

DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS ATRAVÉS DA REDUÇÃO COM NANO PARTÍCULAS DE FERRO ZERO.

Sandro Froehner; Erissen Cardoso da Luz; Karina Scurupa Machado

Resumo – Foi investigado o uso de nano partículas de ferro zero (ZVI) na redução do PCE. A reação de redução do PCE por ZVI teve como produtos o tricloroetileno (TCE), dicloroetileno nas formas cis e trans (cis-DCE e trans-DCE). As reações foram realizadas em dois sistemas diferentes: i) bentonita hidrofobicamente modificada e impregnada com partículas de ZVI; ii) ZVI adsorvidas com hexadeciltrimetilamônio (ZVI-CTAB). Nos dois sistemas a presença de sítios hidrofóbicos na superfície permitiu a inclusão das moléculas do PCE assim como do agente redutor. Os resultados mostraram que o PCE é rapidamente adsorvido nos sítios hidrofóbicos e então degradado. A constante de velocidade para a reação de degradação do PCE na presença da bentonita hidrofobicamente modificada e com ZVI foi de $0,180 \text{ h}^{-1}$. Enquanto que na presença de ZVI-CTAB foi de 0.215 h^{-1} . A degradação também foi realizada em colunas preenchidas com 5 e 20 % de bentonita modificada e impregnada com ZVI e colunas preenchidas com as mesmas proporções de ZVI-CTAB. Os resultados mostraram que existe degradação do PCE. Aproximadamente 70 % foi degradado ou retido, embora a presença de cis-DCE comprove a redução pelas partículas de ZVI. Os produtos formados foram o cis-DCE e o TCE.

Abstract. It was investigated the use of nano particles of zero iron (ZVI) in the reduction of PCE. The PCE reduction by ZVI gives the following products; TCE, dichloroethylene in cis and trans forms (cis-DCE and trans-DCE, respectively). The reactions were performed in two systems i) hydrophobic modified benonite impregnated with ZVI particles; ii) ZVI adsorbed with hexadecyltrimethylammonium (ZVI-CTAB). The results showed that the PCE is rapidly adsorbed on the hydrophobic sites and then degraded. The rate constant for the system containing ZVI-CTAB was 0.215 h^{-1} , while for the system containing hydrophobic bentonite and ZVI was 0.195 h^{-1} . Identical experiments were performed, but in columns filled with 5 and 20% of hydrophobic bentonite impregnated with ZVI and filled with the same proportions of

¹Afiliação: Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Ambiental, Curitiba-PR. Tel. 41 3361 3146. Fax 41 3361 3143. e-mail: froehner@ufpr.br; erissen06@hotmail.com; ksmachado@hotmail.com.

ZVI-CTAB. The results showed that PCE is rapidly reduced. Approximately 70% of PCE was degraded or retained in column, although the presence of cis-DCE indicate reduction by ZVI particles. The resulting products were cis-DCE, and TCE. Qualitatively, by the resulting products, a β -elimination mechanism is suggested. Finally, the results showed that the PCE is rapidly reduced by ZVI and can therefore be an alternative in the removal of organochlorine compounds, such as PCE, from contaminated areas.

Palavras-chave: compostos organoclorados, barreiras reativas, ferro zero.

Introdução

A contaminação de solos e águas subterrâneas com compostos organoclorados tais como o percloroetileno (PCE) e tricloroetileno (TCE), assim como outros compostos organoclorados tem resultado em inúmeros trabalhos na tentativa de desenvolver técnicas e metodologias para a mitigação de organoclorados (Katsenovich and Wilhelm, 2009). Compostos organoclorados são considerados como persistentes no meio ambiente. Geralmente tais compostos são tóxicos aos microorganismos e apresentam solubilidade muito baixa em água. Tais características são determinantes para a persistência no meio ambiente, já que a ligação carbono-cloro é difícil para romper especialmente através de reações microbiológicas, e nem sempre existe biodisponibilidade de compostos organoclorados devido à baixa solubilidade. Entretanto, compostos organoclorados, como o percloroetileno (PCE) pode ser degradado através da redução com ferro com estado de valência zero (ZVI). Dependendo do mecanismo pode-se chegar a mineralização do contaminante organoclorado, ou seja, formação de CO_2 e H_2O (Figura 1).

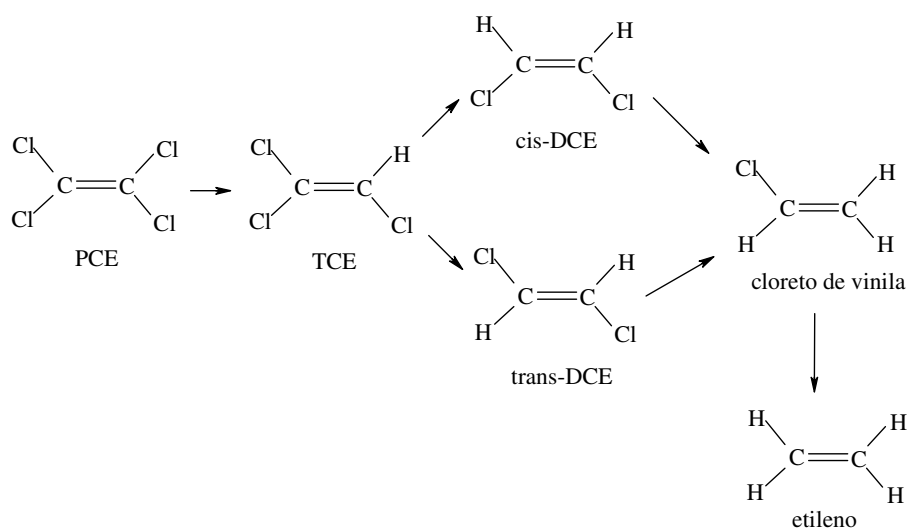


Figura 1. Produtos da reação de redução do PCE através de partículas de ferro com valência zero.

Devido às características químicas e, principalmente à toxicidade de tais compostos muitas metodologias já foram sugeridas para a redução ou eliminação dos organoclorados presentes no solo e na água (subterrânea ou superficial) (Smith et al., 2003). Como é sabido, compostos organoclorados, quando lançados no meio ambiente, são prontamente adsorvidos por superfícies hidrofóbicas, como sedimentos, matéria orgânica em suspensão, ou mesmo em solos com alto teor de carbono orgânico (Froehner et al., 2009). Uma vez adsorvido, a degradação pode ser ainda mais lenta. Contudo, compostos organoclorados podem ser adsorvidos em ambientes propícios para que

reações de degradação ocorram, ou seja, em ambientes em que possa haver contato entre agente redutor e contaminante.

Nos últimos anos tem sido freqüente o uso de argilas hidrofobicamente modificadas com o intuito de reter compostos orgânicos através da adsorção. As argilas modificadas são obtidas através da substituição de cátions monovalentes (sódio, potássio ou mesmo íon hidrogênio) por cátions hidrofóbicos como o cetiltrimetilamônio (CTAB). A presença de cátions do tipo CTAB na superfície das argilas cria um ambiente hidrofóbico e, portanto, favorável à inclusão de compostos orgânicos pouco solúveis, como os organoclorados. Todavia apenas a adsorção não é o suficiente, deste modo a incorporação de nano partículas de ferro com valência zero (ZVI) pode definitivamente degradar os compostos orgânicos clorados em substâncias com menor toxicidade, pois os dois reagentes fundamentais encontram-se no mesmo ambiente, ou seja, contaminante e agente redutor.

O uso de ferro zero na degradação de compostos organoclorados já é conhecido, por exemplo, Bowman et al. (2005) utilizaram zeólita hidrofobicamente modificada e ZVI na forma de *pellets* para a degradação de PCE e tricloroetileno (TCE). Embora os resultados foram animadores, a eficiência ainda foi baixa, devido ao baixo contato entre reagentes.

A eficiência na redução de compostos organoclorados por ZVI já é conhecida, entretanto devido às características físico-químicas dos reagentes o contato entre reagentes ainda é um obstáculo. Outro problema enfrentado é a rápida oxidação das nano partículas de ZVI. Entretanto, assim como as argilas podem sofrer um processo de modificação, alterando, portanto, para um ambiente hidrofóbico, as partículas de ZVI podem adsorver íons catiônicos como o hexadeciltrimetilamônio (Li et al., 2006). Tal modificação pode representar um aumento na adsorção de contaminantes hidrofóbicos como o PCE ou mesmo o TCE. Já é sabido que a adsorção de contaminantes em superfícies sólidas depende da hidrofobicidade na superfície, sendo freqüentemente relacionada com o teor de carbono orgânico presente (Burriss et al., 1995). O aumento da redução do PCE assim como o mecanismo de redução via partículas de ZVI na presença de surfactantes ainda é desconhecido ou pouco estudado, especialmente em condições dinâmicas encontradas em barreiras hidráulicas. Em contraste, sítios não reativos poderiam ser ocupados por reagentes ou contaminantes não reativos, tal como os hidrocarbonetos poliaromáticos reduzindo a quantidade de PCE degradada (Dries et al., 2004).

Neste trabalho teve-se como objetivo avaliar a degradação de compostos orgânicos clorados como o PCE adsorvidos em bentonita modificada e impregnada com nano partículas de ferro zero. Também foi avaliado a degradação do PCE via redução com ZVI recobertas com hexadeciltrimetilamônio. Os experimentos foram realizados em colunas e em bateladas.

2. Materiais e métodos.

2.1. Reagentes e materiais

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram adquiridos da Sigma-Aldrich com grau de pureza acima de 99 %. Os padrões cromatográficos (PCE, TCE, cis-dicloroetileno, trans-dicloroetileno e acetileno) foram adquiridos da AccuStandards. A argila utilizada foi a bentonita gentilmente cedida por uma mineradora local cuja composição química é a seguinte: SiO₂ 66 %; Al₂O₃ 23 %; Fe₂O₃ 0.99 %; CaO 0.20 %; MgO 0.62; Na₂O 0.13 %; K₂O 1.60 %. As partículas de ZVI foram preparadas em laboratório seguindo o procedimento de Sung et al. (2006) com base na reação de redução do Fe⁺³ pelo BH₄⁻.

2.2. Modificação hidrofóbica da bentonita

A bentonita foi modificada através da substituição dos cátions monovalentes pelo cátion hexadeciltrimetilamônio. O procedimento está descrito em Froehner et al. (2009). Sucintamente, 10 g de bentonita foram misturadas com uma solução de CTAB 10 mmol/L e agitada vigorosamente por 8 h em temperatura ambiente. Após a agitação, a mistura foi filtrada e a argila lavada com água gelada até que a água não contivesse mais CTAB excedente. A bentonita modificada foi então centrifugada, congelada e liofilizada para a completa eliminação da água.

2.3. Adsorção do CTAB por partículas de ZVI.

A preparação das partículas de ZVI recobertas com CTAB foram preparadas de modo semelhante à modificação da bentonita com CTAB. A preparação consistiu na mistura de ZVI em meio alcoólico com uma solução de CTAB 10 mmol/L e agitação por 2 h.. Após a agitação a mistura foi filtrada e o sólido (ZVI recoberto com CTAB) foi lavado com uma mistura gelada de água e etanol (10%) para eliminar o excesso de CTAB. O sólido foi centrifugado, congelado e liofilizado para a eliminação completa da água.

2.4. Experimentos de degradação do PCE em batelada e em colunas.

A cinética de degradação do PCE foi acompanhada através de experimentos em batelada.

Foram preparados 10 frascos contendo o sólido suporte para a reação, ou seja, bentonita modificada impregnada com ZVI ou somente ZVI adsorvida com CTAB (ZVI-CTAB). Cada frasco correspondia a um ponto cinético. Em cada frasco foi adicionado 0,5 g do sólido e 20 mL de uma solução aquosa contendo o PCE, cuja concentração inicial foi de 15 mg/L. A concentração de PCE e demais produtos formados pela redução do PCE foram medidos em diferentes intervalos de tempo.

Para a avaliação da degradação do PCE e outros compostos e, portanto o uso de ZVI em barreiras de contenção alguns experimentos foram realizados em colunas de leito fixo. Os experimentos foram realizados em colunas com 35 cm de altura e com diâmetro interno igual à 2,5 cm. As colunas foram preenchidas com areia misturadas com bentonita modificada contendo ZVI ou com ZVI-CTAB. A degradação foi acompanhada passando-se 4 volumes fixos (400 mL) de uma solução aquosa contendo o PCE, 15 mg/L, cujo fluxo foi de 5 mL/min. Alíquotas do efluente foram coletadas e analisadas.

2.5. Determinação quantitativa dos produtos formados pela degradação do PCE.

A determinação quantitativa dos produtos formados pela redução do PCE via ZVI foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG/FID) seguindo a metodologia utilizada Arnold e Roberts (2000). As análises foram realizadas num CG/FID Agilent modelo 7890, coluna capilar 30 m x 0,25 mm (Agilent).

3. Resultados e Discussão.

O perfil das concentrações do PCE e dos produtos formados da reação de redução via ZVI é mostrado na Figura 2. Claramente pode-se observar que a reação de redução é mais rápida quando realizada na presença de partículas de ZVI, seja na forma adsorvida com CTAB ou então impregnado na superfície da bentonita modificada. Embora o processo de redução ocorra predominantemente via ZVI, numa primeira etapa ocorre a adsorção, sendo então, o PCE reduzido. Em ambos os sistemas, a concentração do PCE cai rapidamente, sendo que outros produtos são formados a partir da reação de redução. O perfil das concentrações versus tempo mostra que a reação segue o mecanismo de primeira ordem. Com a diminuição da concentração disponível de PCE há um aumento da concentração de produtos como o TCE, cis-DCE e, em menor quantidade do acetileno. Embora o TCE seja formado nos dois casos, não é o produto predominante. Segundo a literatura o TCE é um intermediário formado a partir da decomposição do PCE (Li et al., 2005).

Além dos sub-produtos oriundos da decomposição do PCE também foi observado a formação de cloreto e íons férrico (dados não mostrados).

A constante de velocidade para a degradação do PCE foi de $0,215 \text{ h}^{-1}$ para o sistema contendo ZVI-CTAB e $0,180 \text{ h}^{-1}$ para o sistema contendo ZVI-CTAB impregnado na bentonita modificada. Para fins de controle e comparação a mesma reação foi realizada na ausência de ZVI, ou seja, somente na presença de bentonita modificada. Como já era esperado, a adsorção foi o efeito predominante. Para este sistema a constante de velocidade foi de $0,002 \text{ h}^{-1}$. Bowman et al. (2005) utilizaram ZVI, porém na forma de *pellets*, a constante de velocidade para redução do TCE foi igual à $0,136 \text{ h}^{-1}$ e $0,144 \text{ h}^{-1}$ para o TCE. Li et al. (2006), porém em experimentos realizados em coluna, encontraram valores da constante de velocidade para a degradação do PCE entre $2,6$ e $2,7 \text{ h}^{-1}$ na presença de ZVI recobertas com CTAB, enquanto que Alessi e Li (2007) observaram uma constante de degradação igual à $0,051 \text{ h}^{-1}$ em experimentos realizados em batelada. A literatura tem observado que o TCE tem uma constante de degradação maior do que o PCE (Arnold e Roberts, 2000). O mesmo comportamento também foi observado para a degradação do PCE em experimentos conduzidos em colunas preenchidas com zeólitas modificadas e impregnadas com ZVI na forma de *pellets*.

Comparando os dois sistemas contendo ZVI, observa-se que não existe uma diferença significativa entre os dois sistemas, além de que os produtos formados são os mesmos e na mesma proporção. A pequena diferença encontrada entre os valores das constantes de velocidade podem ser atribuídas à problemas de acomodação dos contaminantes nos sítios hidrofóbicos formados na superfície das partículas de ZVI e da bentonita. Outro ponto que merece destaque é o possível maior contato entre os reagentes no sistema contendo ZVI-CTAB, embora sejam apenas especulações. No entanto, está claro o sucesso da degradação do PCE com ferro zero. Wang e Farrel (2003) mostraram que a velocidade de redução do TCE é dependente da concentração e disponibilidade de hidrogênios, enquanto que a degradação do PCE via redução por ZVI é controlada pela transferência de elétrons. Todavia, para que a redução ocorra, a primeira etapa é a formação de um complexo π . Os compostos com dupla ligação servem como ácidos de Lewis oxidando desta forma o ferro zero (Arnold e Roberts, 2000). Desta forma, no sistema contendo ZVI-CTAB, o grupo principal do CTAB serve como ácido de Lewis, portanto promovendo a interação entre reagentes.

É sabido que a redução do PCE pode acontecer por dois mecanismos diferentes. Um deles é através da β -eliminação tendo como produto final o acetileno, sendo transformado posteriormente em eteno. Outro mecanismo de degradação é através da hidrogenólise, porém o produto predominantemente formado é o TCE (Arnold e Roberts, 2000).

Dos produtos formados nos dois sistemas estudados vê-se que o TCE não é o produto predominante, assim conclui-se que o mecanismo de degradação é através da β -eliminação. No entanto, ressalta-se que a ausência de quantidades significativas de TCE também pode ser interpretada como uma rápida redução do TCE por ZVI. Tal comportamento já foi observado por Alessi e LI (2001). A degradação do PCE ocorreu predominantemente pelo mecanismo de β -eliminação, todavia o mesmo não ocorre quando a redução é com ZVI puro, ou seja ausente de sítios hidrofóbicos. Independentemente do tipo de mecanismo os resultados mostram que compostos organoclorados dissolvidos em água podem ser adsorvidos e degradados via redução com ferro. Assim, estes sistemas são promissores em aplicações ambientais, cuja finalidade é a descontaminação de áreas impactadas com compostos orgânicos persistentes. Também é capaz de formar uma barreira reativa em descontaminação ou degradação de compostos orgânicos tóxicos em produtos menos tóxicos e mais propensos à degradação microbiana e reações químicas. Finalmente, os resultados indicam sorção de PCE em uma superfície hidrofóbica e redução de ZVI impregnados em HDTMA-BT. A sorção foi quase instantânea e facilmente sofreu redução em compostos menos tóxicos.

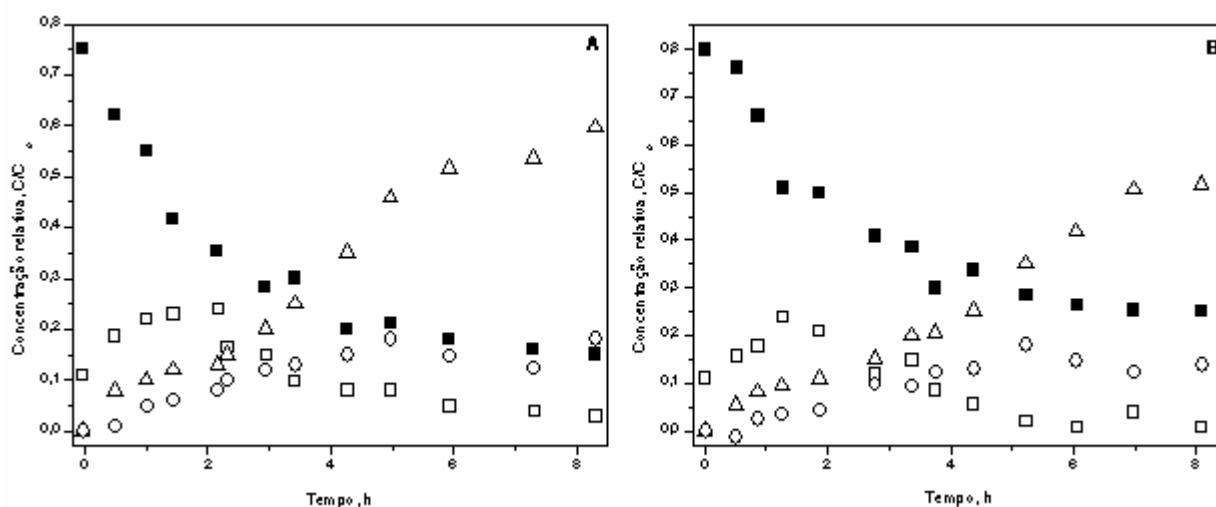


Figure 2. Cinéticas de redução do PCE por nano partículas de ferro em experimentos de batelada. A) ZVI adsorvidas com CTAB, (■) PCE; (□) Ethylene; (Δ) cis-DCE; (○) TCE. B) CTAB-BT impregnada com ZVI-CTAB, (■) PCE; (□) Ethylene; (Δ) cis-DCE; (○) TCE.

Também foram realizados experimentos em coluna, em que quatro volumes (400 mL) de uma solução aquosa contendo PCE foi passado por uma coluna preenchida com 5 e 20 % de ZVI-CTAB ou CTAB-BT impregnada com ZVI-CTAB. Os experimentos em coluna mostraram os mesmos produtos formados na reação conduzida em experimentos por batelada. As Figuras 3 e 4 mostram o percentual os produtos encontrados nos efluentes obtidos m cada passagem. A finalidade

dos experimentos com coluna serviu para demonstrar que estes sistemas, argila com ferro zero e ferro zero recoberto com CTAB, é eficiente como uma barreira reativa em casos de contaminação com compostos organoclorados. Claramente pode-se observar uma redução de PCE no efluente, assim como um aumento das concentrações de sub-produtos resultantes da redução do PCE pelo

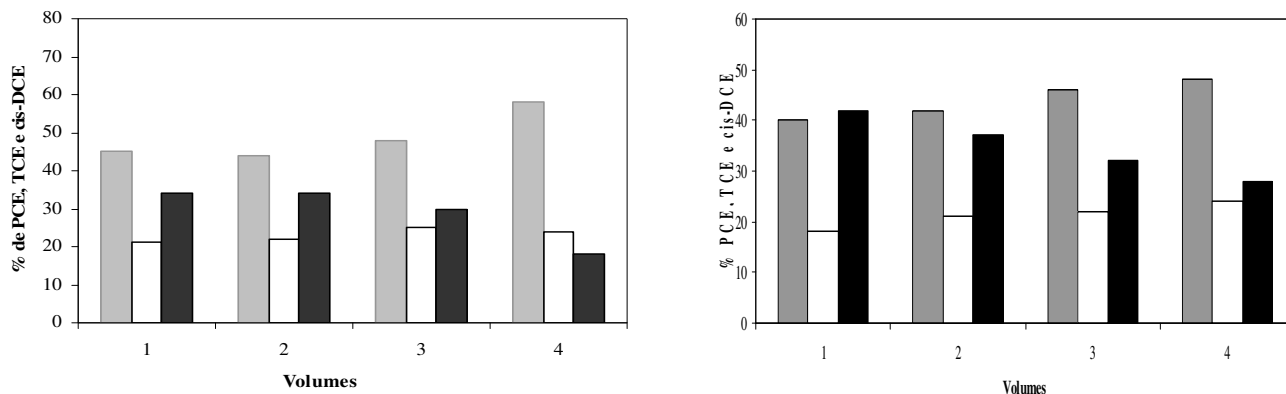


Figure 3. Percentual dos produtos da degradação do PCE encontrado nas soluções após passagem pelas colunas contendo 5 % bentonita modificada (figura esquerda) e impregnada com ZVI e com 5 % de ZVI-CTAB. (■) PCE; (□) TCE; (■) cis-DCE.

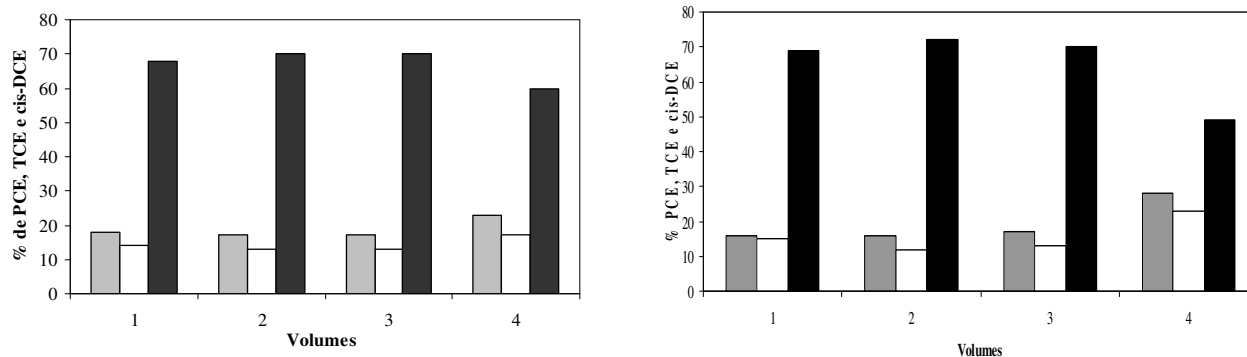


Figure 4. Percentual dos produtos da degradação do PCE encontrado nas soluções após passagem pelas colunas contendo 5 % bentonita modificada (figura esquerda) e impregnada com ZVI e com 5 % de ZVI-CTAB. (■) PCE; (□) TCE; (■) cis-DCE.

ferro zero. No entanto, observa-se que o sistema contendo somente ferro zero é mais eficiente na destruição do PCE através da redução do que a bentonita modificada e impregnada com ferro zero. Tal comportamento pode ser atribuído à provável adsorção e a menor quantidade de ZVI disponíveis para que a reação aconteça, embora não tenha sido quantificado a proporção de ferro zero nos dois sistemas.

Conclusões.

Compostos organoclorados são extremamente lentos na degradação devido especialmente à baixa solubilidade de tais compostos. Todavia, o uso de partículas de ferro com valência zero demonstrou claramente que a degradação pode ser rápida seguindo um mecanismo de redução-oxidação tendo como produtos principais o cis-DCE e em menores quantidades o TCE. Segundo os produtos formados, a reação seguiu um mecanismo de β -eliminação, dado a presença do cis-DCE e a ausência do trans-DCE que é formado através de um mecanismo do tipo hidrólise, ou seja, transferência de H^+ para o organoclorado. Os experimentos em coluna preenchidas com ZVI também são capazes de degradar através da reação de redução. Tal experimento demonstrou o potencial aplicativo das argilas e do ZVI como barreiras reativas e de contenção, cujas barreiras única e exclusivamente feitas de argila pura não mostram a mesma eficiência.

Referencias bibliográficas

- ARNOLD, W. A. e Roberts A. L., 2000. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles, *Environmental Science Technology*, vol. 34, n. 12, p. 1794–1805.
- FROEHNER, S., Furukawa, W., Martins, R. F. e Errera, M. R., 2009. Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay, *Water Air Soil Pollution*, vol. 199, n. 3-4, p. 107-113.
- FROEHNER, S., Machado, K. S. e Falcão, F., 2009. Exploring the adsorption of dibenzothiophene by vermiculite in hydrophobic form, impregnated with copper ions and in natural form, *Water Air Soil Pollution*, Aceito.
- LI, Z., Willms, C., Alley, J., Zhang, P. e Bowman, R. S., 2006. A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant—A column study, *Water Research*, vol. 40, n. 15, p. 3811-3819.
- SUNG, H. J., Feitz, A. J. e Waite, T. D., 2004. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science Technology*, vol. 38, n. 16, p. 2242-2247.
- WANG, J. e Farrell, J., 2003. Investigating the role of atomic hydrogen on chloroethene reactions with iron using Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy, *Environmental Science Technology*, vol. 37, n. 17, p. 3891–3896.