

Desalogenação redutiva de organoclorados utilizando ferro elementar

Tatiana Langbeck de Arruda¹; Wilson de Figueiredo Jardim²

RESUMO

A desalogenação de compostos organoclorados foi avaliada objetivando a remediação de águas subterrâneas. Utilizou-se um sistema redutivo com ferro elementar e uma amostra de água subterrânea de um poço de monitoramento instalado na Usina Química de Cubatão da Rhodia, onde a concentração de alguns compostos atingia valores de até 400 mg L⁻¹, sendo monitorada a degradação de dez compostos majoritários. Foram utilizadas colunas de vidro preenchidas com ferro granulado, observando-se reduções significativas para a maioria dos compostos. A cinética de degradação observada foi de pseudo primeira ordem em relação ao contaminante e dependente do tempo de residência da amostra na coluna.

ABSTRACT

The dehalogenation of chlorinated compounds was evaluated aiming the remediation of groundwater. A reductive system using zero valent iron (ZVI) and a groundwater sample from Rhodia's Cubatão Chemical Plant were used, where the concentration of chlorinated compounds reached up to 400 mg L⁻¹ each. Ten major compounds were selected to be monitored during the process. A glass column packed with granulated iron was used, where markedly reductions were achieved for most compounds. The degradation kinetics followed a pseudo first order reaction in respect to the contaminant, and was dependent on the sample residence time in the column.

Palavras-Chave – ferro elementar, remediação, compostos clorados

¹ Centro de Pesquisas de Paulínia, Rhodia Poliamida & Especialidades Ltda. – Fazenda São Francisco s/nº – 13140-000 – Paulínia – SP, Brasil.
Fone: (19) 3874-8570, FAX: (19) 3874-8594; e-mail: tatiana.arruda@br.rhodia.com

² Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Cidade Universitária "Zeferino Vaz", CP 6154 – 13084-862 – Campinas – SP, Brasil.
Fone/FAX: (19) 3788-3135; e-mail: wfjardim@iqm.unicamp.br

1- INTRODUÇÃO

A contaminação de águas subterrâneas por compostos químicos tem se agravado nas últimas décadas, o que leva ao constante interesse da sociedade civil, legisladores e de pesquisadores por tecnologias capazes de abater tais poluentes [1].

Os métodos não-destrutivos, como por exemplo a adsorção sobre carvão ativado, promovem apenas a transferência de fase do contaminante e acabam gerando um passivo de difícil disposição. Do outro lado, encontram-se os métodos destrutivos tais como os POA (Processos Oxidativos Avançados), que envolvem a geração de radicais altamente reativos, como por exemplo, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de oxidar contaminantes orgânicos, gerando substâncias inócuas tais como a água, o gás carbônico e íons inorgânicos [2] ou ainda, transformá-los em compostos intermediários mais biodegradáveis [3].

Apesar dos POA serem uma alternativa de tratamento bastante promissora, os compostos halogenados reagem lentamente com os radicais hidroxila, sendo a reação de eliminação para essas espécies muito mais rápida quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas e não oxidativas [4]. Isso significa que o ferro elementar aparece como uma ferramenta poderosa na remediação de águas contaminadas com compostos clorados.

2- SITUAÇÃO ATUAL E OBJETIVO DO TRABALHO

As águas subterrâneas, que hoje, são tratadas pela RHODIA via um sistema de adsorção em leitos de carvão ativado, operam de acordo com o fluxograma de blocos a seguir (Figura 1):

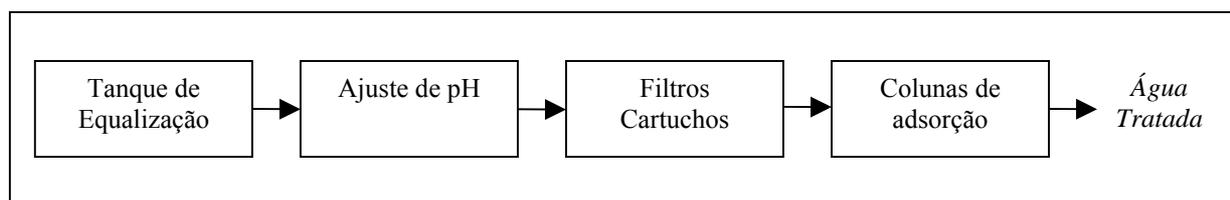


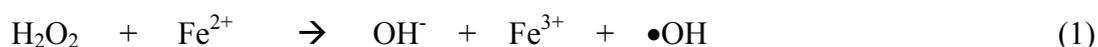
Figura 1: Fluxograma de blocos do sistema de tratamento por carvão ativado

A água tratada retorna ao ambiente de acordo com o estabelecido pelo CONAMA (2005) [5] enquanto os leitos de carvão (após saturação) partem para incineração. Portanto, o principal objetivo deste trabalho foi buscar um tratamento destrutivo alternativo para as estações de tratamento de água subterrânea da Rhodia que operam com leitos de carvão ativado.

3- REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$)

Os estudos de degradação de compostos orgânicos por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solos e águas subterrâneas, foram inicialmente testados para os derivados de petróleo – naftaleno, fenantreno, pireno, fenóis – e mais tarde, para os solventes clorados – como, por exemplo, PCE, TCE [6]. No entanto, o peróxido de hidrogênio sozinho não é um bom oxidante para a maioria dos compostos orgânicos. A combinação de H_2O_2 com sais de ferro (reagente de Fenton) gera radicais hidroxila, que possuem alto poder oxidante [7].

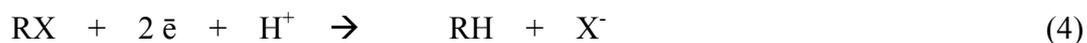


3.2 – Desalogenação Redutiva com Ferro Elementar (Ferro de Valência Zero)

O par redox formado pelo ferro metálico em seu estado elementar, Fe^0 , e a forma aquosa dissolvida, Fe^{2+} , tem um potencial padrão de redução de $-0,440\text{V}$.



Isto faz do ferro elementar um poderoso agente redutor para uma variedade de substâncias entre elas, íons hidrogênio, carbonato, sulfato, nitrato e oxigênio. Haletos de alquila também podem ser reduzidos pelo ferro. Na presença de um doador de prótons, como por exemplo, a água, eles podem sofrer desalogenação redutiva [8]:



O potencial padrão de redução para a semi-reação acima varia entre $+0,5$ a $+1,5\text{V}$ em pH 7,0. Assim, a diferença de potencial entre as reações 3 e 4 indica um favorecimento termodinâmico sob uma variedade de condições. A reação abaixo, por exemplo, mostra a oxidação do ferro com um haleto de alquila.



4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Ensaio Redutivo com Recirculação

Foram realizados ensaios de redução visando à destruição de inúmeros contaminantes de interesse. O sistema com recirculação era composto por uma coluna de vidro preenchida com ferro elementar e um reservatório com capacidade para 1 L de amostra.

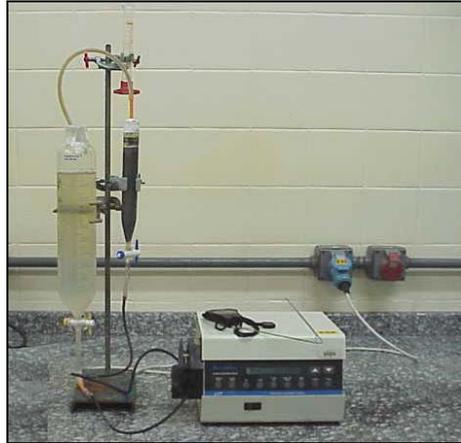


Figura 2: Foto ilustrativa do sistema redutivo de destruição com reciclo da amostra

4.2 – Ensaio Redutivo com Passagem Única

Um segundo tipo de ensaio com ferro foi realizado. Neste sistema a amostra tinha passagem única, em diferentes vazões, por uma coluna de vidro preenchida com ferro. As amostras eram retiradas em função do volume de poro que passava pela coluna.



Figura 3: Foto ilustrativa do sistema redutivo de destruição com passagem única

4.3 – Análises de acompanhamento realizadas

- Carbono orgânico total (COT) – determinado seguindo-se a metodologia padrão ISO 8245 (1999) [9], utilizando-se um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-5000.
- Cloreto (íon conservativo e traçador da destruição dos compostos clorados) – determinado por potenciometria, utilizando titulador automático Metrohm 682 Titroprocessor e também, por cromatografia iônica (Dionex).
- Ferro (padrão de lançamento para o rio e padrão de potabilidade – Portaria 518 MS, 2004 [10]) – determinado por ICP OES (Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente).
- Compostos organoclorados – determinados por Cromatografia Gasosa com detetor de captura de elétrons.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro ensaio de recirculação, realizado a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$ revela que o tratamento foi efetivo para praticamente todos os compostos presentes nesta amostra (Tabela 1). Em uma vazão duas vezes superior ($5,6 \text{ mL min}^{-1}$), observa-se que o regime de escoamento é importante no tratamento com ferro elementar (Tabela 2). Cabe descrever que o volume de poro da coluna era de 39% e foi determinado experimentalmente.

Tabela 1: Concentração dos compostos organoclorados no segundo ensaio com ferro elementar realizado a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$

Tempo (horas)	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	CHCl_3	CCl_4	$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$
0	91908	277388	2536	40126	1257	537	< 0,5	125	532	1670
6	43755	369	179	2007	< 0,1	142	< 0,5	38	26	670
12	30988	117	112	984	< 0,1	83	< 0,5	34	5	66
18	23769	74	74	582	< 0,1	105	< 0,5	35	7	50
24	13860	15	49	364	< 0,1	97	< 0,5	25	7	11
30	10492	1	34	264	< 0,1	76	< 0,5	25	8	7

Tabela 2: Concentração dos compostos organoclorados no terceiro ensaio com ferro elementar realizado a $5,6 \text{ mL min}^{-1}$

Tempo (horas)	Concentração de Organoclorados ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	CHCl_3	CCl_4	$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$
0	65139	325814	2983	48934	2380	3158	384	650	3161	1453
3	87301	757	1008	12012	< 0,1	1001	108	79	64	202
6	78396	312	696	7253	< 0,1	838	97	83	25	43
9	42882	122	349	3242	< 0,1	420	57	71	23	36

Para alguns compostos, foi notado uma reação de pseudo primeira ordem em relação ao substrato [8];[11], reação esta que começa a se desviar desse comportamento, provavelmente pelo aumento da passivação da superfície do ferro [12]. Alguns autores relatam que em experimentos realizados com ferro, a lavagem do mesmo com solução diluída de HCl fornece uma descloração mais rápida, visto que esse procedimento resulta em uma superfície limpa, mais bem definida e reprodutível.

Nos ensaios com passagem única testaram-se quatro vazões de tratamento, a saber: 100 mL min^{-1} , 39 mL min^{-1} , 10 mL min^{-1} e 1 mL min^{-1} , sendo as amostras retiradas em função do volume de poro que passava pela coluna, neste caso 1, 10 e 100 vezes o volume de poro, além da amostra inicial.

Os resultados revelam que esse processo é limitado pela cinética da reação, uma vez que à medida que o tempo de residência aumenta, as taxas de degradação melhoram (Figura 4). Dessa maneira, é possível determinar o tempo de residência ótimo em função do objetivo que se quer alcançar, ou seja, onde se pretende chegar em termos de concentração final.

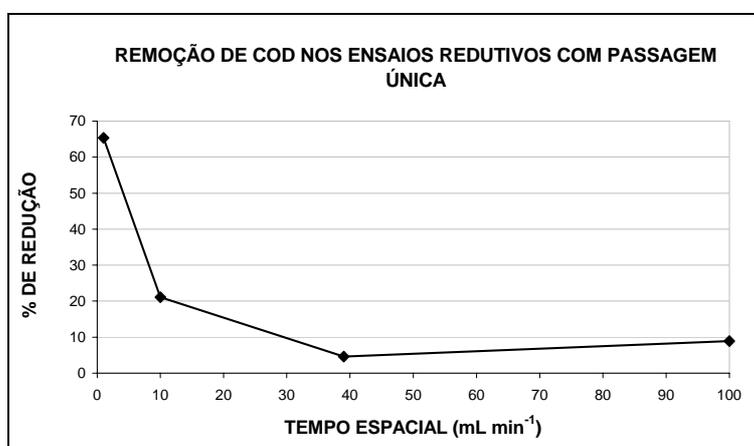


Figura 4: Porcentagem de remoção de COT nos ensaios de degradação redutiva com passagem única

6- CONCLUSÃO

O uso de ferro elementar como elemento redutor em amostras reais de água subterrânea contaminada com organoclorados apresentou bons resultados, com reduções acima de 99% para a maioria dos compostos avaliados (tetracloroeto de carbono; tricloroetileno; tricloroetano; hexafluoroetano; hexafluorobutadieno; tetraclorobenzeno; pentaclorobenzeno; hexafluorobenzeno e pentaclorofenol), exceto para o tetracloroetileno e o clorofórmio, que se mostraram bastante recalcitrantes. A cinética de degradação observada foi de pseudo primeira ordem em relação ao contaminante e dependente do tempo de residência da amostra na coluna.

Cálculos realizados com base nas Estações de Tratamento de Águas Subterrâneas da Rhodia estimam ganhos de até R\$ 3 milhões frente ao processo atual de adsorção em carvão ativado. Dados experimentais mostram que o processo redutivo apresenta um custo-benefício bastante atrativo frente às tecnologias convencionais de transferência de fase.

Com base nestes dados, conclui-se que o ferro elementar é uma tecnologia emergente bastante promissora no tratamento de compostos clorados. Evidentemente há que se investigar mais detalhadamente algumas figuras de mérito como o tipo de ferro empregado, tempo de contato, produtos de corrosão, longevidade das colunas e/ou barreiras contendo ferro, bem como análises econômicas, as quais são caso-específicas.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SATO, C.; Hartenstein, S. D.; Motes, W. (2001) **Photosynthesis of TCA, TCE, and PCE in Flow-Through Reactor System**, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 127 (7), p.620-629.
- [2] LEGRINI, O.; Oliveros, E. Braun, A. M. (1993) **Photochemical Processes for Water Treatment**. *Chemical Reviews*, vol. 93 (2), p. 671-698.
- [3] HIGARASHI, M. M. (1999) **Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP.
- [4] PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. (2005) **Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes**, *Química Nova*, vol. 28 (1), p. 130-136.
- [5] Brasil, **Resolução CONAMA Nº 357 de 17 de Março de 2005** - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação no **Diário Oficial da União**: 18/03/2005. (Revoga a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986).
- [6] SIEGRIST, R. L.; Urynowicz, M. A.; West, O. R.; Crimi, M. L.; Loew, K. S. (2001) **Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation using Permanganate**, Battelle Press, 505 King Avenue, Columbus, Ohio, 348p.
- [7] PERA-TITUS, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S. (2004) **Degradation of Chlorophenols by Means Advanced Oxidation Processes: A General Review**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 47, p. 219-256.
- [8] MATHESON, L. J.; TRATNYEK, P. G. (1994) **Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal**, *Environmental Science & Technology*, vol. 28, p.2045-2053.
- [9] **ISO 8245:1999** – International Standardization for Organization – *Water Quality*. – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).

[10] Brasil, **Portaria nº 518 de 25 de Março de 2004** – MINISTÉRIO DA SAÚDE - Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, Distrito Federal, 26 de Março de 2004, Seção 1, p. 266-270. (Revoga a Portaria nº1469, de 29 de dezembro de 2000).

[11] SWEENEY, K. H.; FISCHER, J. R. (1972) **Reductive degradation of halogenated pesticides**. *U.S. Patent* No. 3640821. Feb. 8, 1972.

[12] FARRELL, J.; Kason, M.; Melitas, N.; Li, T. (2000) **Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene**, *Environmental Science & Technology*, vol. 34(3), p.514-521.