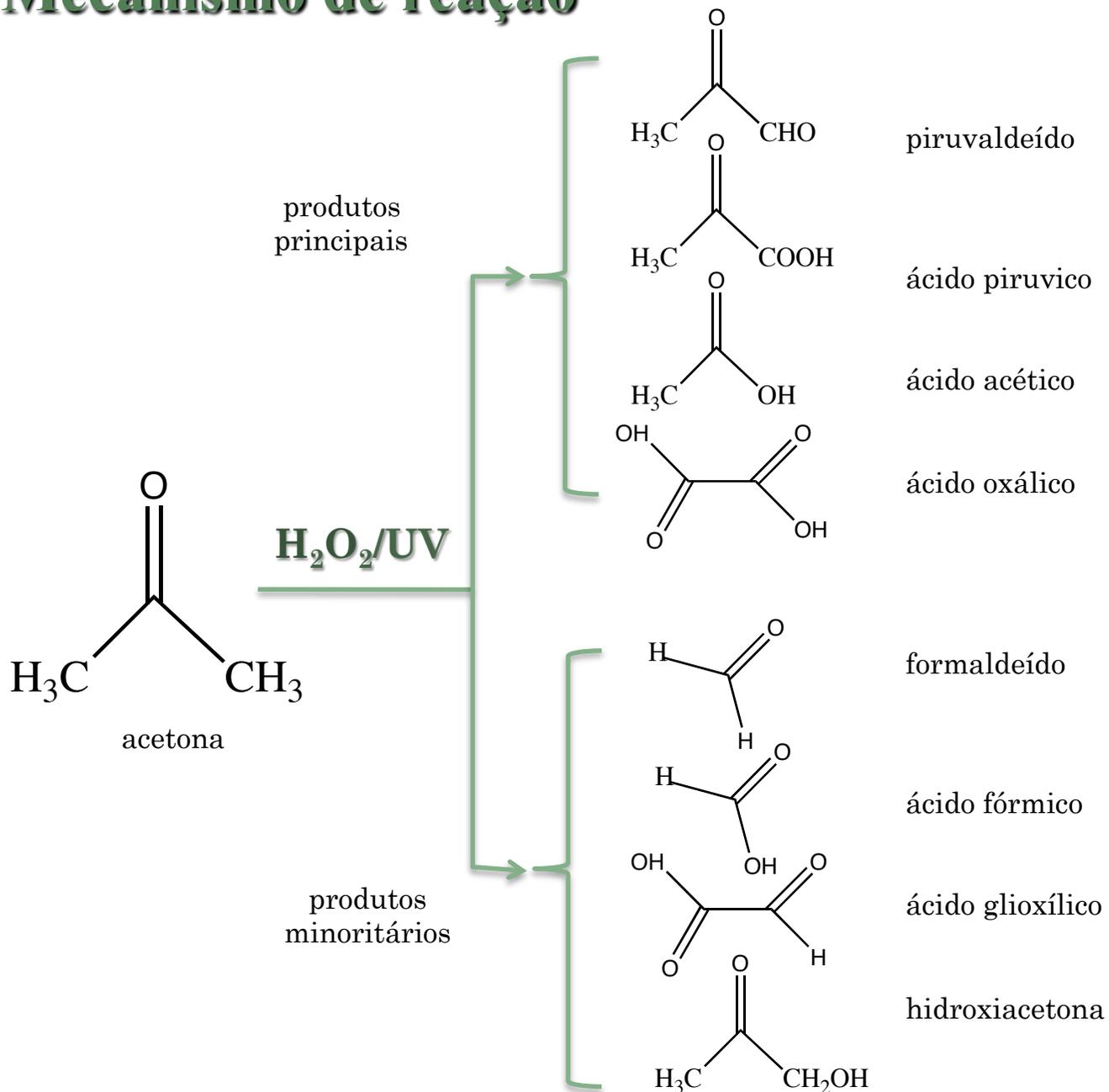


TABLE 7.2

Elementary Reactions in UV/H₂O₂ System

No.	Reactions	Rate Constant (M ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
		k_1 is the measure for specific system (s). or $r_{UV,H_2O_2} = -r_{HOA}/2 = \phi_{H_2O_2} I_0 f_{H_2O_2} (1 - e^{-A})$ $A = 2.303b(\epsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + \epsilon_{R1} C_{R1} + \epsilon_{R2} C_{R2} + \epsilon_s C_s + \epsilon_{HO_2^-} C_{HO_2^-})$. $f_{H_2O_2} = 2.303b(\epsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + \epsilon_{HO_2^-} C_{HO_2^-})/A$. $\epsilon_{H_2O_2} = 17.9 - 19.6 M^{-1} cm^{-1}$, $\epsilon_{HO_2^-} = 228 M^{-1} cm^{-1}$. $\phi_{H_2O_2} = \phi_{HO_2^-} = 0.5$.	
1	H ₂ O ₂ / HO ₂ ⁻ + hν → 2HO [•]		a
2	H ₂ O ₂ + HO [•] → H ₂ O + HO ₂ ⁻	$k_2 = 2.7 \times 10^7$	Buxton et al. (1988)
3	HO [•] + HO ₂ ⁻ → HO ₂ [•] + OH ⁻	$k_3 = 5 \times 10^9$	Christensen et al. (1982)
4	H ₂ O ₂ + HO ₂ ⁻ → HO [•] + H ₂ O + O ₂	$k_4 = 3.0$	Koppenol et al. (1978)
5	H ₂ O ₂ + O ₂ ^{•-} → HO [•] + O ₂ + OH ⁻	$k_5 = 0.13$	Weinslein et al. (1979)
6	HO [•] + CO ₃ ²⁻ → CO ₃ ^{•-} + OH ⁻	$k_6 = 3.9 \times 10^8$	Buxton et al. (1988)
7	HO [•] + HCO ₃ ⁻ → CO ₃ ^{•-} + H ₂ O	$k_7 = 8.5 \times 10^6$	Buxton et al. (1988)
8	HO [•] + HPO ₄ ²⁻ → HPO ₄ ^{•-} + OH ⁻	$k_8 = 1.5 \times 10^5$	Maruthamuthu et al. (1978)
9	HO [•] + H ₂ PO ₄ ⁻ → HPO ₄ ^{•-} + H ₂ O	$k_9 = 2.0 \times 10^4$	Maruthamuthu et al. (1978)
10	H ₂ O ₂ + CO ₃ ^{•-} → HCO ₃ ⁻ + HO ₂ [•]	$k_{10} = 4.3 \times 10^5$	Draganic et al. (1991)
11	HO ₂ ⁻ + CO ₃ ^{•-} → CO ₃ ²⁻ + HO ₂ [•]	$k_{11} = 3.0 \times 10^7$	Draganic et al. (1991)
12	H ₂ O ₂ + HPO ₄ ^{•-} → H ₂ PO ₄ ⁻ + HO ₂ [•]	$k_{12} = 2.7 \times 10^7$	Nakashima et al. (1970)
13	HO [•] + HO [•] → H ₂ O ₂	$k_{13} = 5.5 \times 10^9$	Buxton et al. (1988)
14	HO [•] + HO [•] → H ₂ O + O ₂	$k_{14} = 6.6 \times 10^9$	Sehested et al. (1968)
15	HO ₂ ⁻ + HO ₂ [•] → H ₂ O ₂ + O ₂	$k_{15} = 8.3 \times 10^5$	Bielski et al. (1985)
16	HO ₂ [•] + O ₂ ^{•-} → HO ₂ ⁻ + O ₂	$k_{16} = 9.7 \times 10^7$	Bielski et al. (1985)
17	HO [•] + O ₂ ^{•-} → O ₂ + OH ⁻	$k_{17} = 7.0 \times 10^9$	Beck (1969)
18	HO [•] + CO ₃ ^{•-} → ?	$k_{18} = 3.0 \times 10^9$	Holcman et al. (1987)
19	CO ₃ ^{•-} + O ₂ ^{•-} → CO ₃ ²⁻ + O ₂	$k_{19} = 6.0 \times 10^8$	Eriken et al. (1985)
20	CO ₃ ^{•-} + CO ₃ ^{•-} → ?	$k_{20} = 3.0 \times 10^7$	Huie et al. (1990)
21	HO [•] + R ₁ → ?	k_{21}	b
22	HO [•] + R ₂ → ?	k_{22}	b

TABLE 7.2 (continued)

Elementary Reactions in UV/H₂O₂ System

No.	Reactions	Rate Constant (M ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
23	HO [•] + R ₁ H → ?	K_{23}	b
24	HO [•] + R ₂ H → ?	k_{24}	b
25	HO [•] + S → ?	k_{25}	b
26	CO ₃ ^{•-} + R ₁ → ?	k_{26}	b
27	CO ₃ ^{•-} + R ₂ → ?	k_{27}	b
28	HPO ₄ ^{•-} + R ₁ → ?	k_{28}	b
29	HPO ₄ ^{•-} + R ₂ → ?	k_{29}	b
30	O ₂ ^{•-} + R ₁ → ?	K_{30}	b
31	O ₂ ^{•-} + R ₂ → ?	K_{31}	b
32	HO ₂ [•] + R ₁ → ?	k_{32}	b
33	HO ₂ [•] + R ₂ → ?	k_{33}	b
34	R ₁ + hν → ?	k_{34} is the measure for a specific system (s). $r_{UV,R1} = \phi_{R1} I_0 f_{R1} (1 - e^{-A})$. $f_{R1} = 2.303 b \epsilon_{R1} C_{R1} / A$.	a
35	R ₁ + hν → ?	k_{35} is the measure for a specific system (s). $r_{UV,R1} = \phi_{R2} I_0 f_{R2} (1 - e^{-A})$. $f_{R2} = 2.303 b \epsilon_{R2} C_{R2} / A$.	a
36	S + hν → ?	$k_{36} = 0$ (measure for specific system (s)). $r_{UV,R1} = \phi_{R2} I_0 f_{R2} (1 - e^{-A}) = 0$.	c
37	H ₂ CO ₃ [*] ↔ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	$pK_{a,1} = 6.3$	Stumm et al. (1972)
38	HCO ₃ ⁻ ↔ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	$pK_{a,2} = 10.3$	Stumm et al. (1972)
39	H ₃ PO ₄ ↔ H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	$pK_{a,3} = 2.1$	Stumm et al. (1972)
40	H ₂ PO ₄ ⁻ ↔ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻	$pK_{a,4} = 7.2$	Stumm et al. (1972)
41	H ₂ O ₂ ↔ HO ₂ ⁻	$pK_{a,5} = 11.6$	Perry et al. (1981)
42	HO ₂ A ↔ H ⁺ + O ₂ A ⁻	$pK_{a,6} = 4.8$	Perry et al. (1981)
43	R ₁ H ↔ H ⁺ + R ₁	$pK_{a,7}$	b
44	R ₂ H ↔ H ⁺ + R ₂	$pK_{a,8}$	b

a Photolysis rate.

b Depend on target organic compound.

c Inorganic humic substance loss from photolysis.

Source: Crittenden, J.C. et al., *Water Res.*, 33(10), 2315-2328, 1999. With permission.

➤ CO_3^{2-} e HCO_3^- → efeito seqüestrante de radicais



➤ CN^- , Cl^- , Br^- , I^- → também atuam como seqüestrantes

➤ Sulfato, fosfato, nitrato → efeito menor



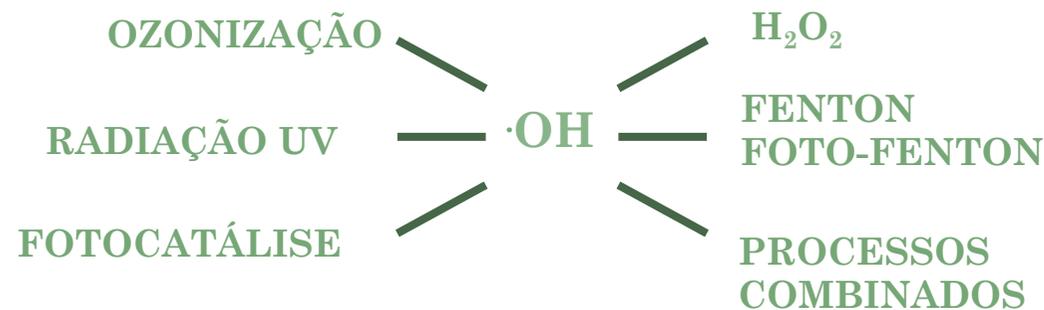
Plasma → feixe de elétrons com alta energia (10 eV)

Ultra-som → alta-freqüência (15 kHz – 1 MHz)
temperaturas e pressões muito elevadas (>4.000°C, >1000 atm)

Radiólise → energia nuclear

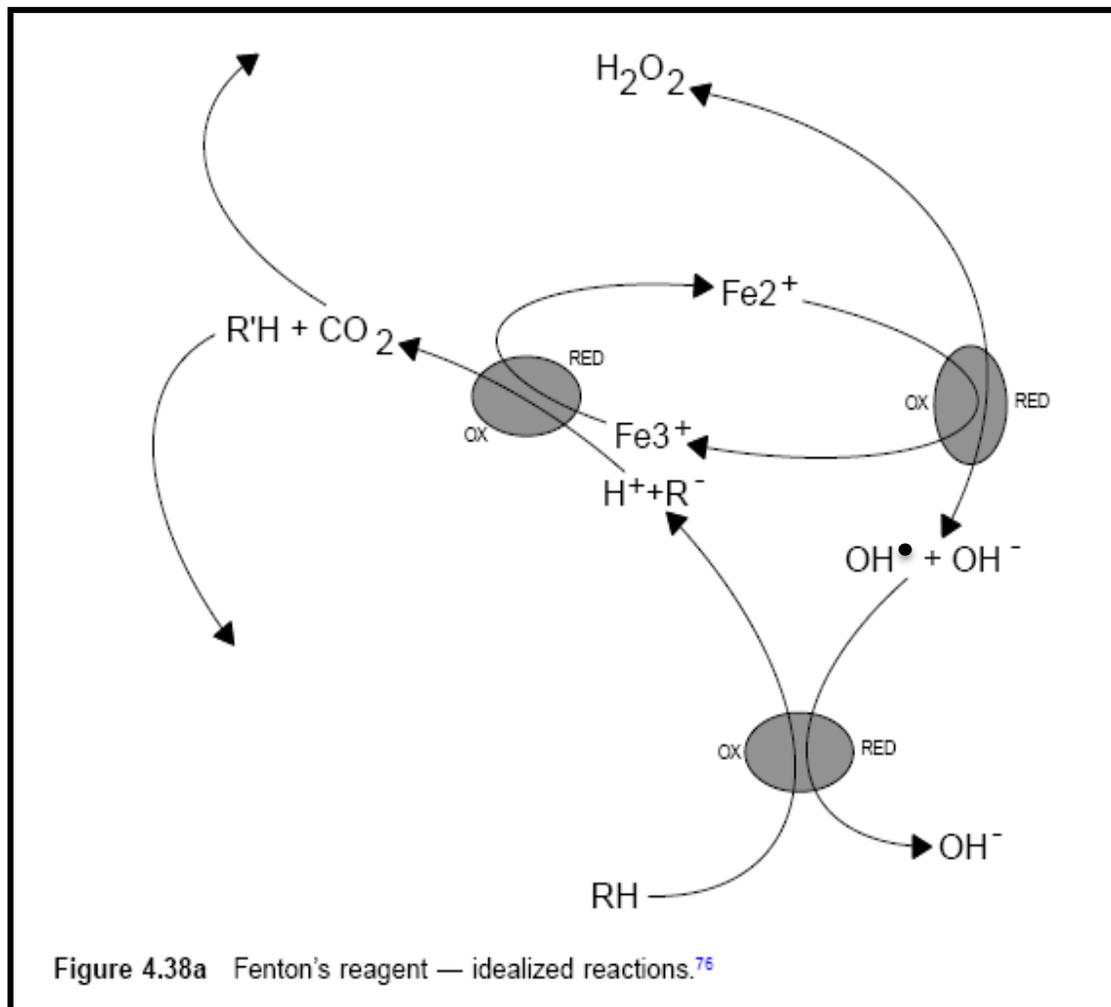
Eletroquímico → produção de oxidantes secundários

Químico/fotoquímicos



Químico

→ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)



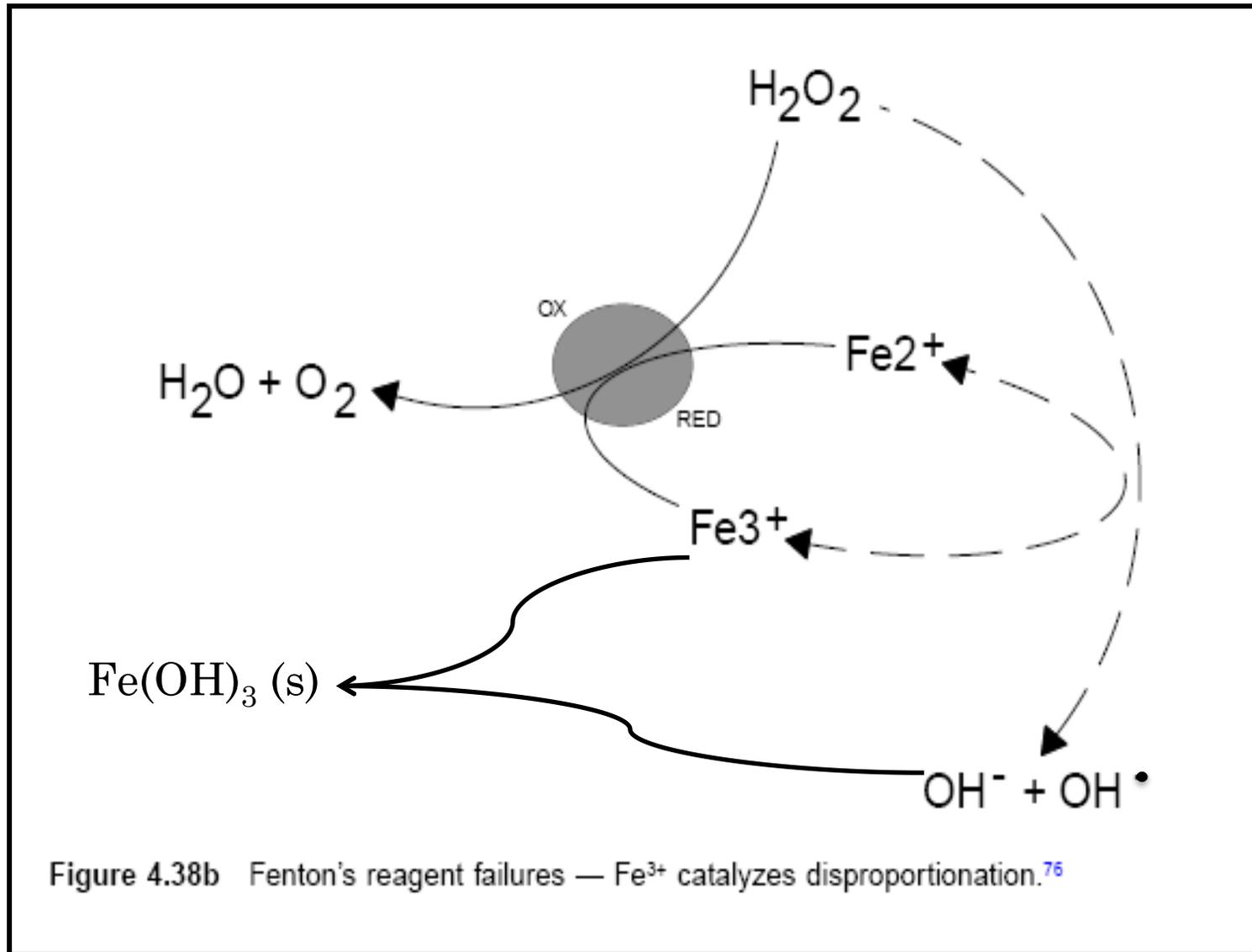
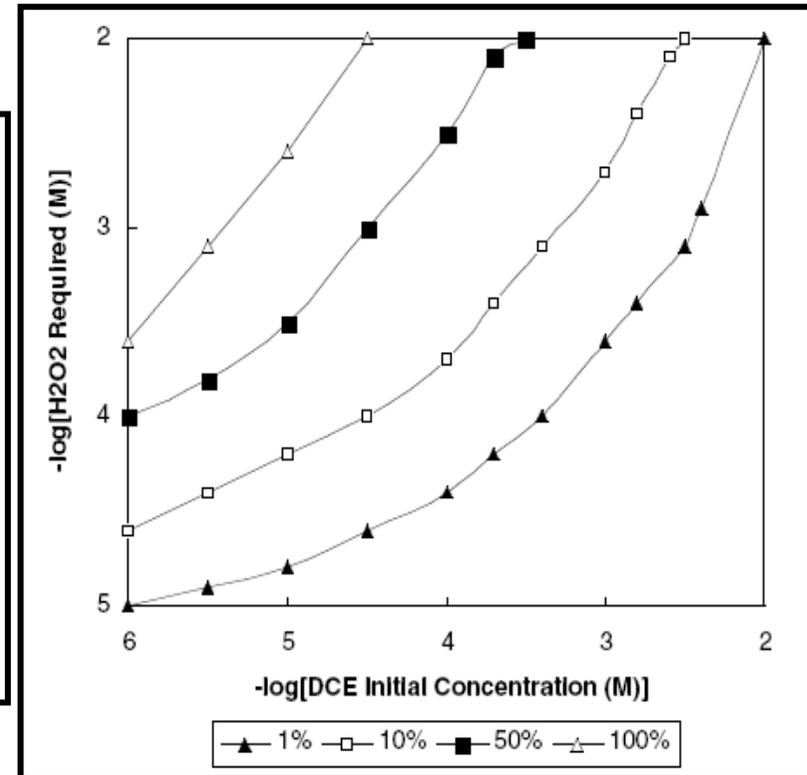
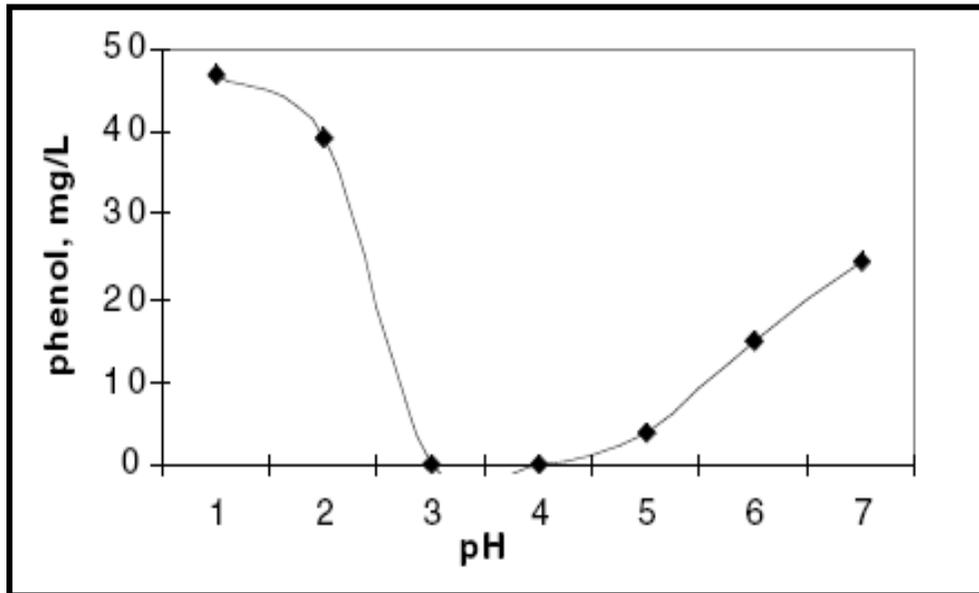
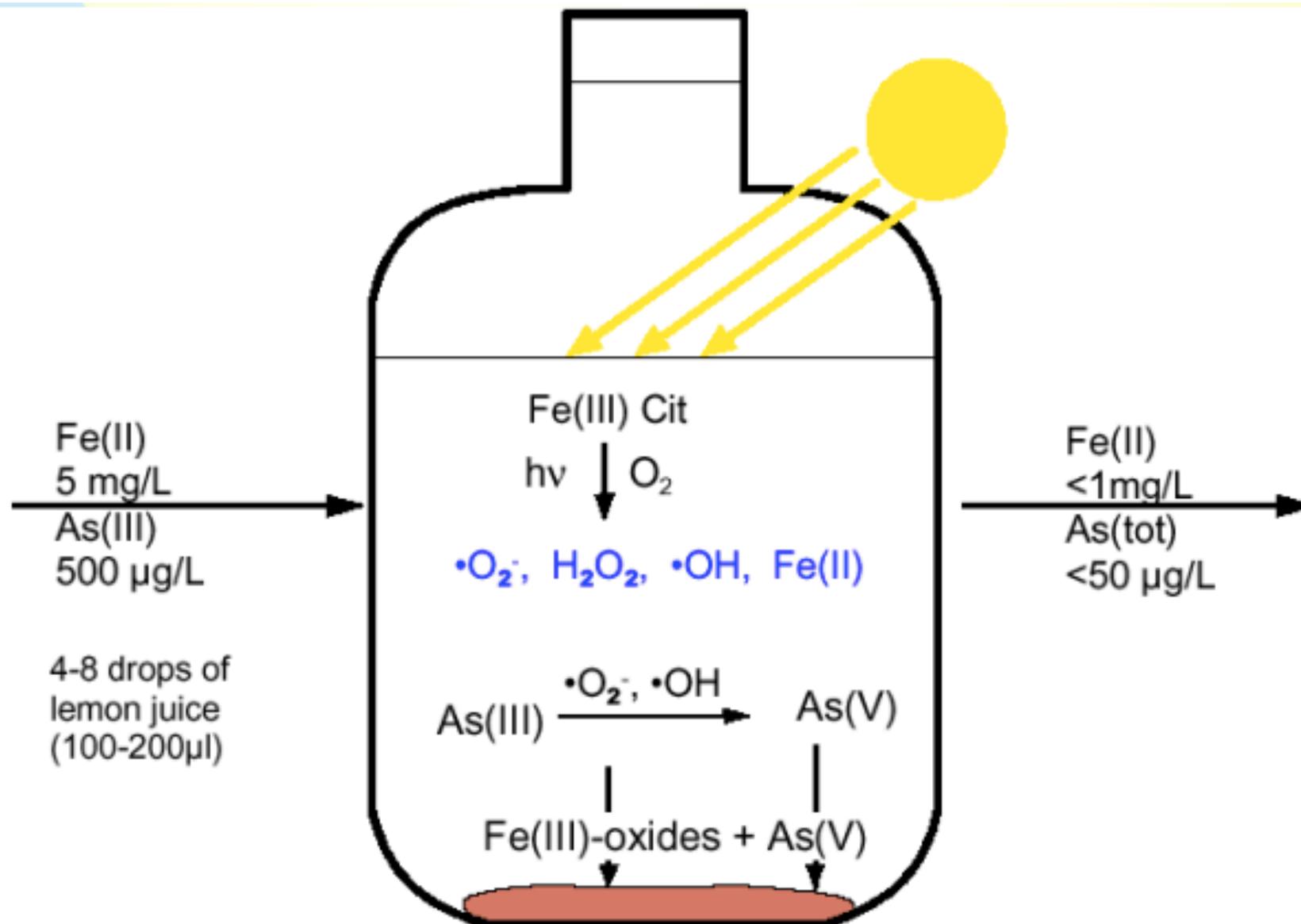


Figure 4.38b Fenton's reagent failures — Fe^{3+} catalyzes disproportionation.⁷⁶

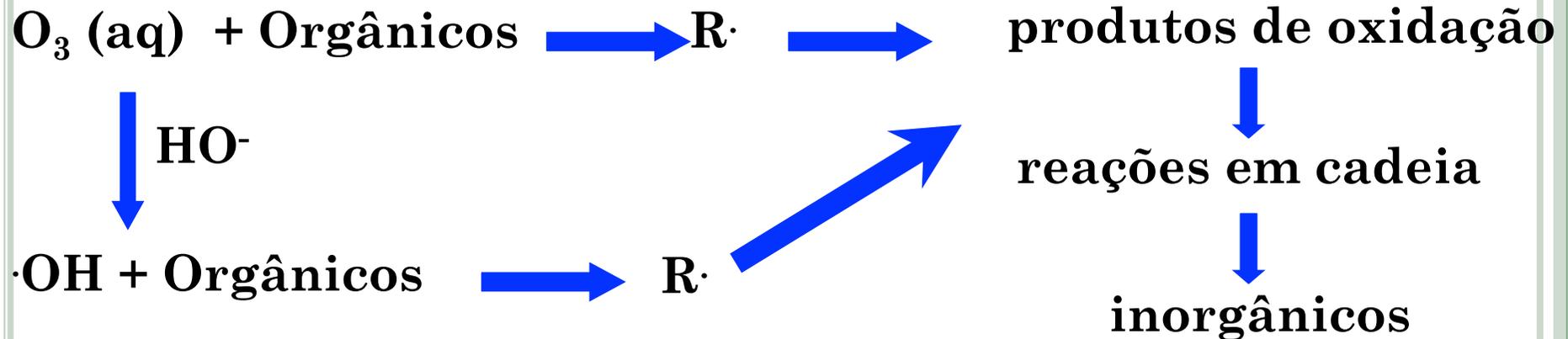
Suthersan, S.S.; "Natural and Enhanced Remediation Systems", CRC Press (2001)







OZONIZAÇÃO



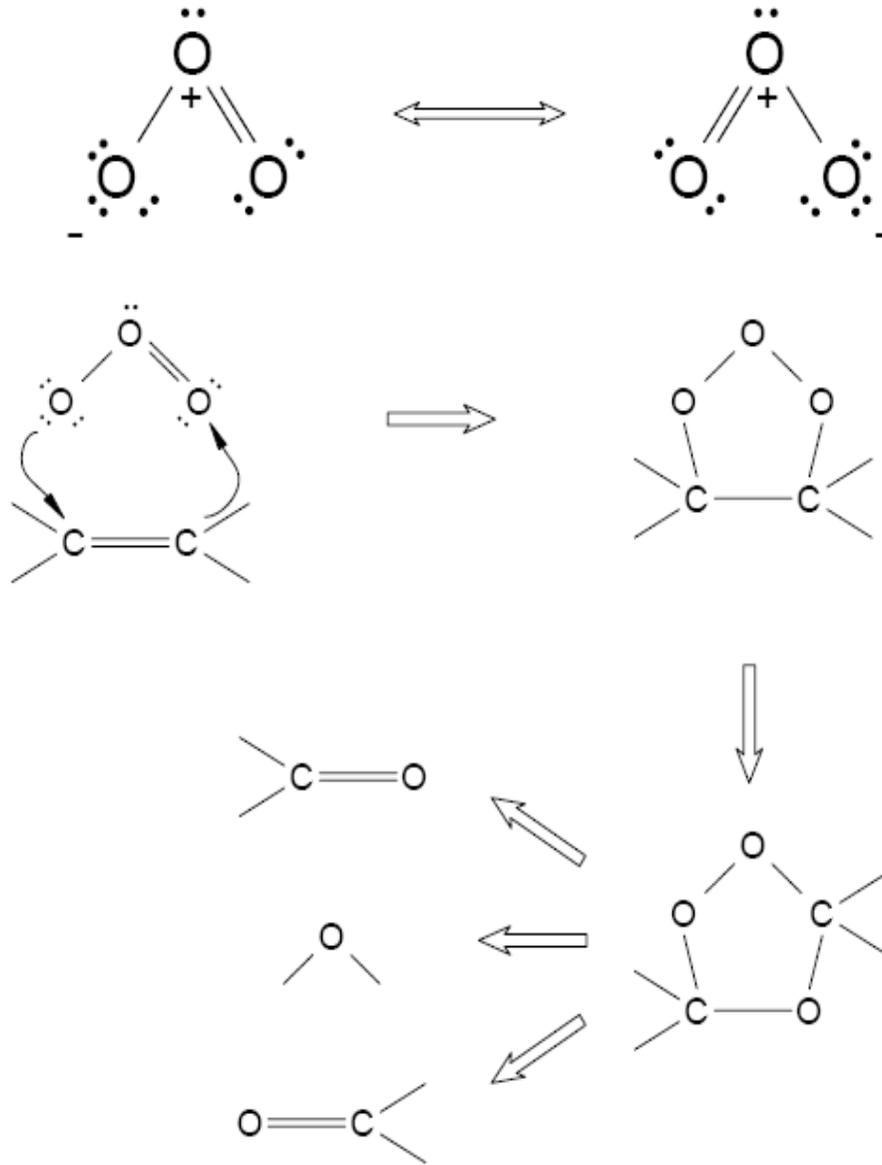


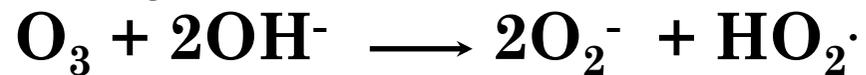
TABLE 4.3
 Reactions in the Degradation of Organic Pollutants by Various AOPs

Initiation Reactions		
(1)	$O_3 + OH^- \longrightarrow \bullet O_2^- + \bullet HO_2$	$k_1 = 70 M^{-1} s^{-1}$
(2)	$O_3 + HO_2^- \longrightarrow \bullet HO_2 + \bullet O_3^-$	$k_2 = 5.5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$
(3)	$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} O_2 + H_2O_2$	
Propagation Reactions		
(4)	$O_3 + \bullet O_2^- \longrightarrow \bullet O_3^- + O_2$	$k_4 = 1.6 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$
(5)	$\bullet O_3^- + H^- \longrightarrow \bullet HO_3$	$k_5 = 5.2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$
(6)	$\bullet HO_3 \longrightarrow \bullet OH + O_2$	$k_6 = 1.1 \times 10^5 s^{-1}$
(7)	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \bullet [OH]$	—
Promotion Reactions		
(8)	$O_3 + \bullet OH \longrightarrow \bullet HO_2 + O_2$	$k_8 = 1.1 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$
(9)	$H_2O_2 + \bullet OH \longrightarrow \bullet HO_2 + H_2O$	$k_9 = 2.7 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$
(10)	$HO_2^- + \bullet OH \longrightarrow \bullet O_2^- H_2O$	$k_{10} = 7.5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$
(11)	$\bullet HO_2 + \bullet OH \longrightarrow H_2O + O_2$	$k_{11} = 1.0 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$
Recombination Reactions		
(12)	$\bullet HO_2 + \bullet HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{12} = 8.3 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$
(13)	$H_2O + \bullet HO_2 + \bullet O_2^- \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$k_{13} = 9.7 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$
Reversible Reactions		
(14)	$\bullet HO_2 \longleftrightarrow H^- + \bullet O_2^-$	$pK_1 = 4.8$
(15)	$H_2O_2 \longleftrightarrow HO_2^- + H^+$	$pK_2 = 11.8$

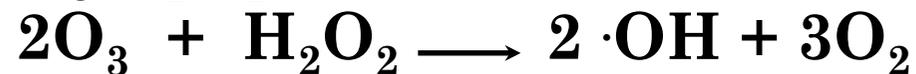


Ozonização

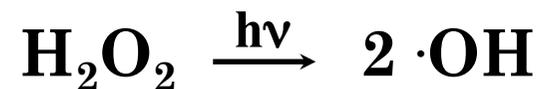
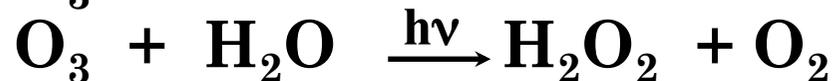
→ O_3/OH^-



→ O_3/H_2O_2



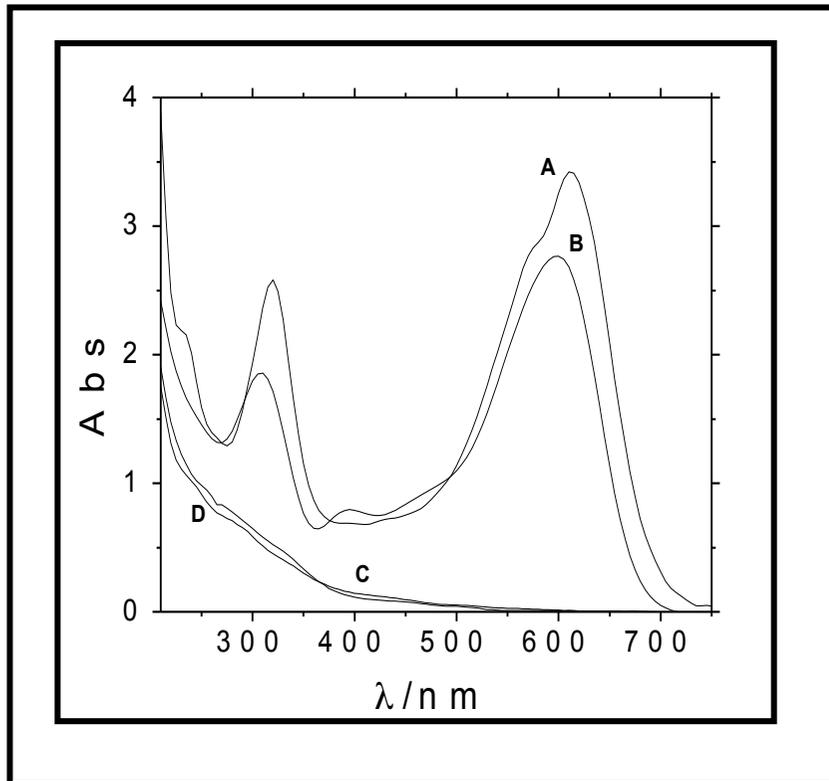
→ O_3/UV



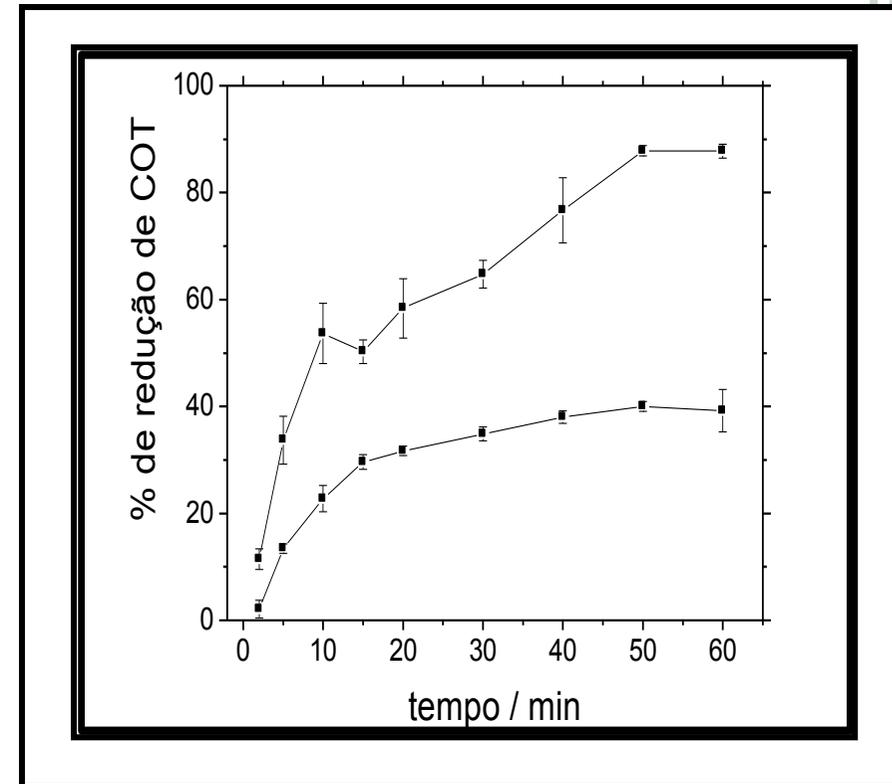
Reaction Rates of Ozone and Hydroxyl Radicals with Classes of Organic Compounds

Compound	k ($M^{-1} s^{-1}$)	
	O_3	HO^\bullet
Olefins	$1-450 \times 10^3$	10^9-10^{11}
S-containing organics	$10-1.6 \times 10^3$	10^9-10^{10}
Phenols	10^3	10^9
N-containing organics	$10-10^2$	10^8-10^{10}
Aromatics	$1-10^2$	10^8-10^{10}
Acetylenes	50	10^8-10^9
Aldehydes	10	10^9
Ketones	1	10^9-10^{10}
Alcohols	$10^{-2}-1$	10^8-10^9
Alkanes	10^{-2}	10^6-10^9
Carboxylic acids	$10^{-3}-10^{-2}$	10^7-10^9

O₃/pH3 - O₃/pH11

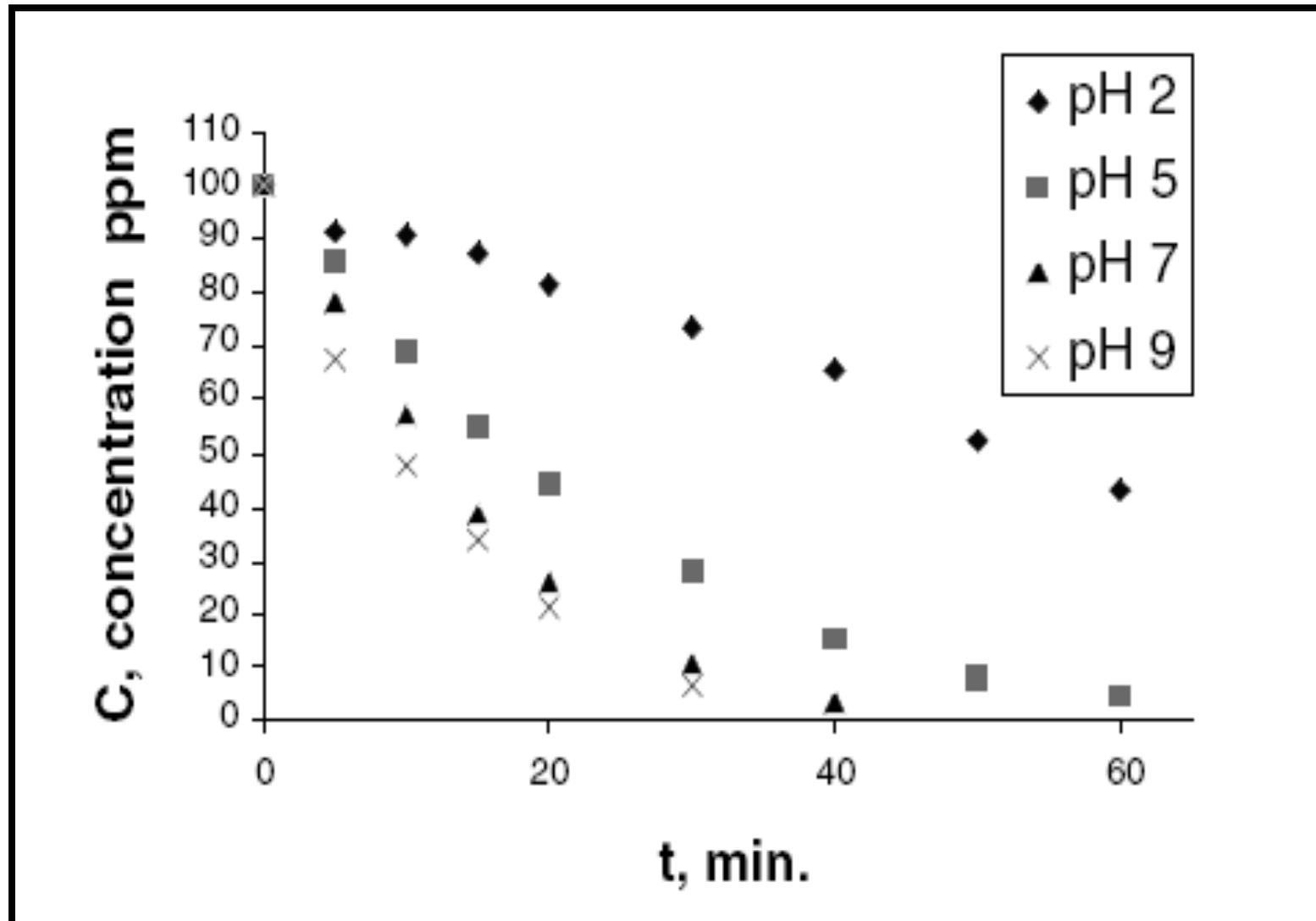


Espectros de UV-Vis do RB (100 mg L⁻¹) em pH 11 antes (A) e após (D) ozonização e em pH 3 antes (B) e após (C) ozonização. Tempo de tratamento = 5 min.



Porcentagem de redução de carbono orgânico total (COT) do PR em função do tempo de ozonização em diferentes pH's.





Ozônio → molécula instável (deve ser gerada *in situ*)

Métodos:

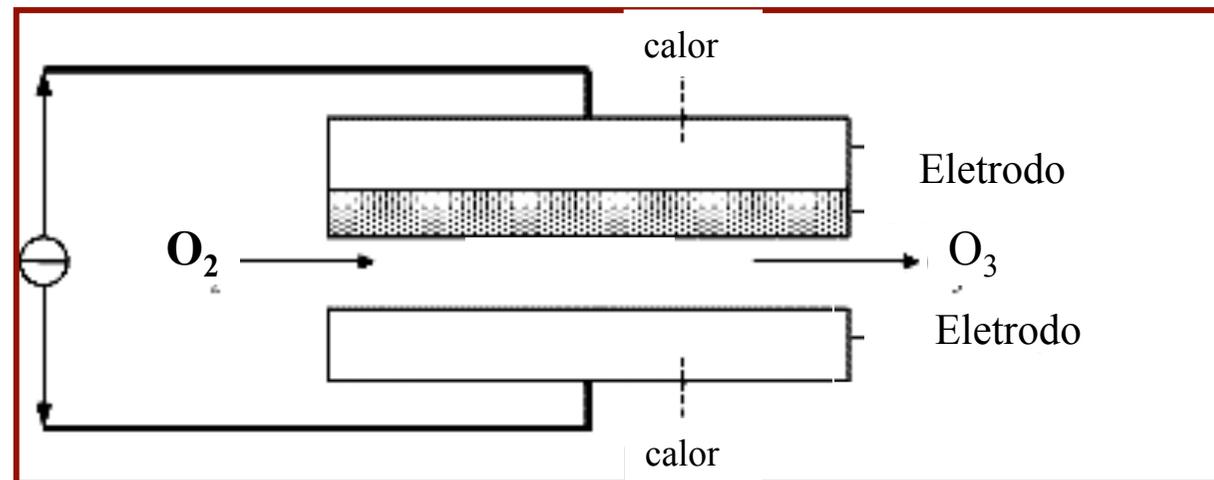
- 1- Elétrico – descarga elétrica → ar (1 a 4%)
Oxigênio puro (6 a 14%)
- 2- Eletroquímico – eletrólise;
- 3- Fotoquímico – irradiação;
- 4- Radiação química – raio-X e raios- γ ;
- 5- Térmica – ionização em arco.

Geradores de ozônio com descarga elétrica:

⇒ ionizam as moléculas de oxigênio aplicando um alto potencial entre os eletrodos;

➔ ozônio é formado pela recombinação de átomos de oxigênio ionizados e oxigênio molecular;

⇒ Câmara de descarga: geometria tubular ou em forma de prato.

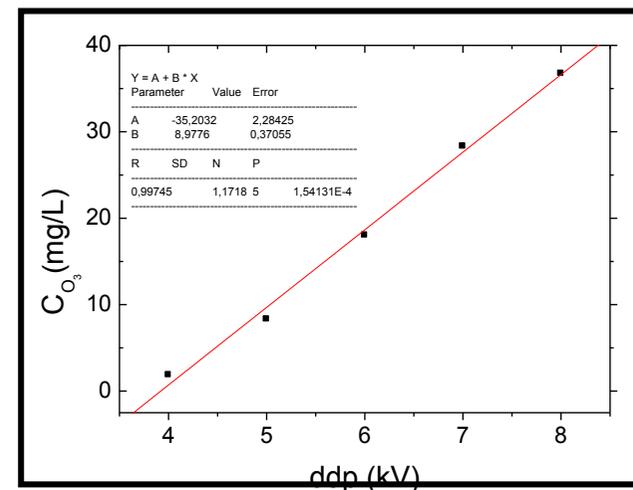
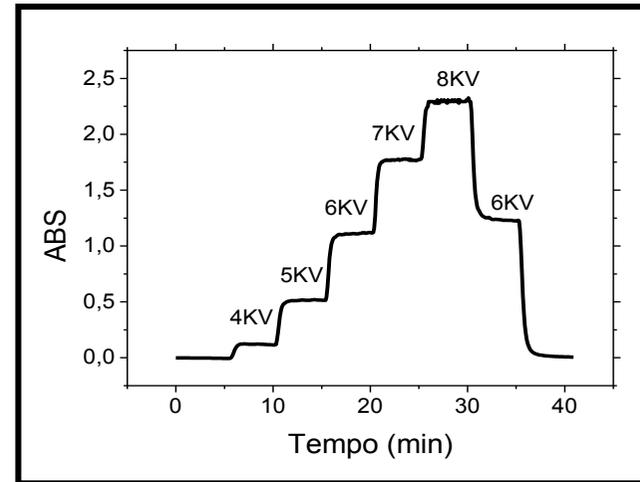


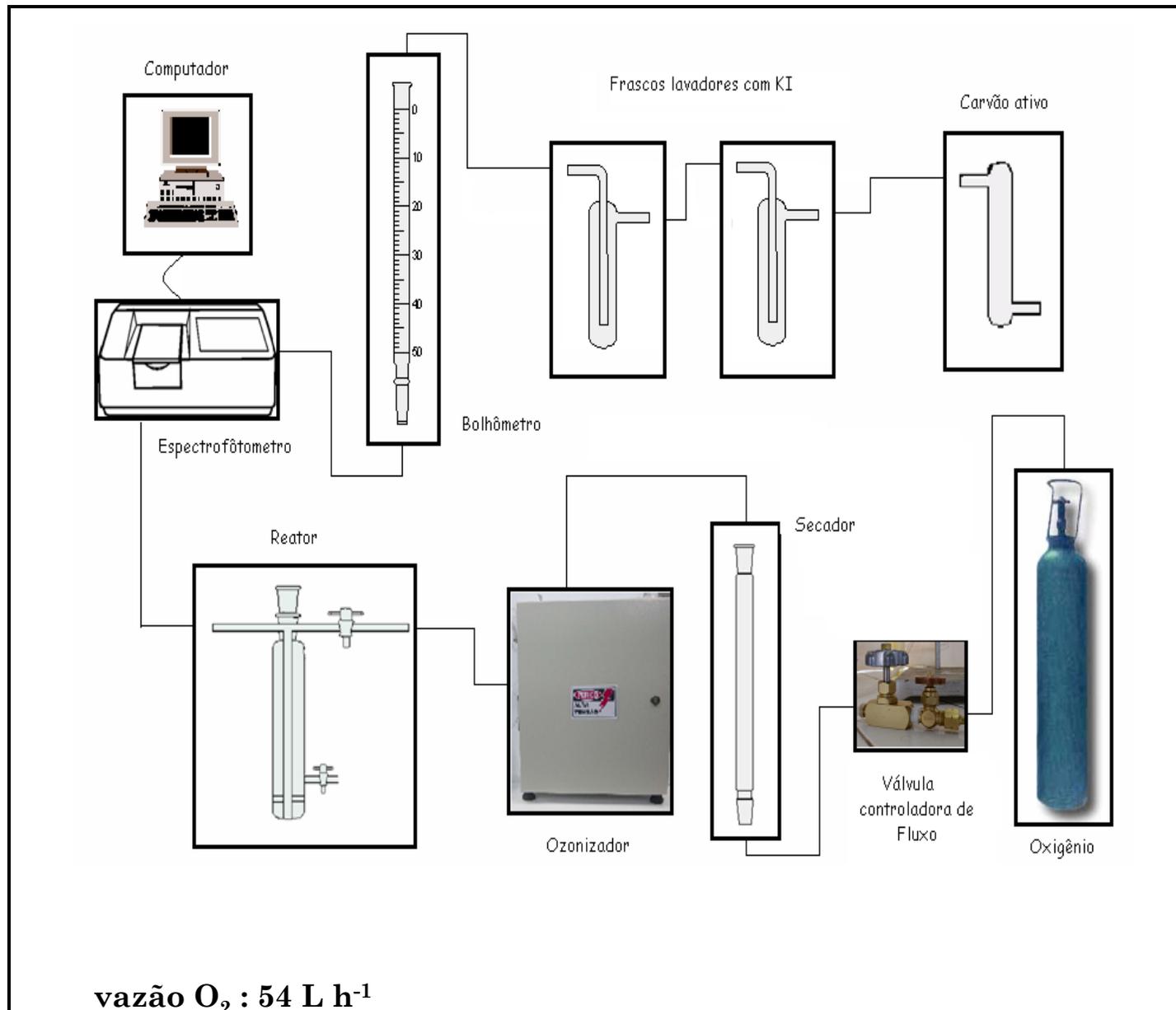
Variação da potência

[fluxo fixo (15 L/h)]



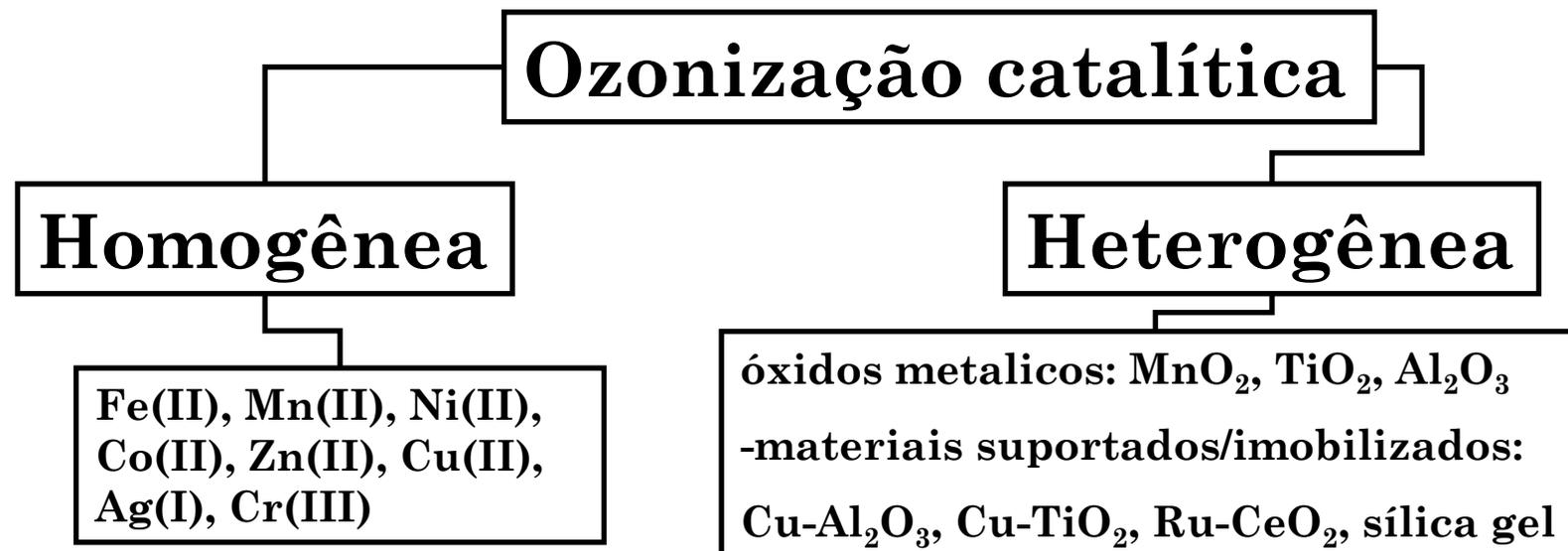
$\lambda_{O_3} = 254 \text{ nm}$



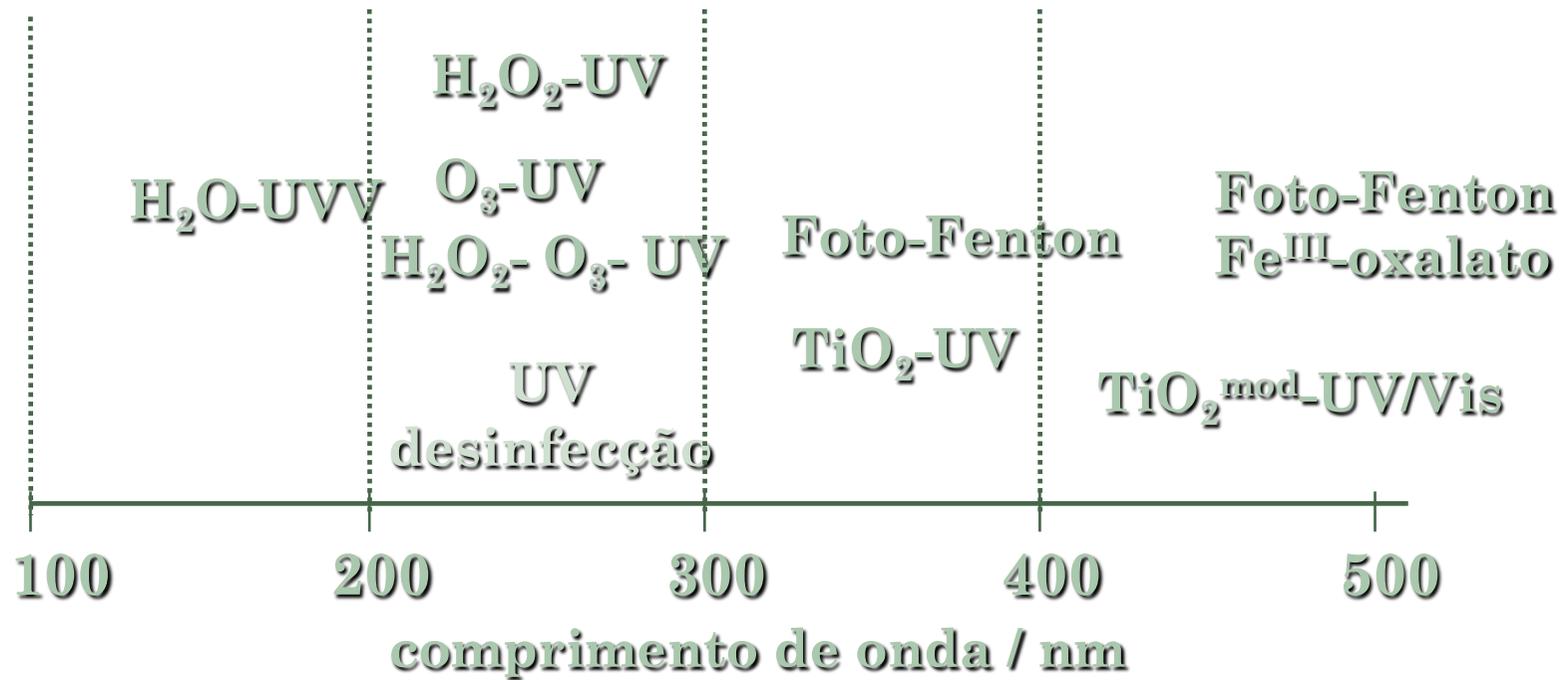


Ozonização

Desvantagens {
✓ baixa solubilidade
✓ estabilidade
✓ oxidação parcial de alguns poluentes

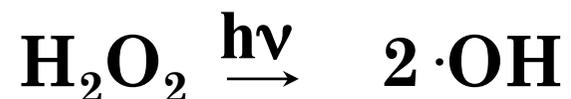
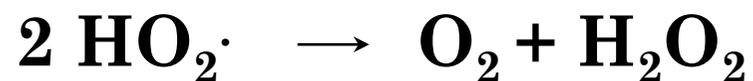
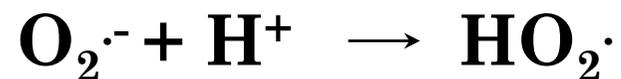
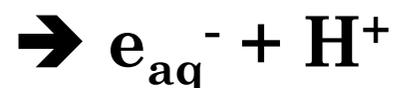
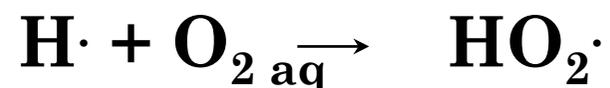


Fotoquímico



Processos fotoquímicos homogêneos

→ H₂O/UV

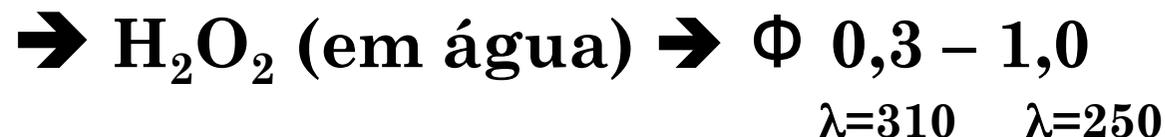
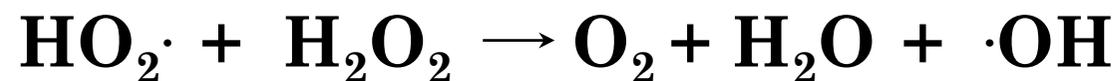
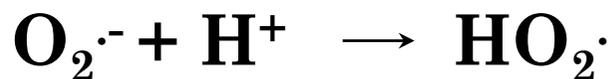
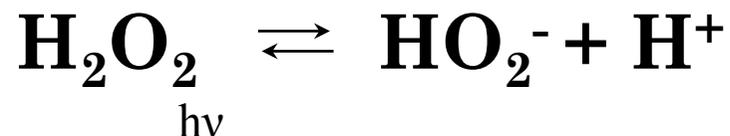


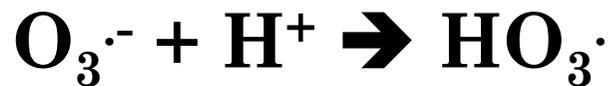
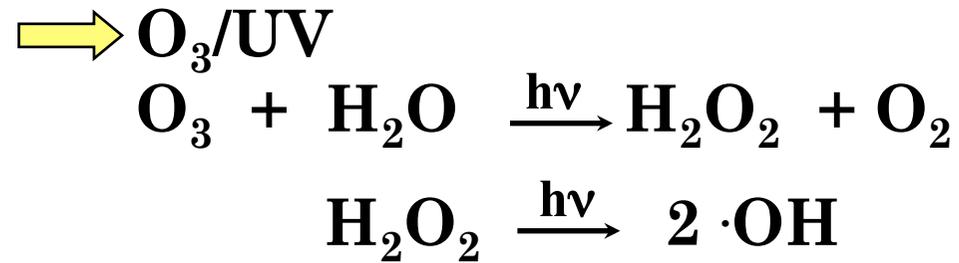
→ H₂O₂/UV



baixo coeficiente de absorvidade em UVA ($\lambda_{310} = 0,88 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

$$\lambda_{250} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

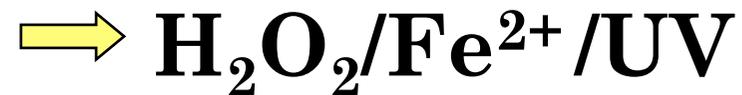
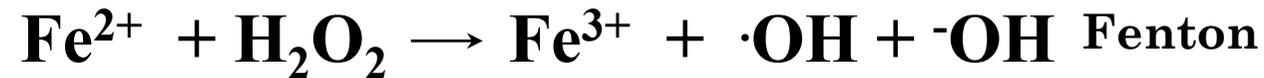




$O_3 \rightarrow$ alto coeficiente ($\lambda_{254} = 3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

solubilidade do O_3 em água e processos de transferência de massa





produção de $\cdot\text{OH}$ é limitada somente pela adição de UV e H_2O_2
→ catalítica com relação ao Fe

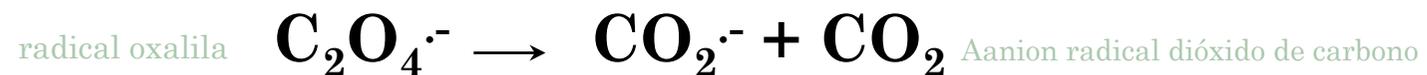
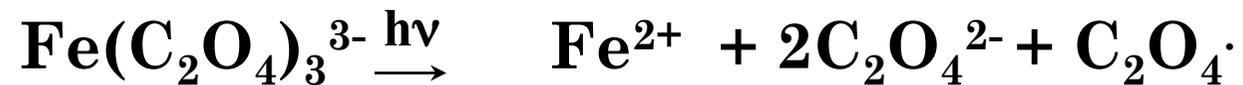
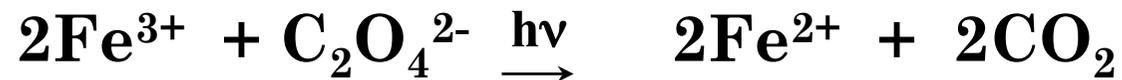
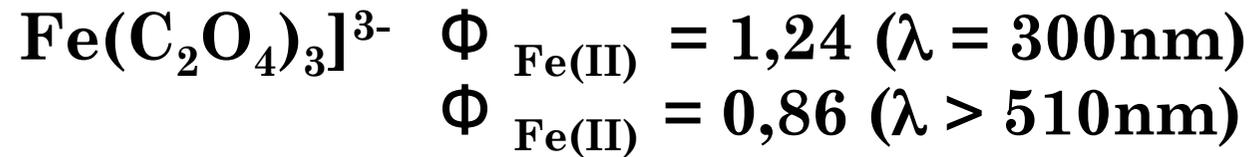
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ espécie de Fe^{III} dominante

Absorve em $\lambda = 400 \text{ nm}$

$$\Phi_{\text{Fe(II)}} = 0,14 \quad (\lambda = 310 \text{ nm})$$



Foto-Fenton

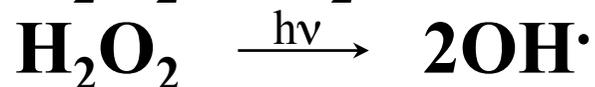
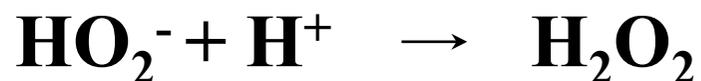
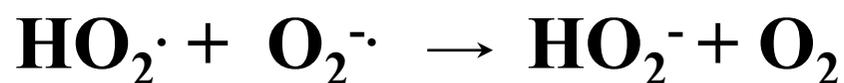
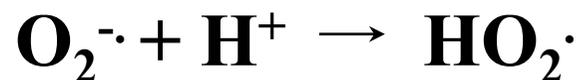
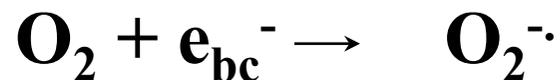
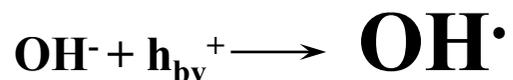
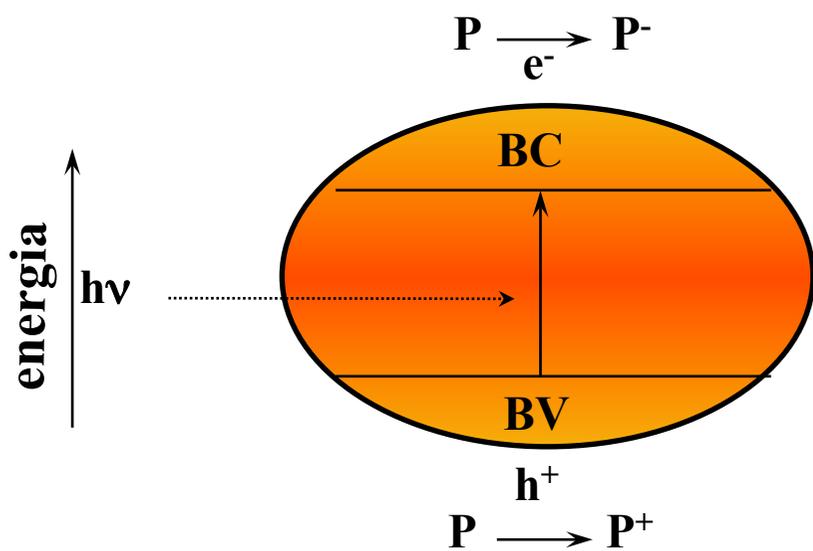


Fenton/Foto-Fenton → pH=3 minimiza o efeito do $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

Processos Químicos

Fotodegradação

Fotocatálise



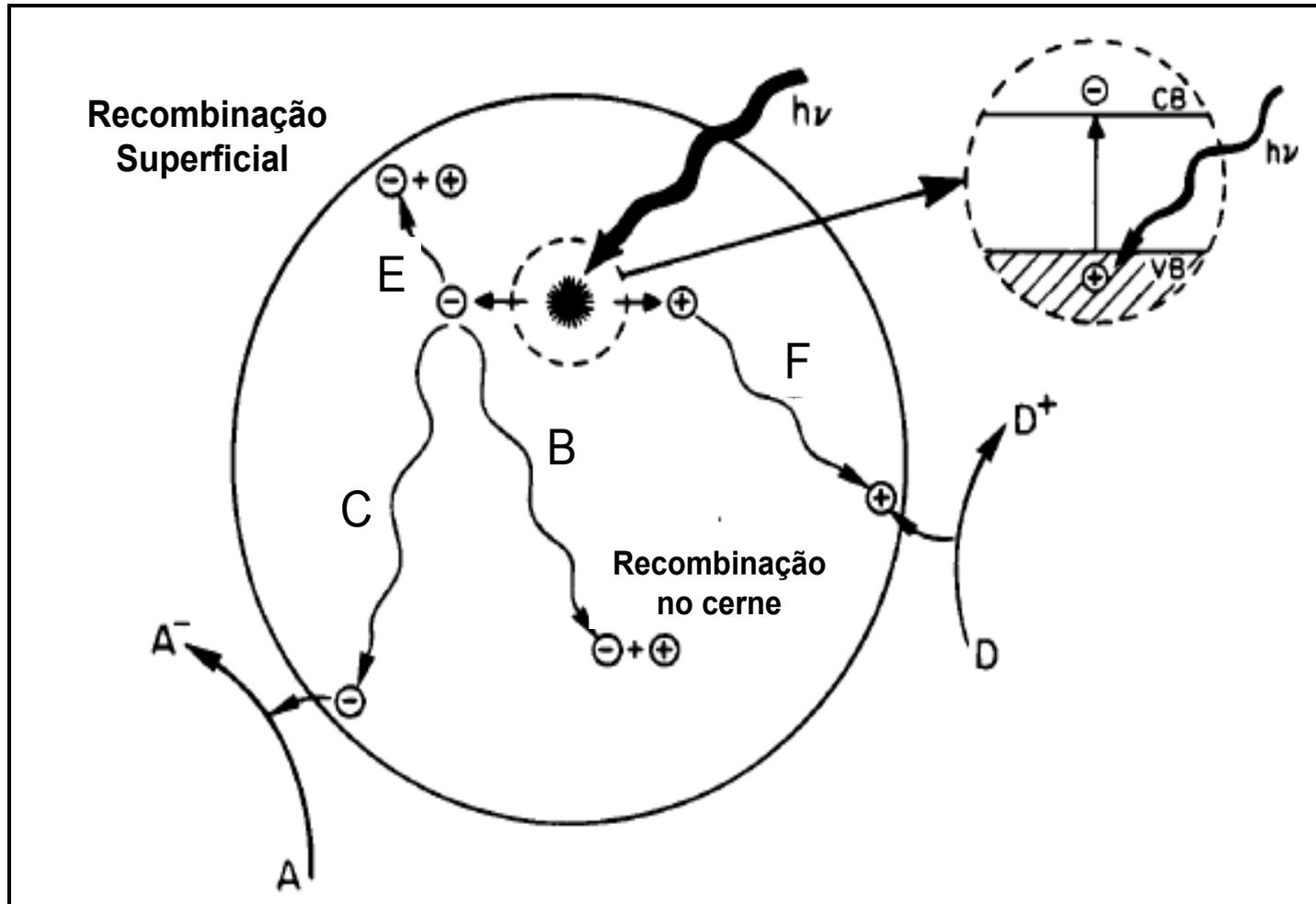


Figura 1: Esquema da excitação eletrônica do semiconductor e as vias de decaimento do par h^+/e^- fotogerados. A: espécie aceptora de elétrons; A^- : espécie reduzida; D: espécie doadora de elétrons; D^+ : espécie oxidada; B: recombinação do par h^+/e^- fotogerados no cerne da partícula; C: propagação do e^- até a superfície da partícula; E: recombinação do par h^+/e^- fotogerados na superfície da partícula; F: propagação da h^+ até a superfície da partícula.



Fotocatálise Heterogênea

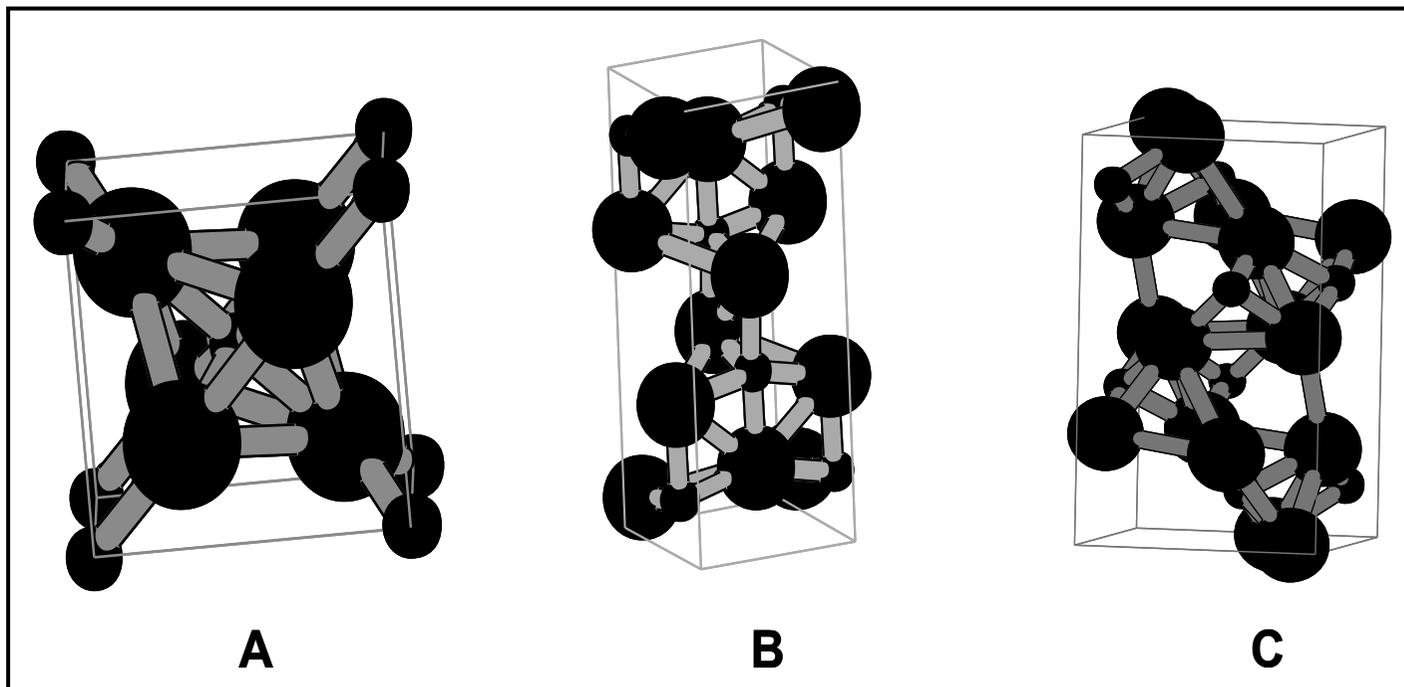
- **Semicondutores que podem ser utilizados:
 TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3**

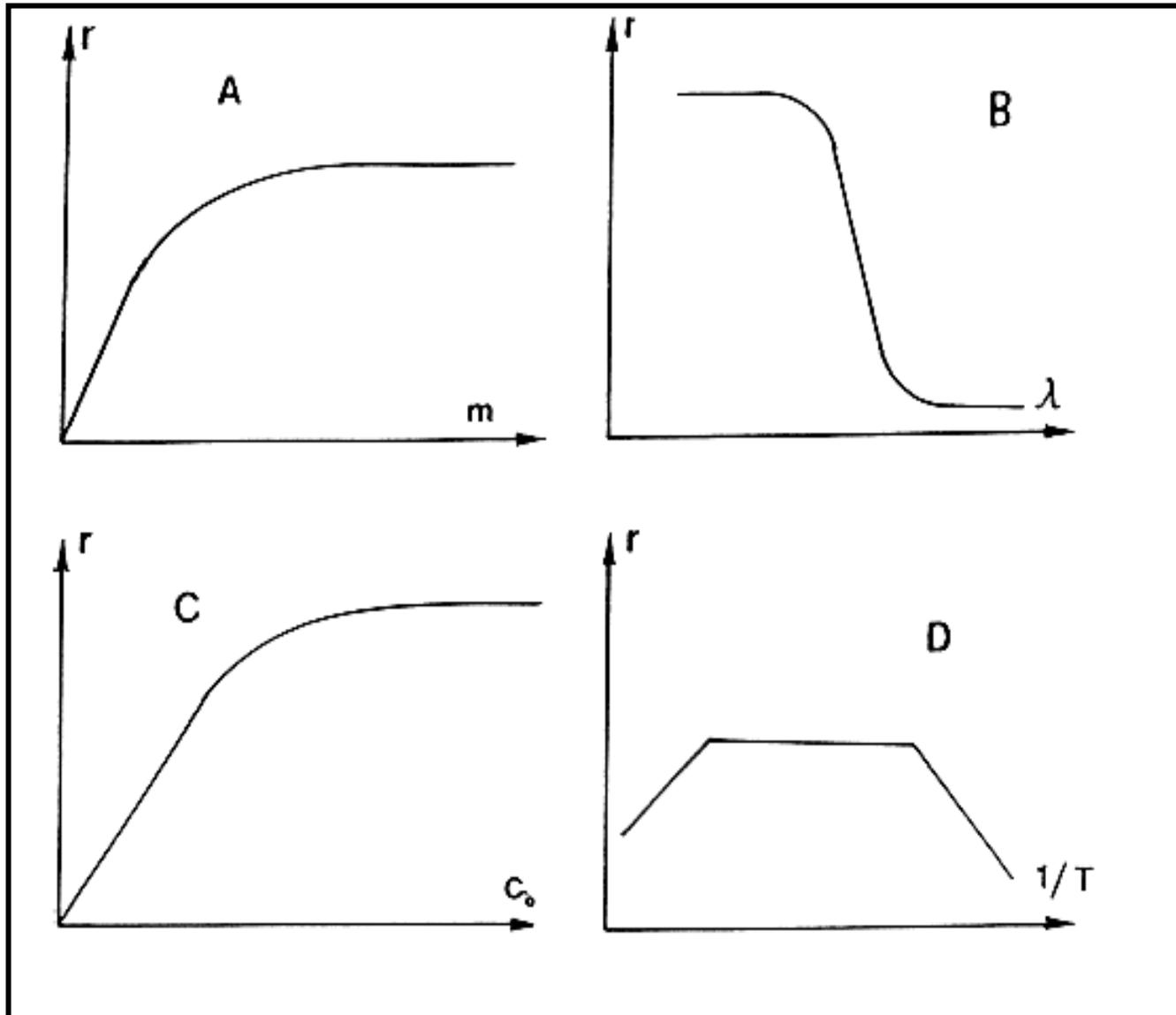
Vantagens do TiO_2

- ✓ Grande estabilidade química → ampla faixa de pH
 - ✓ Insolubilidade em água
 - ✓ Não apresenta toxicidade
 - ✓ Baixo custo
- 

$\text{TiO}_2 \rightarrow$ rutila (A), anatase(B) e brookita(C)

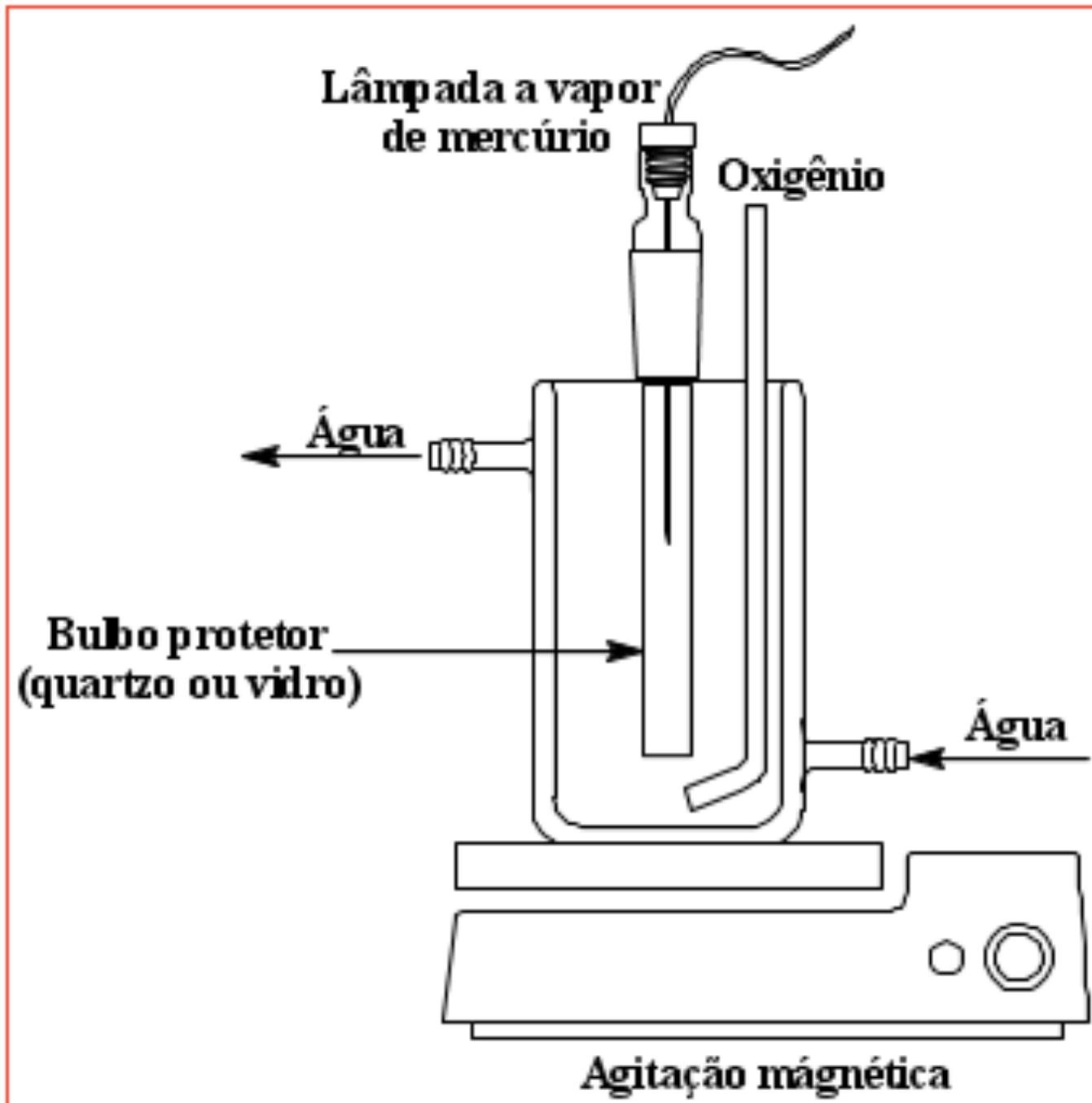
P25 (Evonik)– 70% anatase, 30% rutila; BET $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 35 nm





Influência de diferentes parâmetros físicos que governam a velocidade de reação do processo de fotocatalise heterogênea (r : compreendido entre 0,1 e 1 mmol h⁻¹). (A) massa do catalisador, (B) comprimento de onda, (C) concentração inicial dos reagentes. (D) temperatura.





Limitações da Fotocatálise Heterogênea

- **baixo rendimento quântico do processo (predominância da reação de recombinação)**

$$\Phi \text{ TiO}_2 \text{ formação } \cdot\text{OH} = 0,04 \quad (10\% \text{ no máximo})$$

- **necessidade da utilização de luz UV para a ativação do TiO₂**

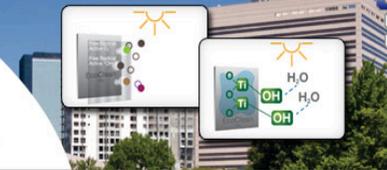
Somente $\approx 5\%$ da irradiação solar que atinge a superfície da Terra tem $\lambda < 400 \text{ nm}$, 43% é visível e 52% é IV



Smog-Eating Buildings?

Alcoa's Reynobond® with EcoClean™ architectural panels help clean themselves and the air around them...
It's what we call natural innovation.

> EcoClean™ 101: Learn how it cleans the air and buildings



Reynobond® Architecture

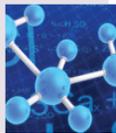
Overview

About EcoClean™

How EcoClean™ Works

EcoClean™ Environmental Benefits

EcoClean™ Cleaning Benefits



[View EcoClean™ process video](#)

[OVERVIEW](#) | [FAQS](#) | [EVALUATOR TOOL](#) | [TECHNICAL](#) | [CONTACT](#)

How EcoClean™ Works

Cleaner air. Cleaner buildings. Significant innovation.

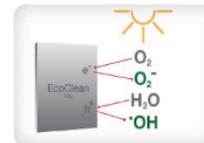
The air-cleaning properties of Reynobond® with EcoClean™, Powered by HYDROTECT™ begin with the reaction created by titanium dioxide when exposed to sunlight. When sunlight strikes a particle of titanium dioxide, electrons within the particle become excited, creating a higher state of energy within the electrons.

The energized electrons transfer energy to water in the air and form free radicals, $\cdot\text{OH}$ (hydroxyl radicals) and O_2^- (superoxide anions). These free radicals are both powerful oxidizers that can attack any organic material either on the panel's surface or floating near it.

The Process



1 Electrons in the TiO_2 become energized by UV light.



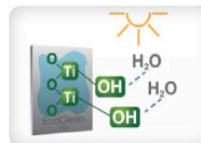
2 These electrons transfer energy to oxygen and water in the air.



3 Free radicals are formed by the transferred energy (O_2^- , $\cdot\text{OH}$).



4 The free radicals attack and destroy organic matter via oxidation.



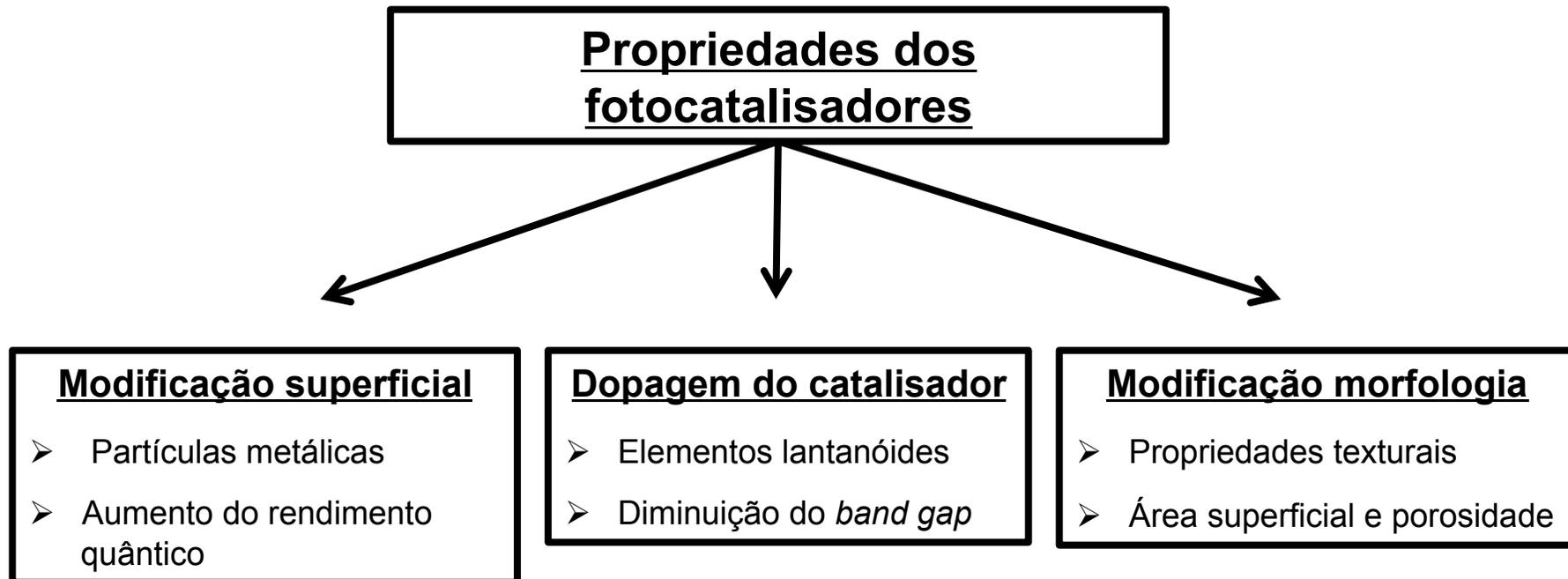
5 $\cdot\text{OH}$ free radicals called hydroxyls group on the surface of EcoClean™.



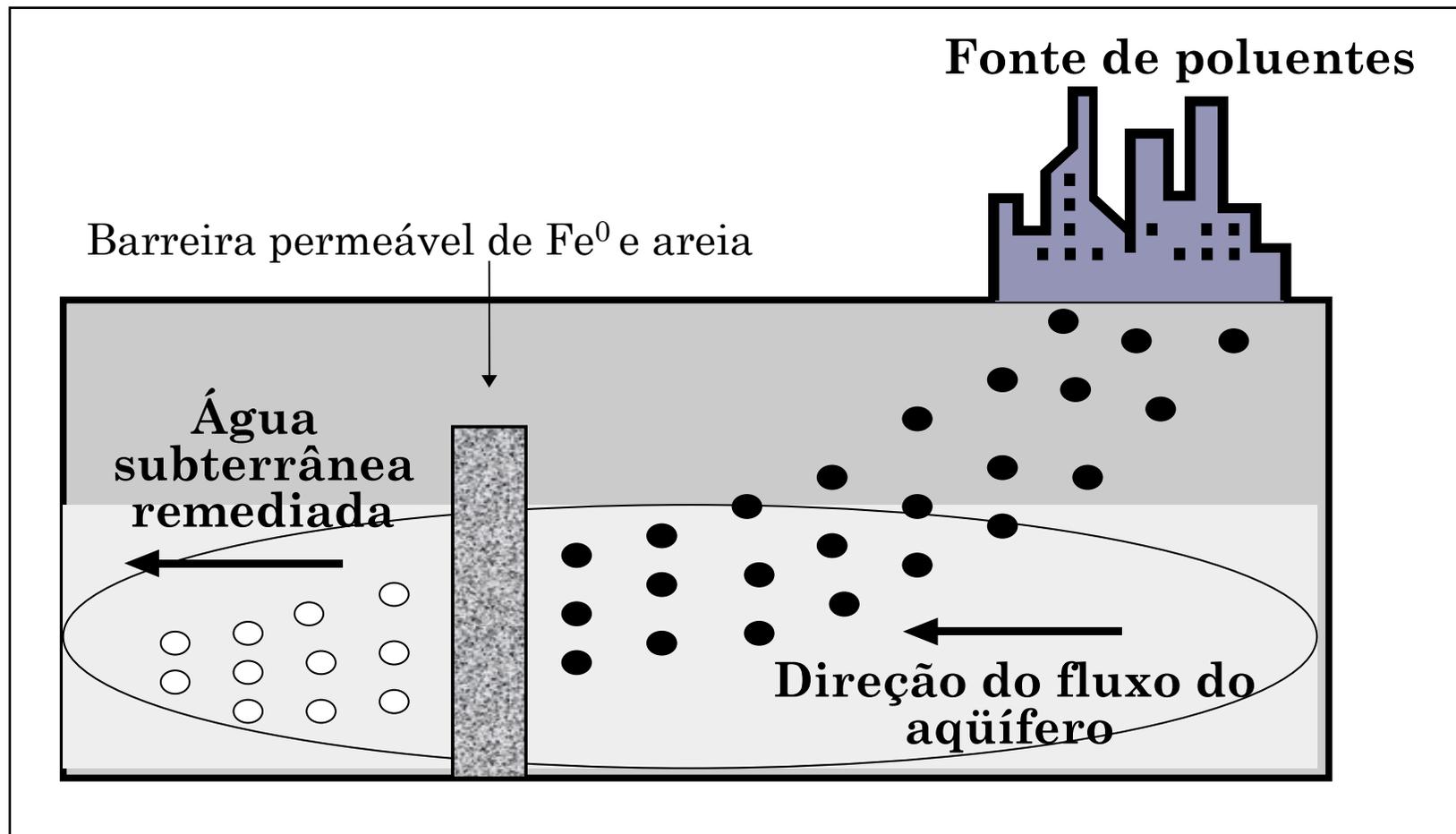
6 The hydroxyls make the building surface super slick. Instead of beading up on the surface, the water collaoses on

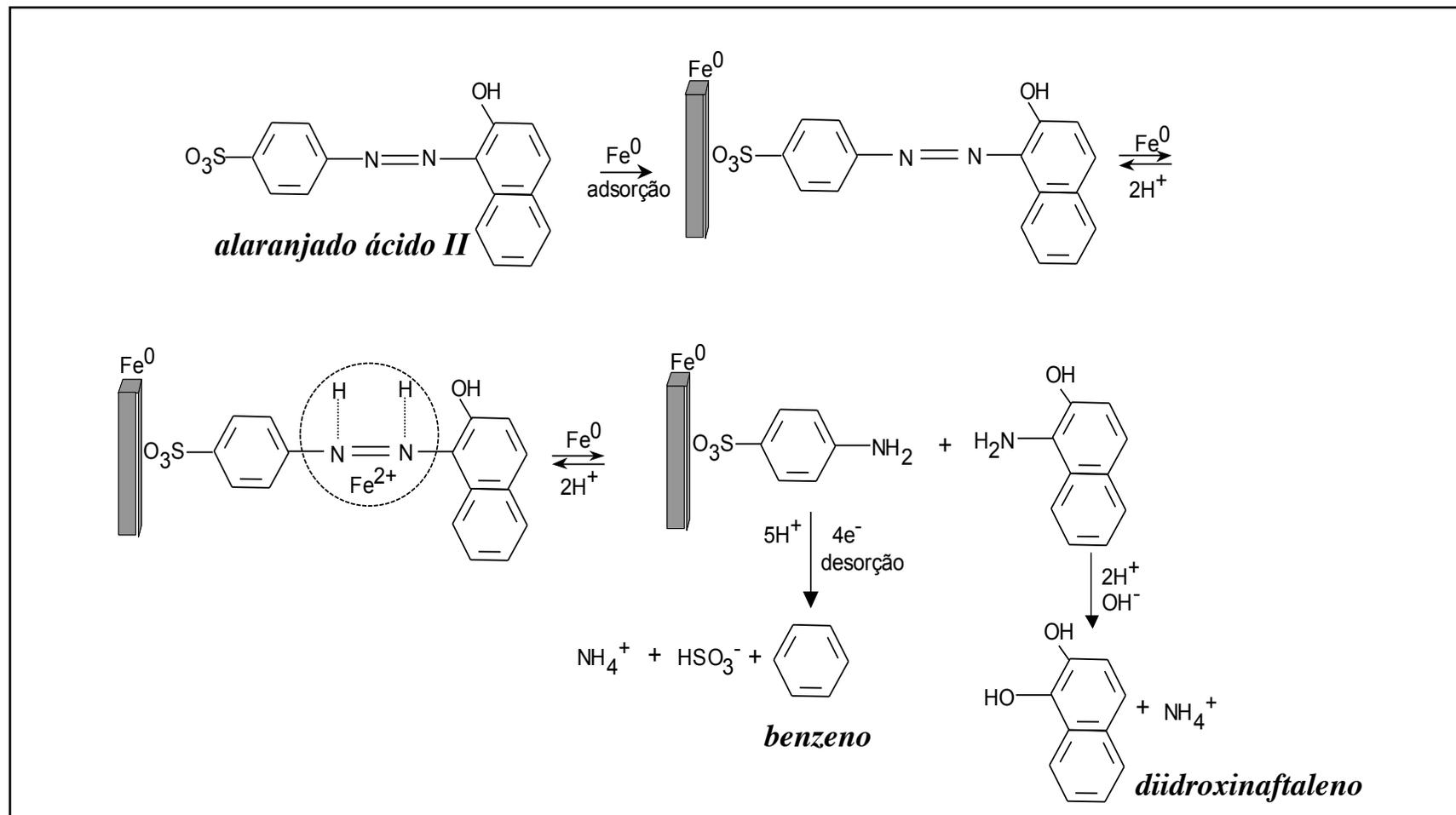


POSSIBILIDADES PARA O AUMENTO NA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES

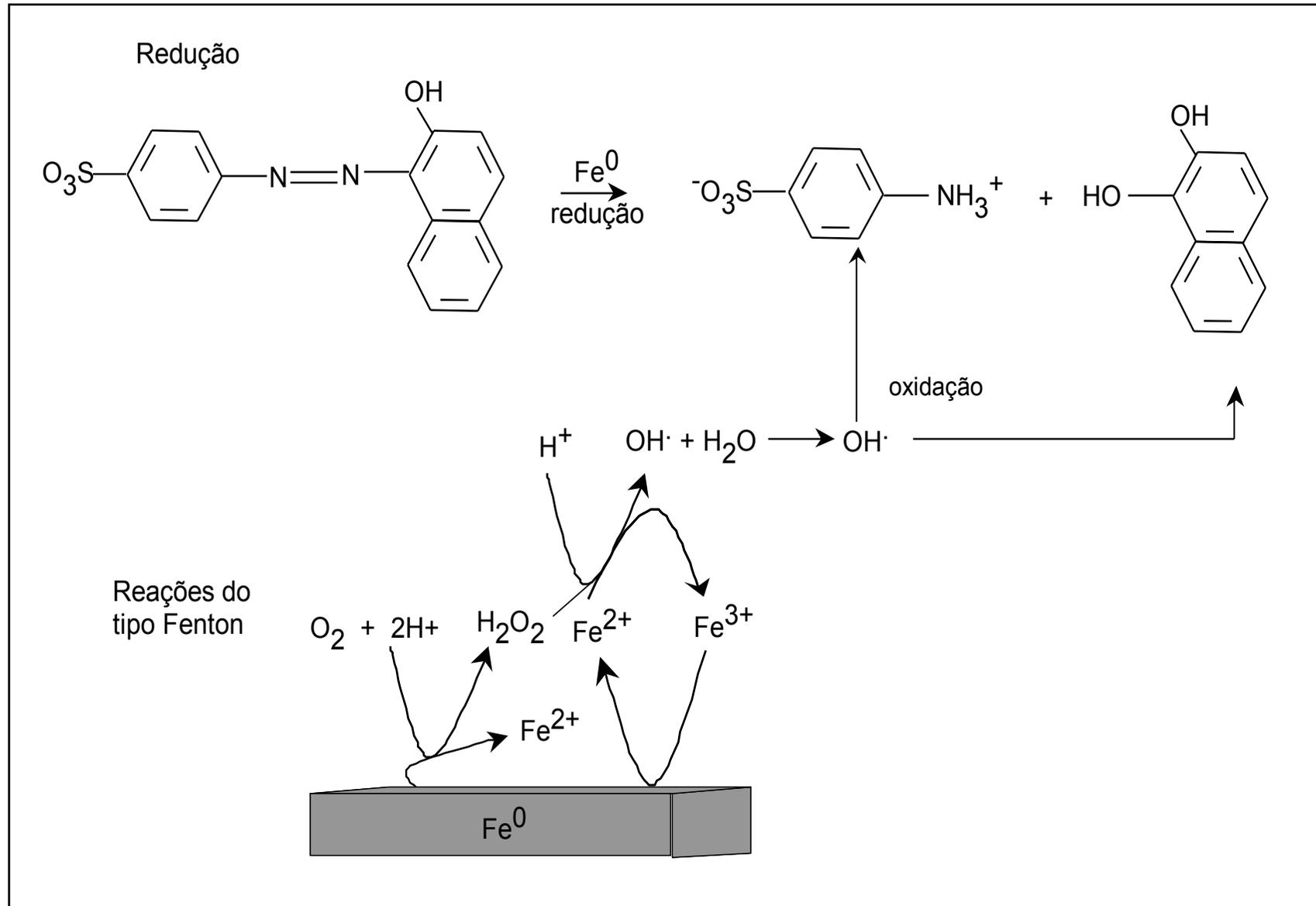


Processos redutivos





Roy, G.; Donato, P.; Görner, T.; Barres, O.; *Water Res.* 2003, 37, 4954.



Processos de Remediação/Tratamento

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$
- Eletroquímicos
- Químicos
 KMnO_4 ; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Cat}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cat}$
- Redução (Fe^0)
- Ozônio
 $\text{O}_3/\text{HO}\cdot$
- Fotoquímicos
 $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$
- Fotocalíticos

Efluentes:

Papeleira

Têxtil

Explosivos

Fármacos

Petroquímicos



Processos de ozonização e fotocatalise heterogênea

- aumentar a dissolução do ozônio e produção de espécies radicalares;
- fotocatalisadores com maior atividade na região do visível e diminuição da recombinação elétron-lacuna



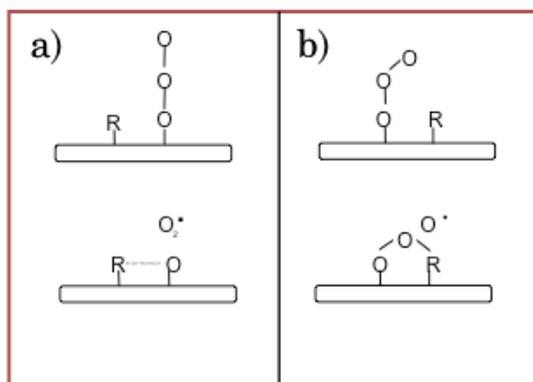
OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

o Catalisador

- Proporciona melhores taxas de mineralização de diversos compostos orgânicos poluentes



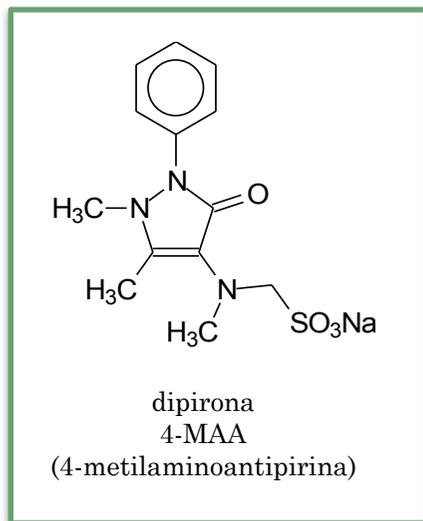
- Favorece a transferência do O_3 entre fases



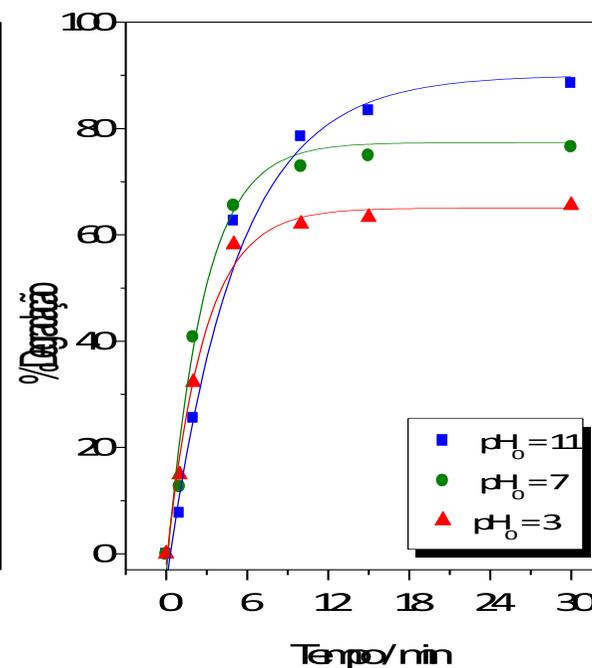
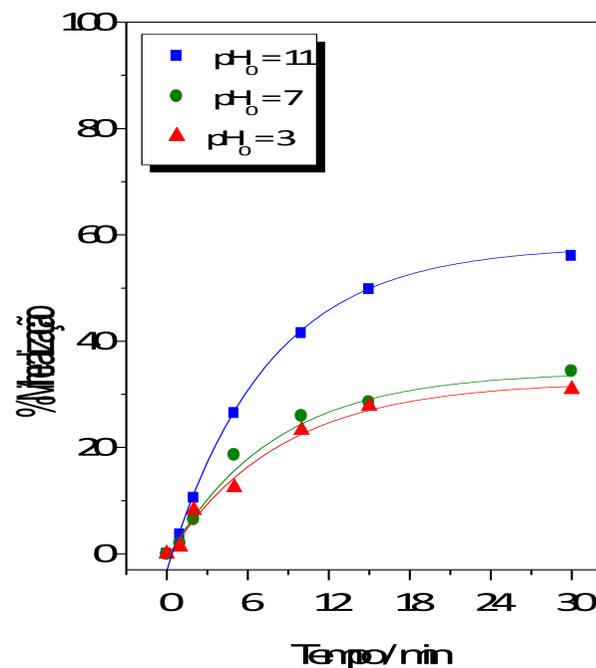
Quimissorção do O_3 e/ou espécie orgânica



OZONIZAÇÃO



190 ton/2000
40 $\mu\text{g L}^{-1}$



$\text{O}_3/\text{pH}11 \rightarrow$ Consumo elevado de O_3

Processo biológico

Aspergillus terreus: 35% \rightarrow 85% (14 dias, 1,5 min O_3)

Phanerochaete chysosporium: 100% (14 \rightarrow 7 dias, 1,5 min O_3)



○ Sistema homogêneo

- $O_3/-OH$; O_3/UV
- O_3/H_2O_2 ; $O_3/H_2O_2/UV$
- O_3/M^{n+} ; $O_3/M^{n+}/UV$

○ Sistema heterogêneo

- $O_3/\underline{\text{Catalisador sólido}}$



○ Óxidos metálicos

- Fe_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2

○ Metais ou óxidos metálicos suportados

- Cu/Al_2O_3 , Cu/TiO_2 , Ru/CeO_2 , TiO_2/SiO_2 , Fe_2O_3/Al_2O_3 , CeO_2/CA

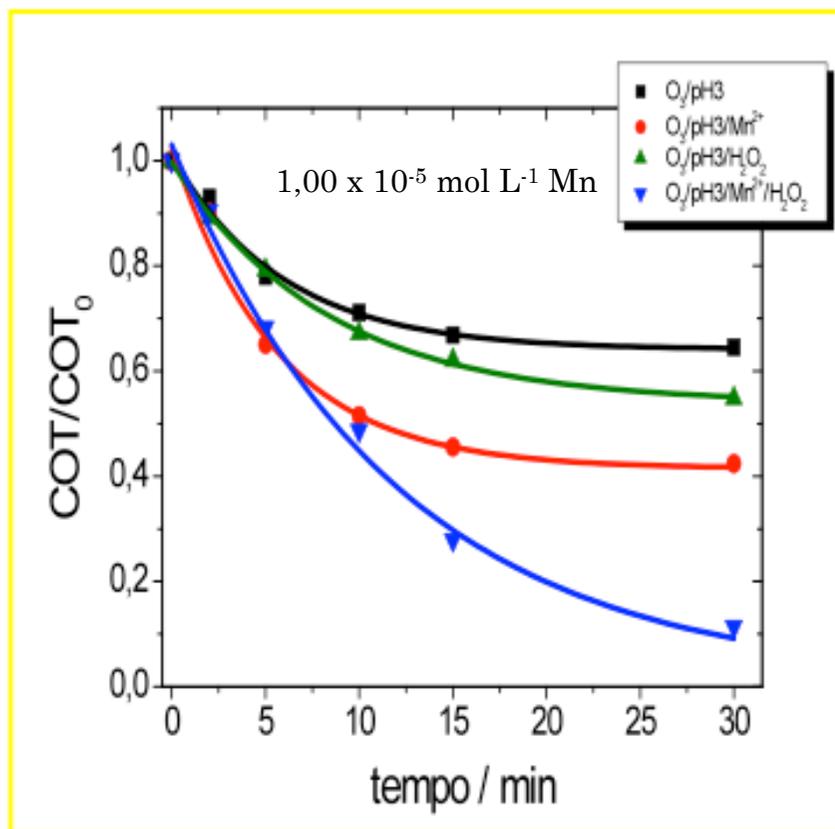
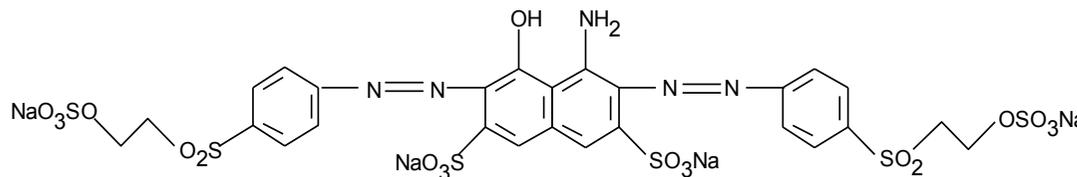
OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

$O_3/pH3/M^{n+}$

$M^{n+} = Mn, Fe$

H_2O_2

Corantes, fenóis, ácidos carboxílicos



Incremento na
Eficiência

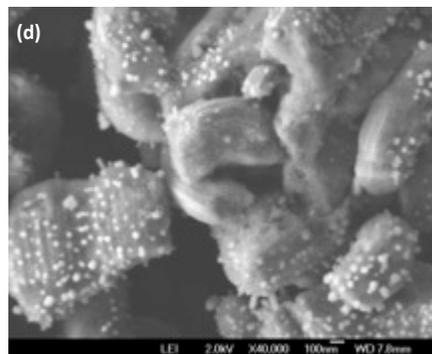
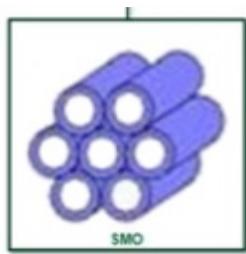
75% - 500%

razão de consumo (Q_{cons}) $O_3/pH3/Mn^{2+} < 50\%$

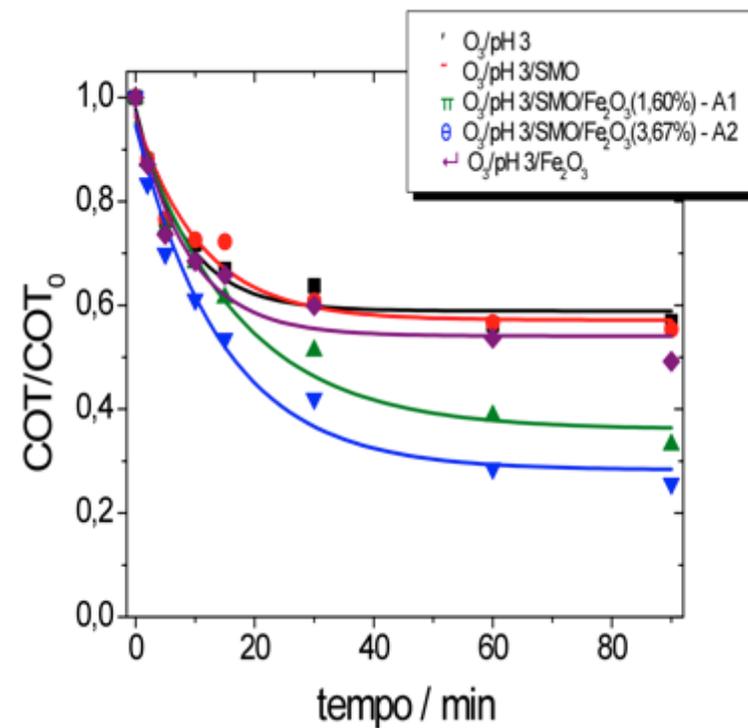
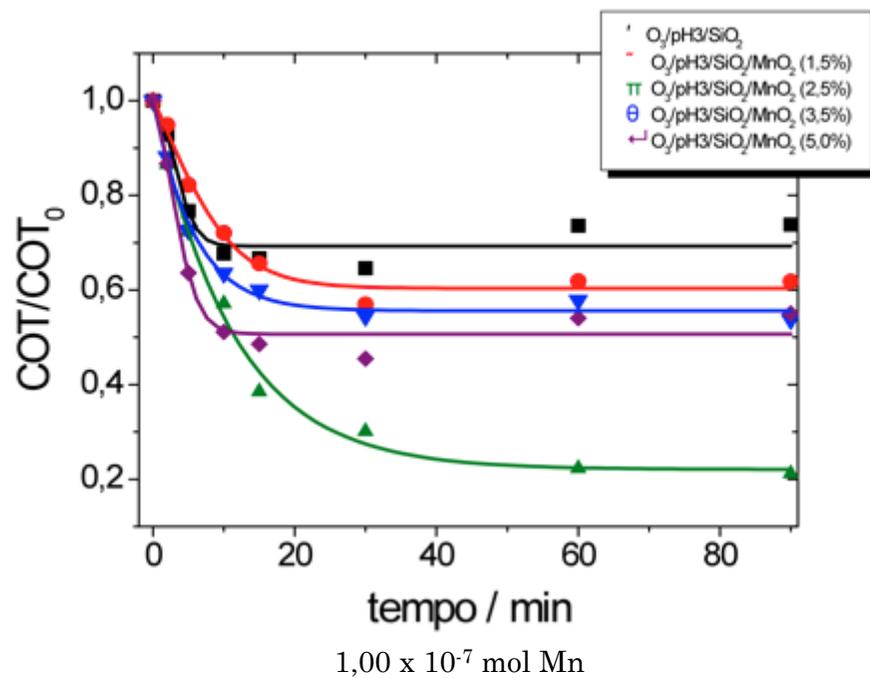


OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Sílica mesoporosa
ordenada

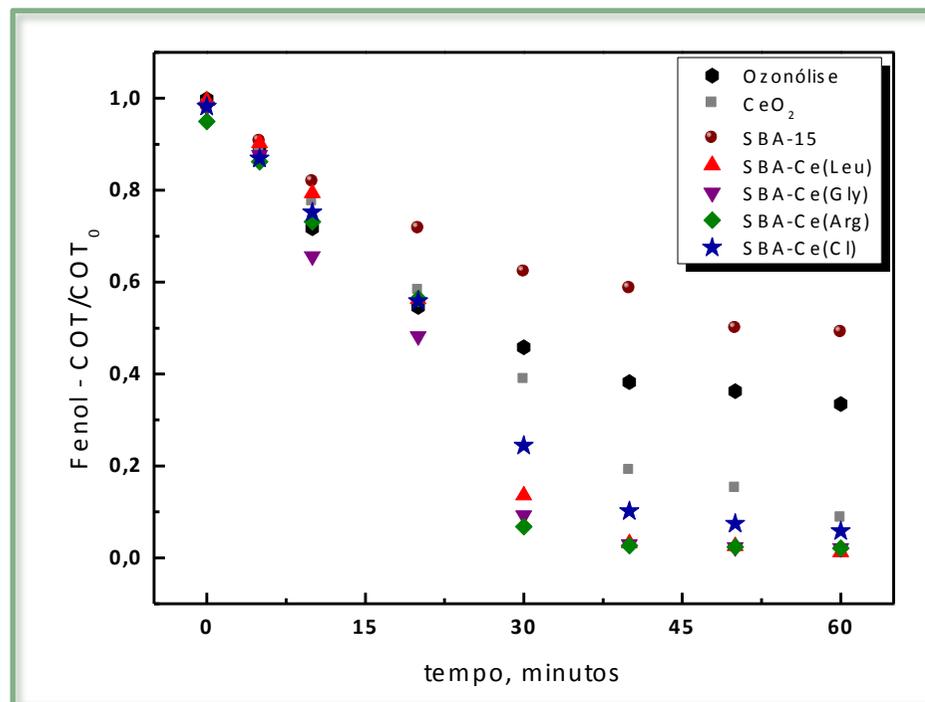
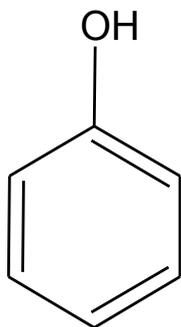


Área superficial:
750- 1500 m² g⁻¹



OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

○ SBA-Ce: fenol



carga catalisador
0,01 - 0,1 g L⁻¹:
25% - 250%

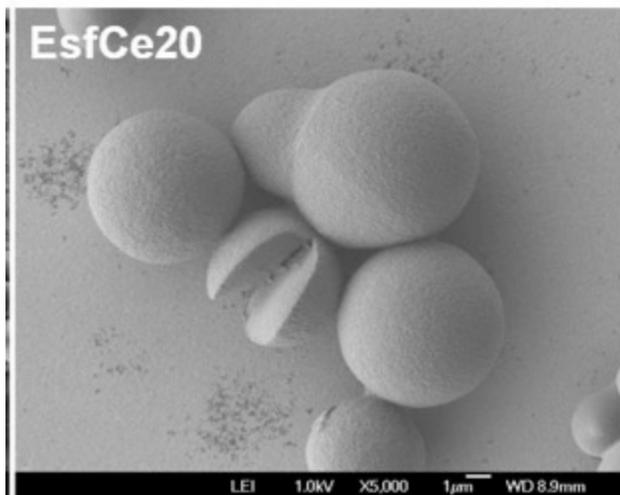
carga
0,5 - 1,0 g L⁻¹:
até 3 ordens de
grandeza

La, Ce, Pr, Nd, Fe, Co, Ni

incremento na
eficiência → 50% - 350%

OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

❖ Esferas de Carbono/CeO₂

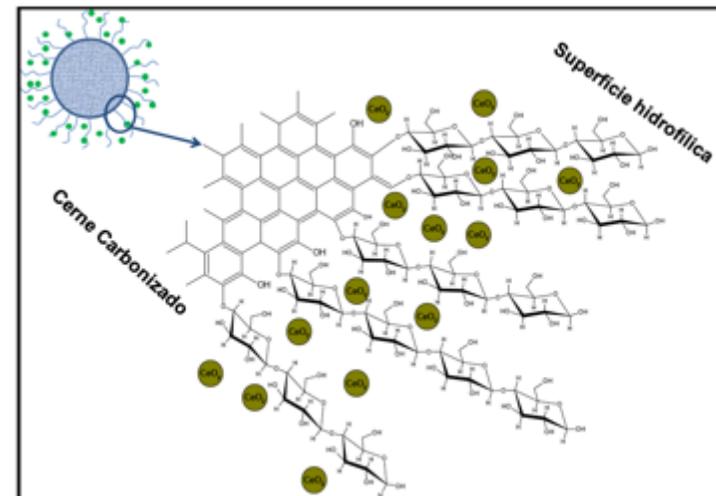


solução AQUOSA:
Ce³⁺ e glicose

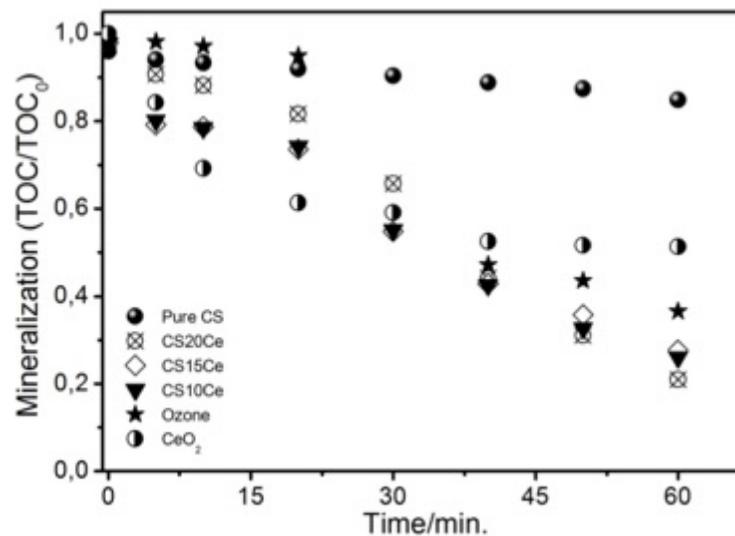
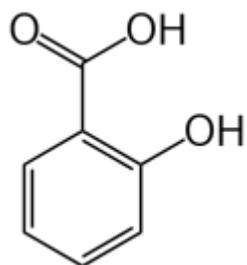
Diâmetro Médio

➤ Esf. Pura ≈ 0,5 µm

➤ Carb/CeO₂ ≈ 2 - 5 µm



superfície: CeO₂ cristalino



50% superior a O₃

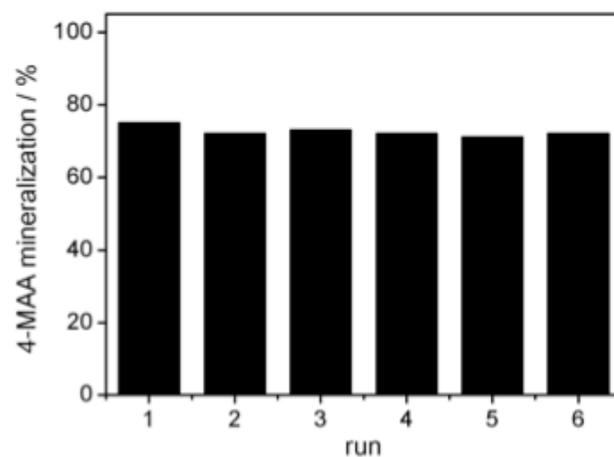
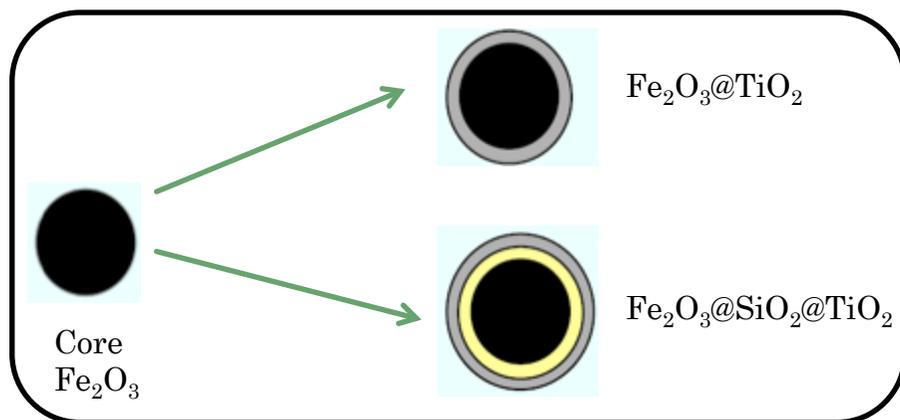
Consumo de O₃:

25 – 75% menor

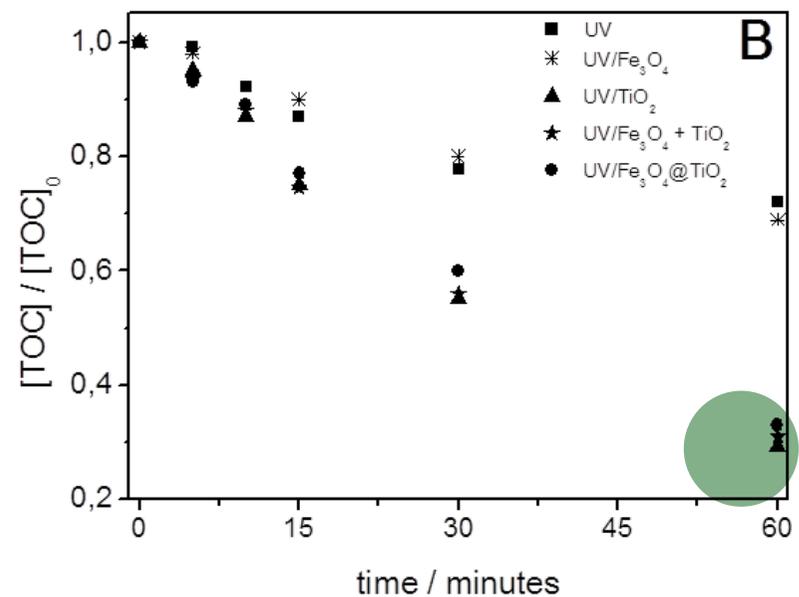
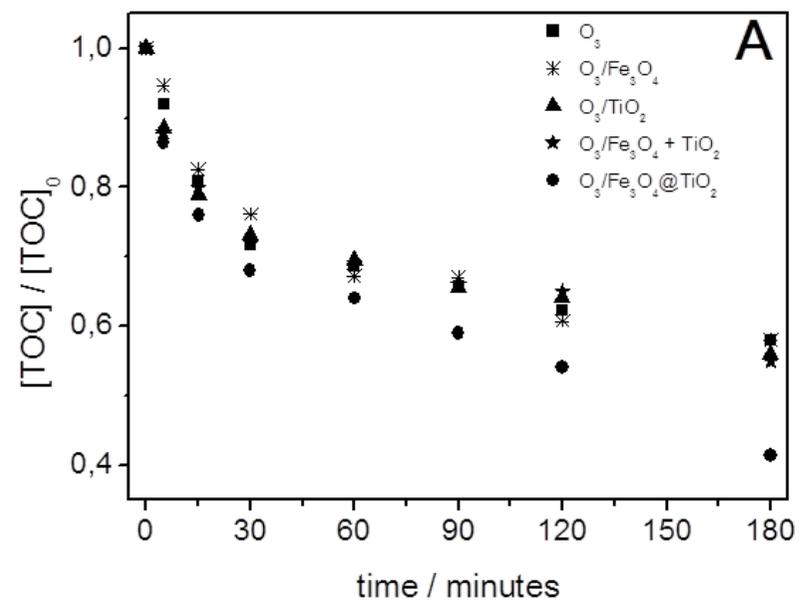
Preparação de diferentes
NP (Ag, Au, etc.)

Grafenos, ferro-magnéticos

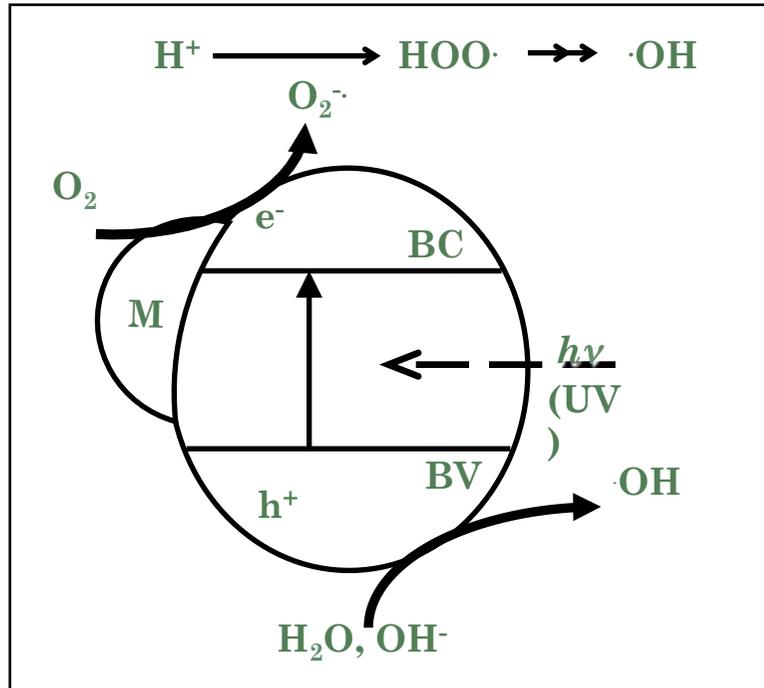
OZONIZAÇÃO CATALÍTICA



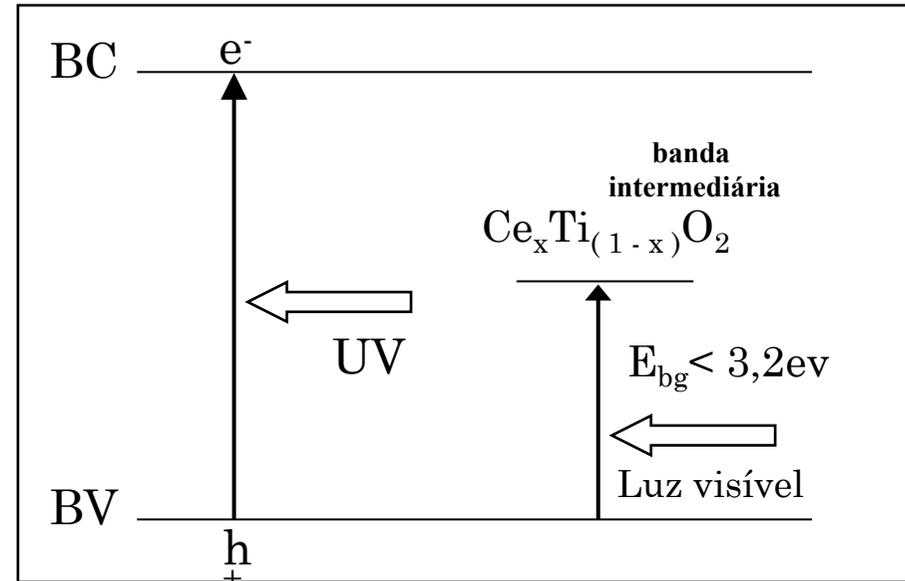
diâmetro médio = 10 nm



FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA



Ni; Cu; Rh; Pd; Ag; Au; Co; Pb; Hg

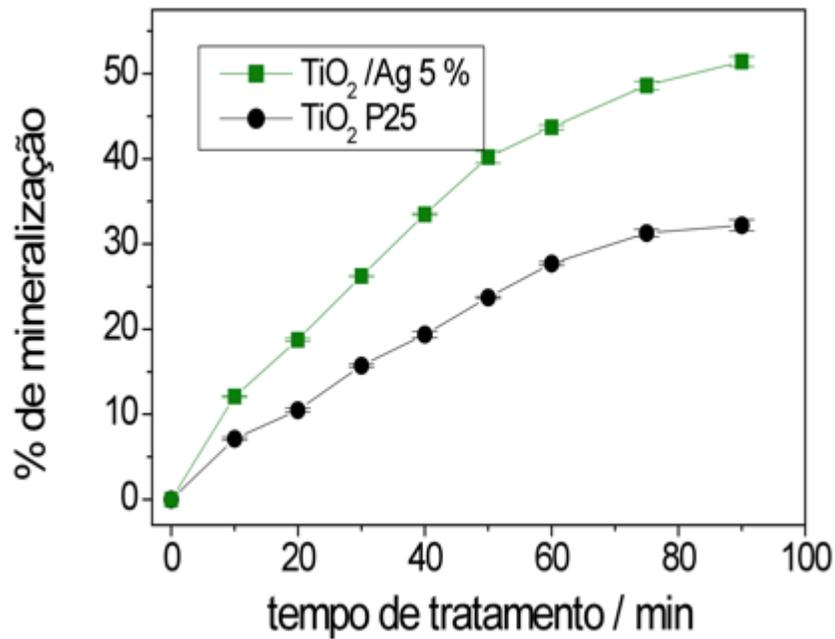
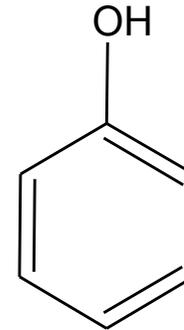


➤ La, Ce, Pr e Nd

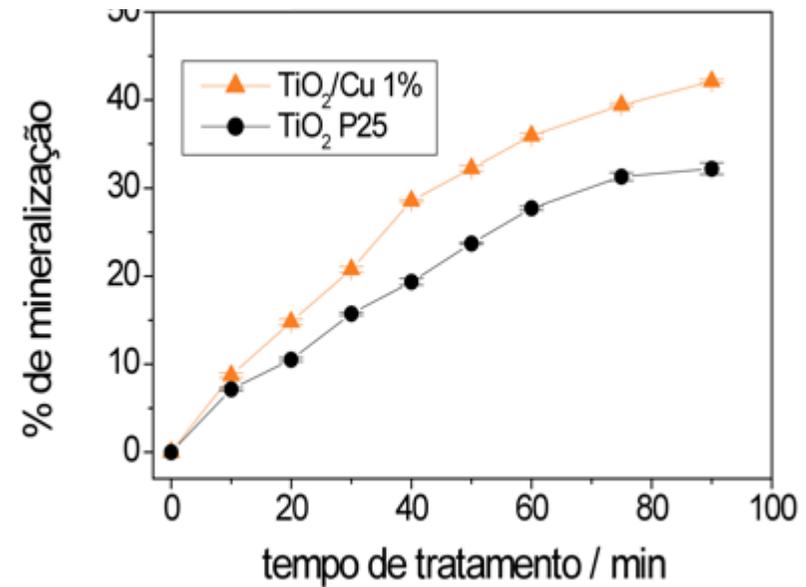


FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL – TiO₂ P25



prata = 60%

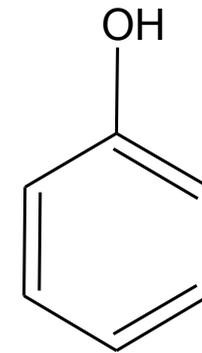
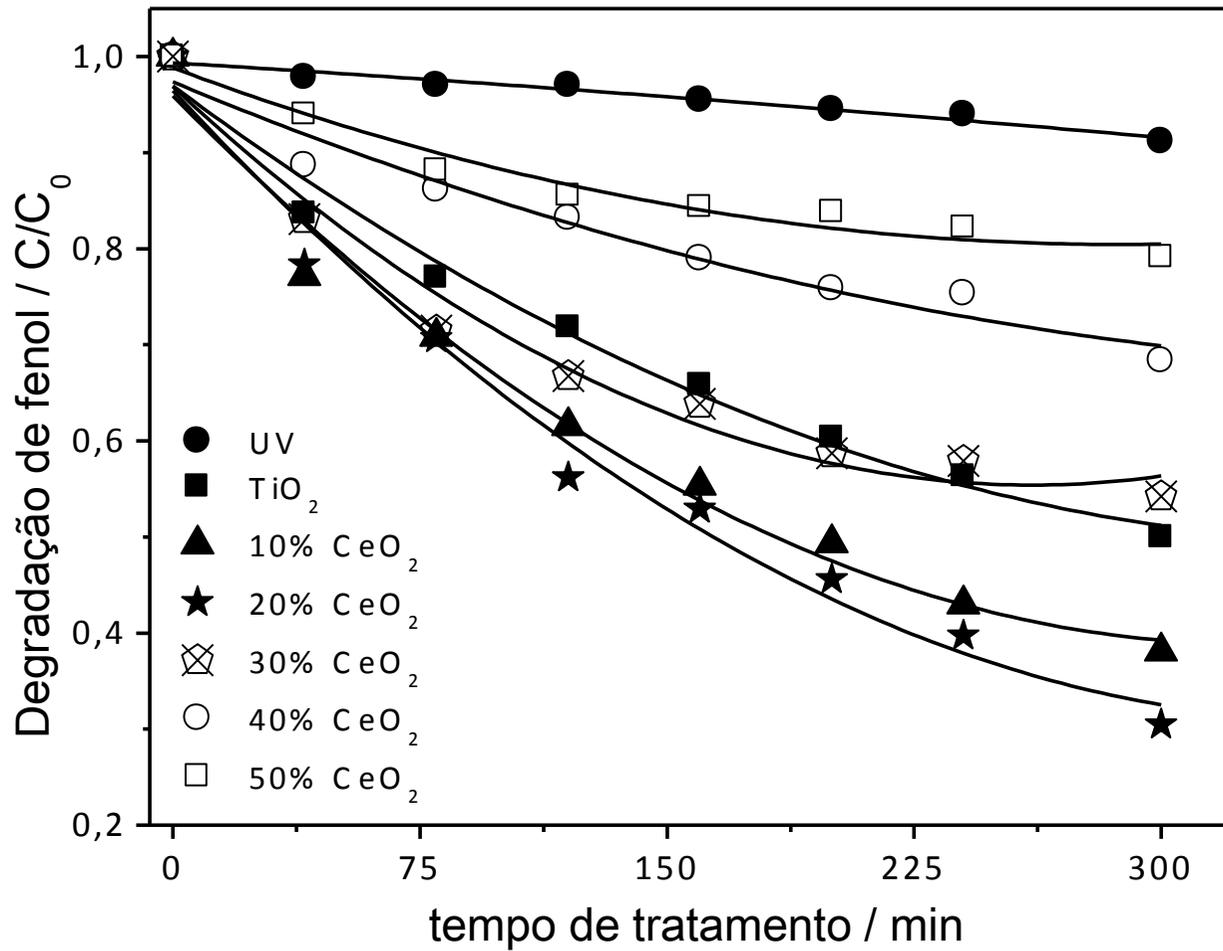


cobre = 30%

INFLUÊNCIA ROTA DE PREPARAÇÃO – TiO₂

Sol-gel // Precipitação homogênea

Óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 (precipitação simultânea)

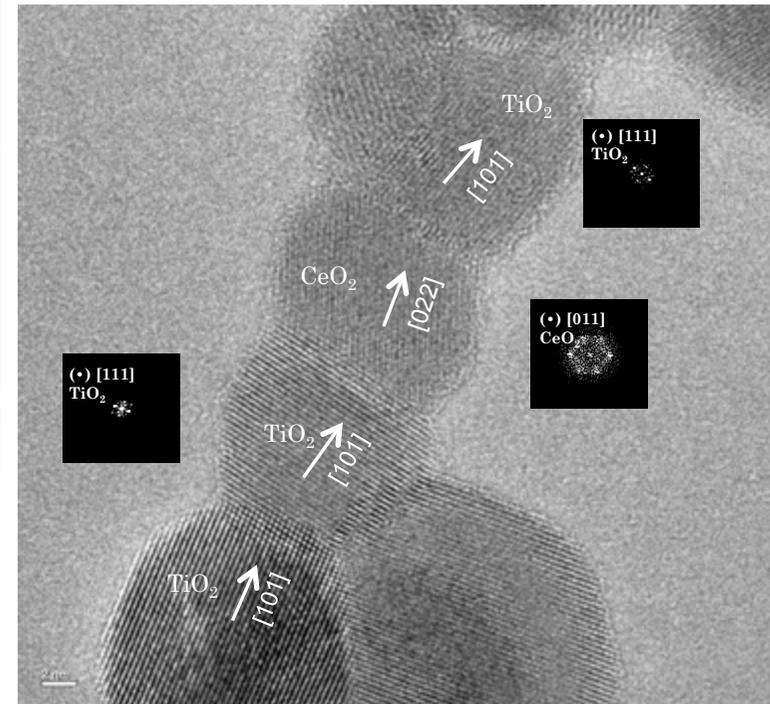
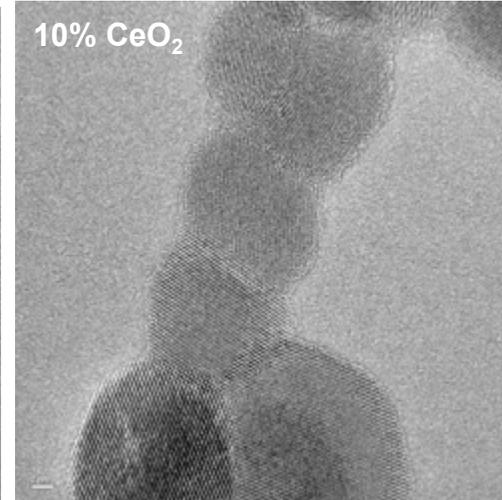
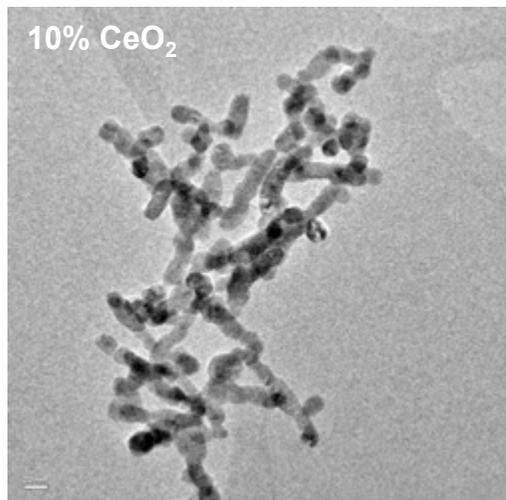
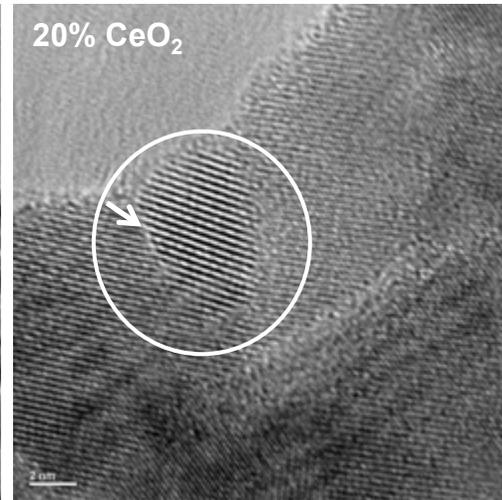
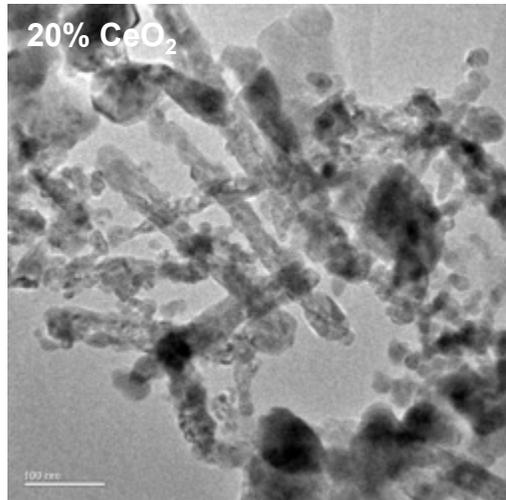


30-100% superior ao
 TiO_2 puro



FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2

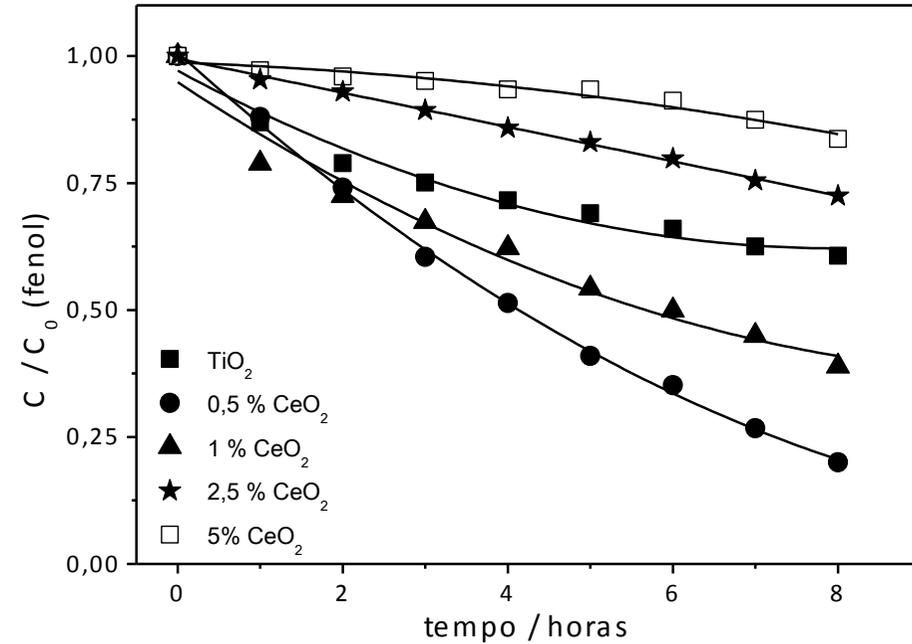
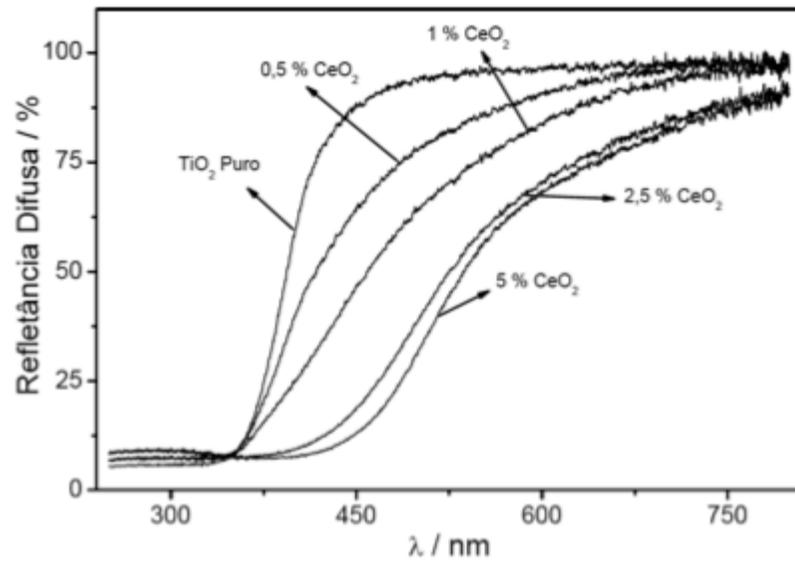


❖ Acoplamento orientado entre partículas e exposição de planos cristalográficos mais ativos.

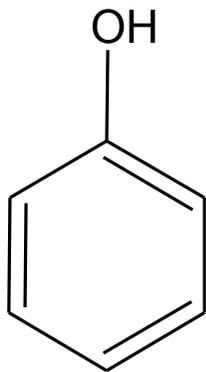
❖ Relação morfologia de partículas atividade fotocatalítica

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

TiO₂ dopado com CeO₂



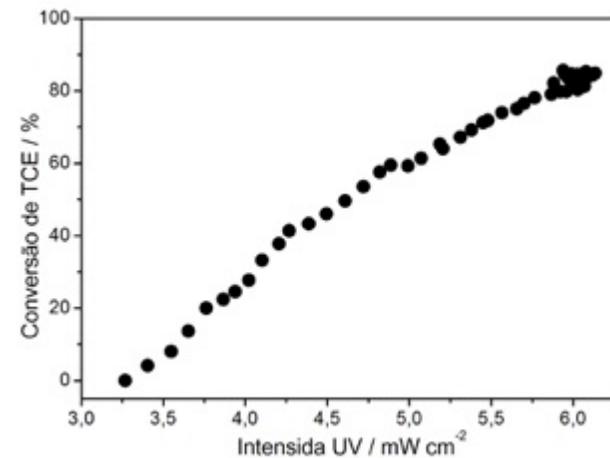
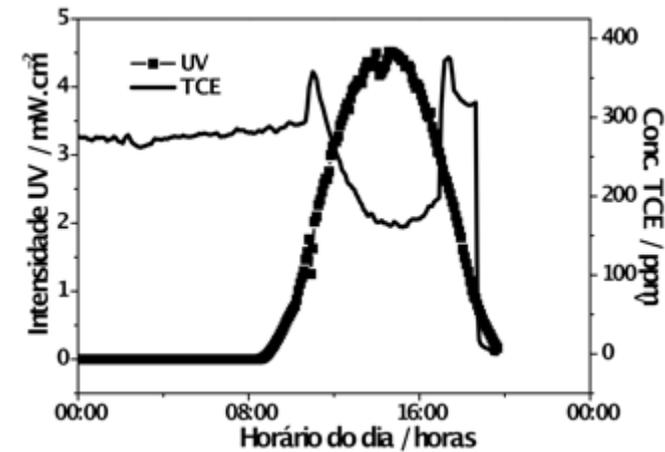
200% superior ao TiO₂ puro



	Materiais calcinados a 650°C				
	TiO ₂	0,5% CeO ₂	1% CeO ₂	2,5% CeO ₂	5% CeO ₂
Mineralização (%)	33	85	50	14	14

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

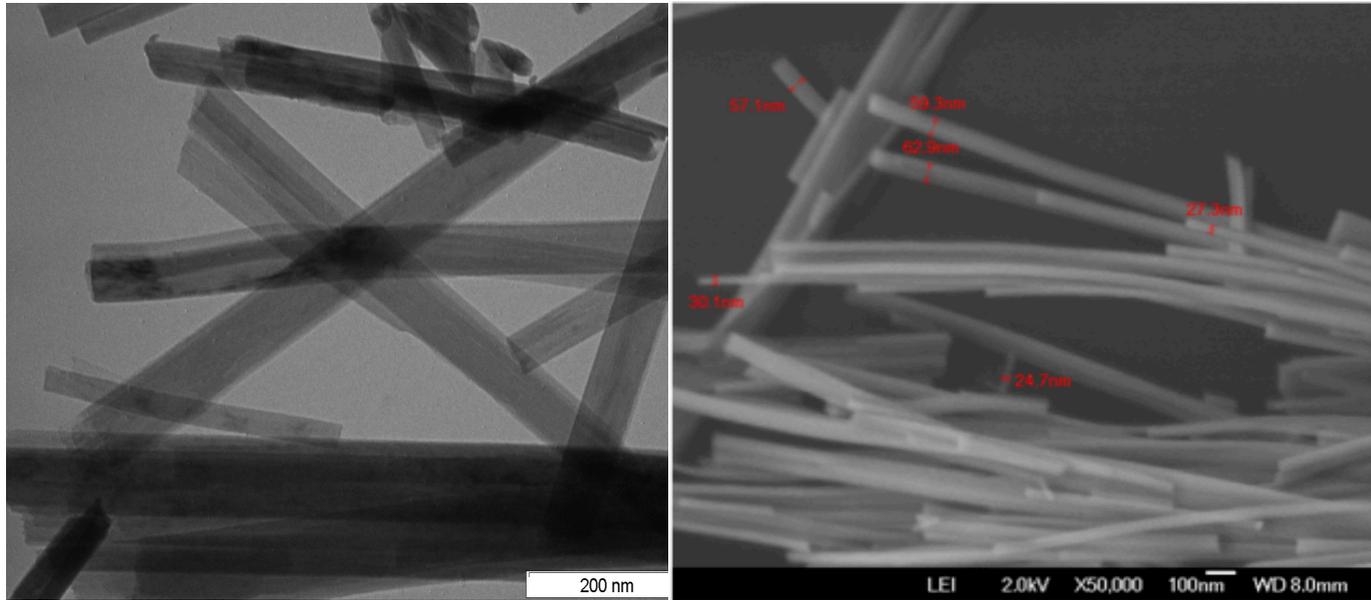
fotocatalisadores híbridos de SiMgO_x e TiO_2 na degradação de TCE empregando radiação solar



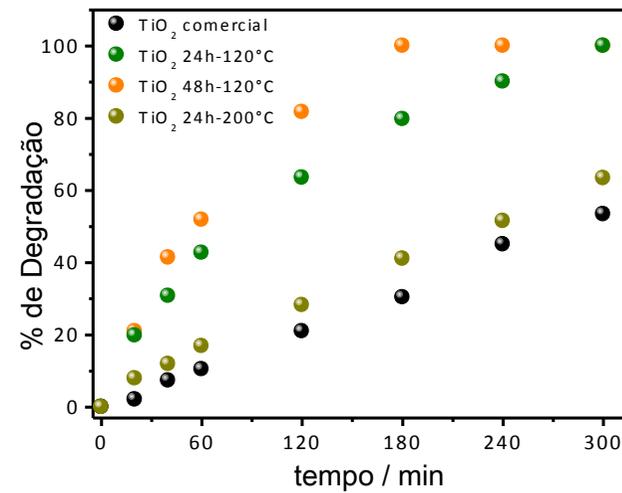
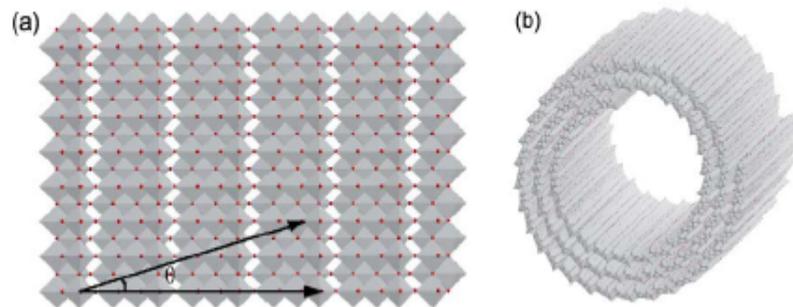
❖ Nos períodos noturnos pode-se aprisionar parte do TCE na estrutura porosa do material híbrido.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

- Tratamento hidrotérmico nanobastões/nanotubos de TiO_2



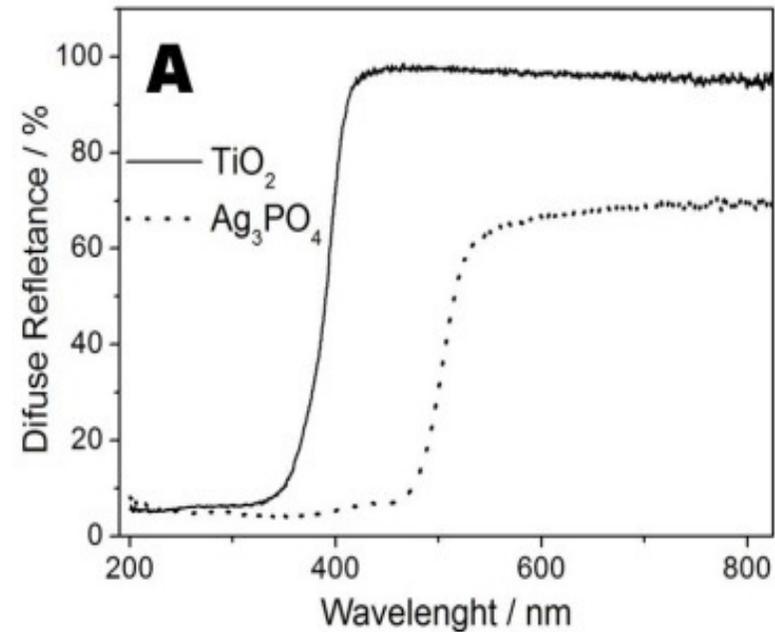
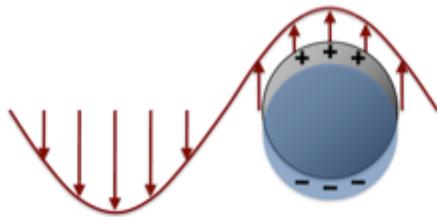
Aumento na área superficial > 50X



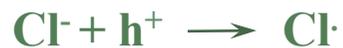
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

fotocatalisadores com atividade plasmônica de superfície

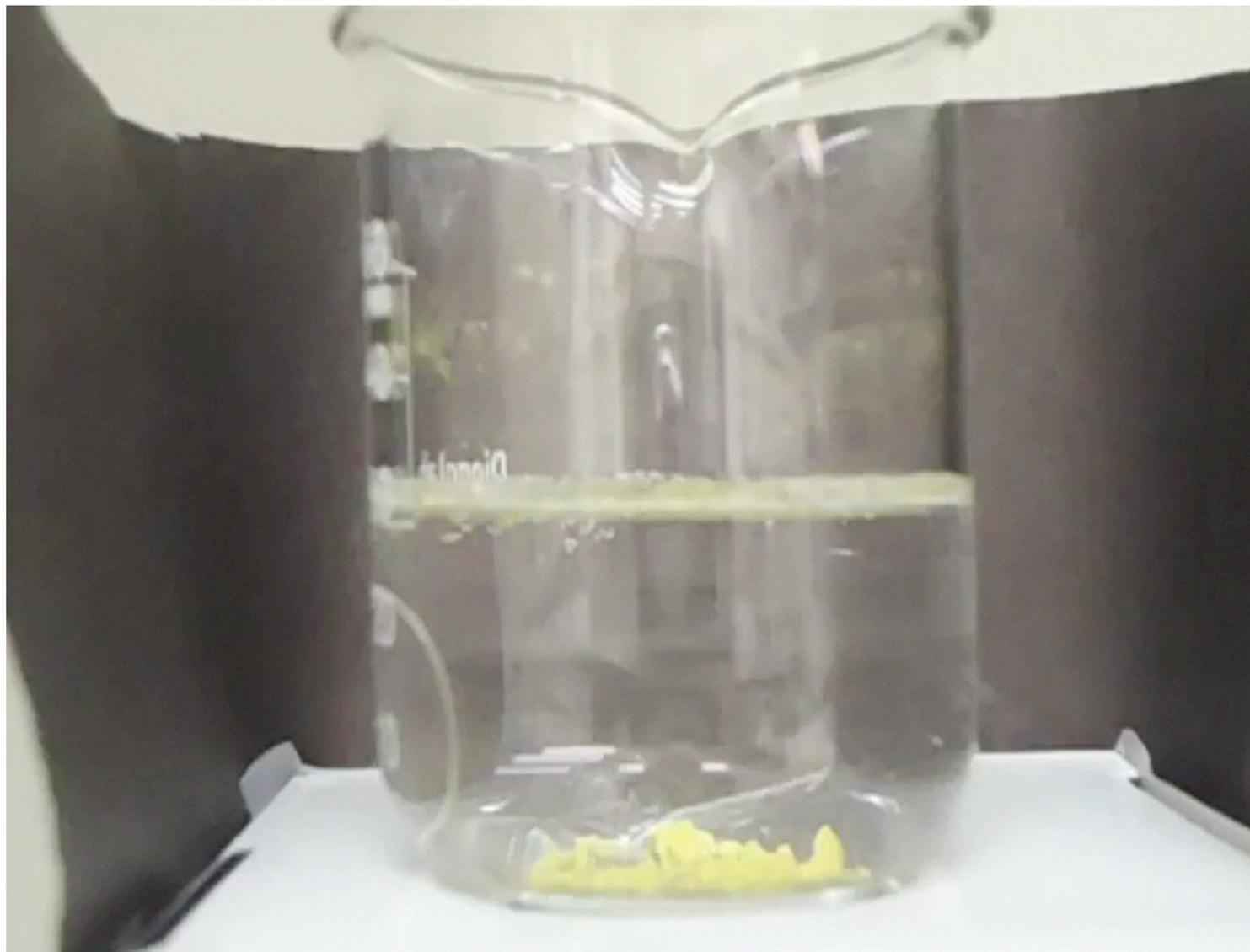
NP de metais, óxidos, sais



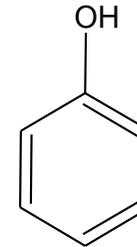
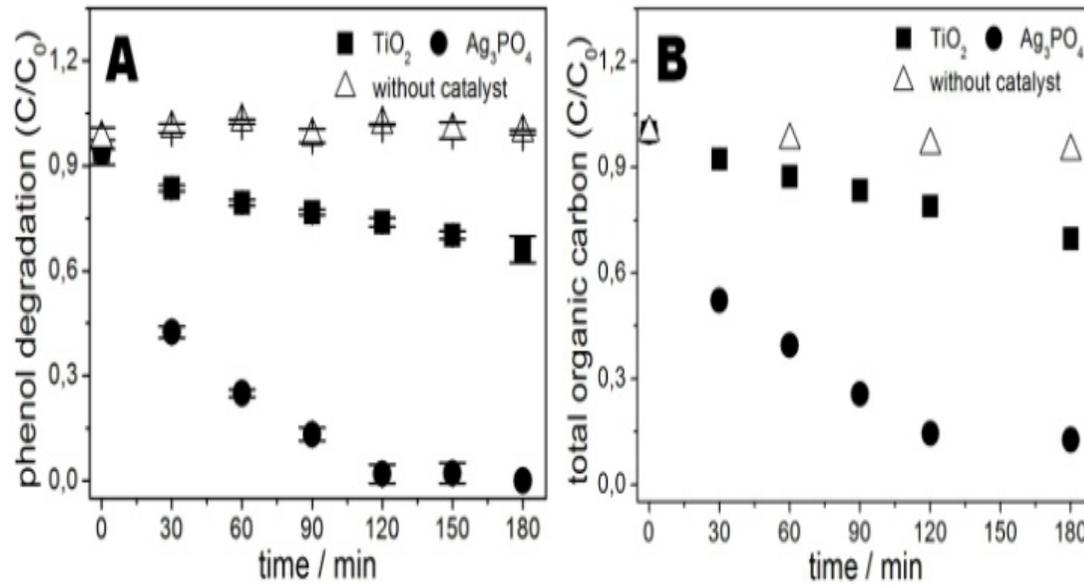
Se X = Cl



FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

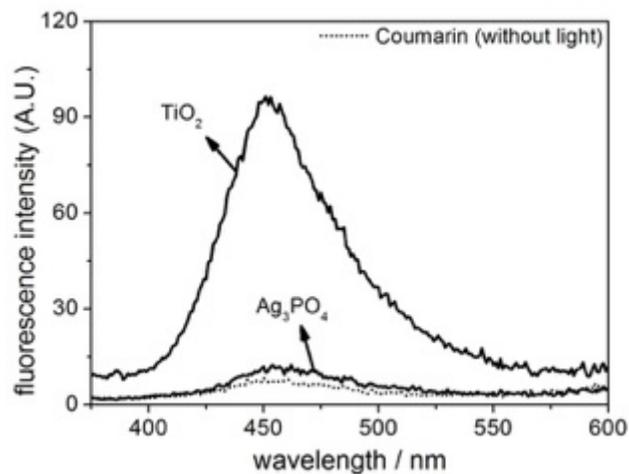


FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA



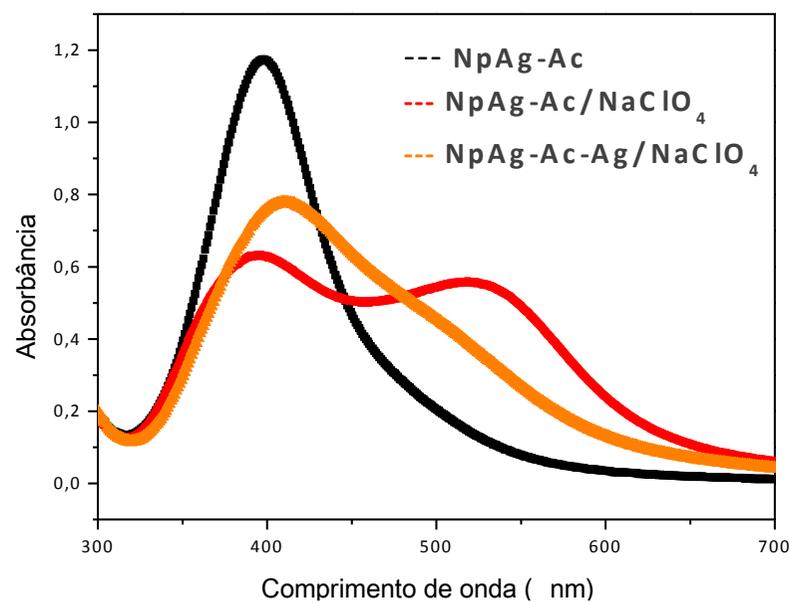
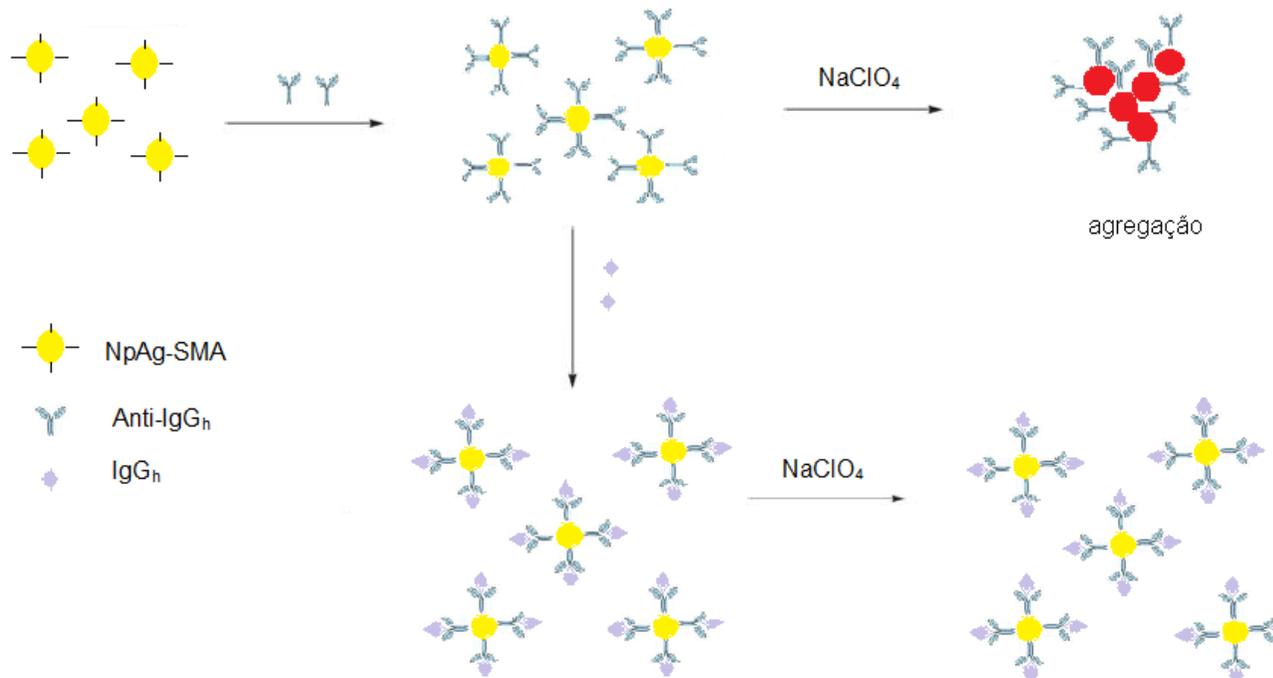
20 vezes
mais eficiente

reator CPC
(Compound Parabolic Concentrator)





Imunoensaio de anti-agregação



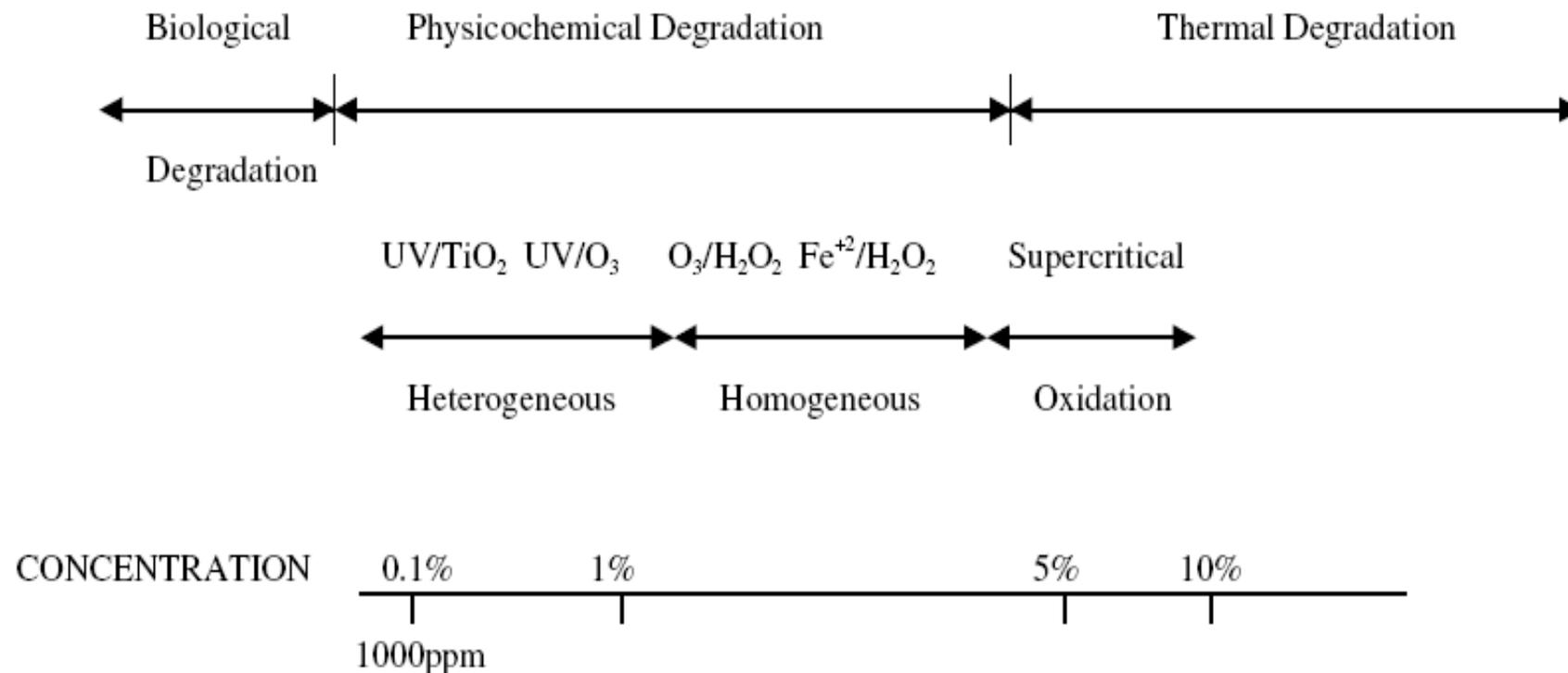
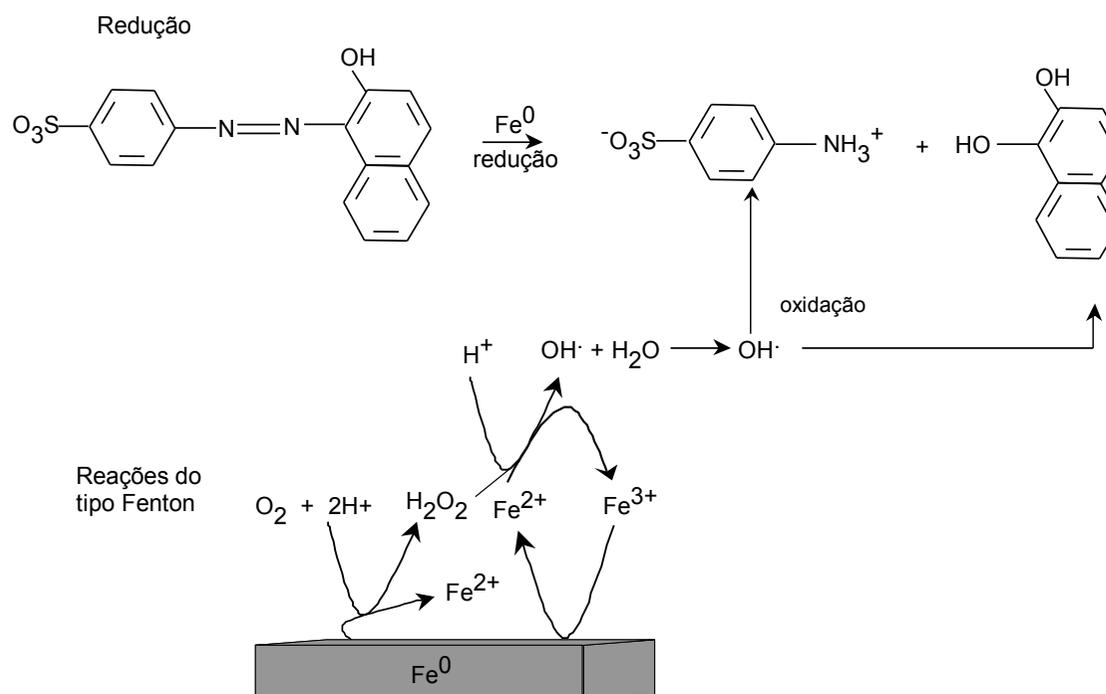


FIGURE 3.4
 Treatment technologies and their suitable concentrations.

❖ Complexidade dos rejeitos → inúmeras opções podem ser utilizadas na eliminação de poluentes

❖ Processos combinados



Aumento da biodegradabilidade





USA • US\$ 38.5 bilhão/96

→ passivo (450.000 sites) → US\$ 700 bi – 1,5 tri (30 anos/80%)

