

DECOMPOSIÇÃO SEGURA DE PESTICIDAS ORGANOHALOGENADOS POR OXIDAÇÃO EM SAIS FUNDIDOS

Lainetti, P.E.O*., Nakanishi*, C., Souza, O.C.*, Corrêa, P. R.**

Tel.: 11 3133-9333, e-mail: lainetti@ipen.br

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP

** Vitex PCO House

RESUMO

Pesticidas banidos ou descartados constituem um sério risco, pois pode ocorrer vazamento do material de tambores metálicos corroídos ou outras embalagens, descartados de forma inadequada, com contaminação do meio ambiente. Os resíduos infiltram-se no solo e lençol freático, podendo afetar seres humanos, animais domésticos e fauna. Há necessidade de identificar os estoques e locais de armazenamento dos POPs (poluentes orgânicos persistentes), coletá-los e destruí-los adequadamente, estancando a migração para o meio ambiente. Portanto, há interesse no desenvolvimento de tecnologias avançadas de decomposição de POPs. Uma alternativa à incineração, para tratamento destes resíduos, é a oxidação em sais fundidos. O processo consiste em utilizar um reator contendo carbonato de sódio fundido a mais de 900°C, para decompor os resíduos orgânicos e é intrinsecamente seguro, especialmente quanto às emissões de compostos organohalogenados,. Este trabalho descreve o processo desenvolvido no IPEN de decomposição completa de três pesticidas: o Heptacloro, o DDVP e o Fenil Pirazol. Palavras-chave: decomposição, térmica, organohalogenados, sais, fundidos.

INTRODUÇÃO

A cada ano, as pragas consomem aproximadamente 11 milhões de toneladas da produção agrícola brasileira (ca. 13%). Para conter as perdas, os agricultores aplicam cerca de 20 mil toneladas de inseticidas. Eles são introduzidos no meio ambiente obedecendo a critérios técnicos, com o objetivo de impedir a ação ou destruir direta ou indiretamente formas de vida animal ou vegetal, prejudiciais à agricultura e saúde pública (insetos, roedores, ácaros, fungos, plantas daninhas, etc.). Sua classificação pode estar ligada a sua ação. Assim, temos os inseticidas, raticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, etc. Em termos de princípio ativo mais

os seus inertes, o Brasil fabrica aproximadamente 300.000 t anuais, com faturamento de cerca de US\$ 2,0 bilhões.

Entretanto, pesticidas banidos, obsoletos ou descartados constituem um sério risco ambiental em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento. Concebidos para contribuir para o aumento da produtividade na agricultura e na agropecuária, têm sido associados à degradação do meio ambiente e da saúde da população, particularmente quando não há consciência, quanto ao perigo representado pelos pesticidas, problema mais comum e grave em regiões menos desenvolvidas. Os produtos pesticidas são substâncias químicas que podem ter ação fisiológica sobre os organismos vivos, e a importância de seu uso deve ser equilibrada pela informação dos efeitos que eles podem causar em pessoas que os manipulam nas fábricas, nas cidades e nos campos; nos consumidores de alimentos eventualmente contaminados com seus resíduos; nos animais domésticos e silvestres, bem como nos organismos aquáticos e no meio ambiente. São, portanto, substâncias com capacidade de produzir efeitos prejudiciais aos organismos vivos, isto é, possuem toxicidade.

Uma das formas mais comuns de contaminação do meio ambiente se dá pelo vazamento do material contido em tambores metálicos corroídos ou em outros tipos de embalagens, descartados de forma inadequada. Os resíduos infiltram-se no solo, contaminando o lençol freático e, posteriormente, seres humanos, animais domésticos e a fauna. Quanto às embalagens, é comum encontrá-las misturadas ao lixo comum e, eventualmente, sendo queimadas, provocando graves emissões de dioxinas. Os resíduos gerados são inseticidas dos grupos químicos: organofosforados, carbamatos, clorofosforados, piretróides, fenilpirazóis, hidrazonas, benzoilfeniluréia e outros. Os inseticidas organoclorados e fungicidas mercuriais foram proibidos em 1985, mas até hoje se encontra heptacloro, com venda normal para tratamento de madeira no Brasil.

Portanto, dispor adequadamente resíduos orgânicos perigosos tais como: pesticidas, herbicidas e fungicidas constitui um grave problema. Em algum ponto do seu ciclo de uso, estes rejeitos deverão ser destruídos (termo amplamente utilizado, significando a decomposição completa), em razão do risco que representam para o ser humano, animais e plantas. A sua não destruição provocará o acúmulo de um passivo ambiental importante.

PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO DE PESTICIDAS

Como alternativa à disposição de resíduos perigosos em aterros sanitários, tem sido empregada principalmente a incineração, cuja característica mais importante é a combustão com chama. Contudo, a incineração pode provocar a liberação de compostos tóxicos, tais como: dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs)^(1,2). A tendência atual, por parte dos organismos ambientais, é de implantar legislação progressivamente mais restritiva quanto às emissões geradas nos processos de destruição de resíduos, particularmente aqueles contendo cloro e outros halogênios. Pelo menos 300 incineradores, planejados ou em operação, nos EUA, deixaram de ser instalados ou pararam de funcionar, nos últimos 15 anos. No Japão já são mais de 500 incineradores fechados.

Decomposição de pesticidas por oxidação em sais fundidos

Uma alternativa à incineração, para o tratamento de uma vasta gama de resíduos perigosos, é a decomposição térmica por meio da oxidação submersa em banho de sais fundidos⁽³⁾. Neste processo não há formação de chama, não sendo considerado um processo de incineração pela *US Environmental Protection Agency*⁽⁴⁾.

A oxidação em sais fundidos foi desenvolvida, nos anos 50, pela *Rockwell International*^(5,6) para a *U.S. Atomic Energy Commission*. Inicialmente, foi desenvolvida para atividades do ciclo do combustível não voltadas à destruição de resíduos. Apesar de o desenvolvimento inicial da ter ocorrido nos anos 50, a técnica foi abandonada devido à disseminação de incineradores convencionais e o seu emprego na destruição de resíduos a um custo relativamente baixo. Devido à existência de tecnologias de incineração de resíduos menos onerosas, tendência a estocar resíduos em vez de dispô-los adequadamente e preocupações ambientais menos severas com relação aos produtos perigosos da incineração, o desenvolvimento da técnica permaneceu estagnado praticamente até o fim dos anos 80. Recentemente, face ao enfoque mais restritivo nas questões ambientais, o processo tem sido objeto de interesse renovado⁽⁷⁻⁹⁾. Neste processo, que consiste em uma oxidação submersa de materiais orgânicos o resíduo e o oxidante são misturados em um leito turbulento de sais em estado de fusão que permite que as

moléculas do resíduo sejam imediatamente oxidadas a dióxido de carbono e água na forma de vapor, além da retenção de componentes inorgânicos, inclusive materiais radioativos, no banho salino. A oxidação ocorre em fase líquida e a temperaturas mais baixas que as da incineração, devido à transferência de calor muito mais eficiente, no banho salino. O processo é particularmente eficiente para resíduos contendo halogênios, que reagem com o banho salino, são transformados nos sais de sódio correspondentes e retidos na massa fundida. O sal alcalino - carbonato de sódio - neutraliza quaisquer vapores ácidos (p.ex.: o ácido clorídrico, eventualmente produzido na oxidação transforma-se em sais de sódio inócuos, como o cloreto de sódio). O sal pode ser tratado e reutilizado no processo, reduzindo a geração de resíduos.

TESTES DE DECOMPOSIÇÃO DOS PESTICIDAS

Inicialmente, foi construída, no IPEN, uma unidade de dimensões reduzidas e realizados diversos testes para desenvolvimento da oxidação de resíduos orgânicos perigosos⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. Um desenho esquemático do reator empregado no processo pode ser observado na figura 1. Para os testes de decomposição de pesticidas, uma unidade maior e aperfeiçoada foi construída, como pode ser observado na figura 2. Testes de decomposição de três diferentes compostos foram conduzidos em temperaturas de 900 e 1000°C. Análises por meio de cromatografia gasosa e espectrometria de massa - CG/MS - comprovaram a ausência de fragmentos moleculares contendo cloro e valores extremamente baixos de PAHs nos gases resultantes do processo.

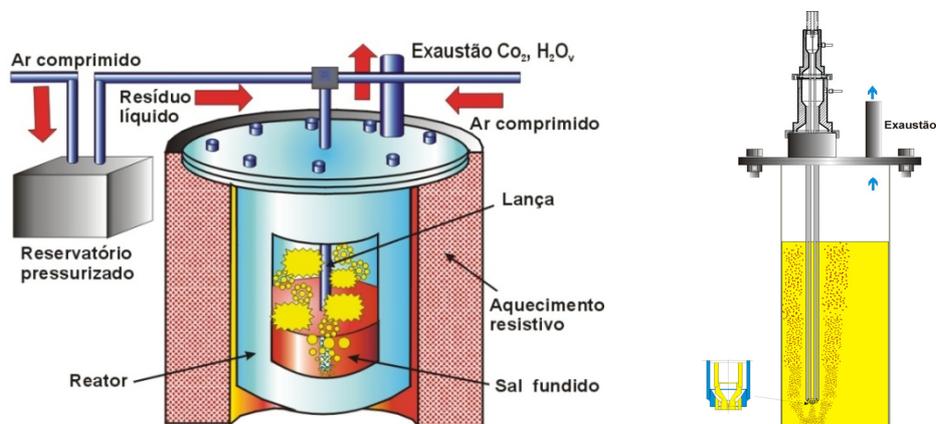


Figura 1: Desenhos esquemáticos do processo desenvolvido.



Figura 2: Configuração atual do equipamento (esq./centro) e do painel de controle.

Foram realizados testes de decomposição de três pesticidas diferentes, representando grupos importantes, a saber:

1. Nome Técnico: Heptacloro, fórmula: $C_{10}H_5Cl_7$ (organoclorado), nome químico: Heptacloro – tetrahydro- endro- metano- indeno ou 1,4,5,6,7,8,8- heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-endo-metano-endo;
2. Nome técnico: DDVP (diclorvos), fórmula: $C_4H_7Cl_2O_4P$ (organoclorofosforado), nome químico: Dimetil 2,2-diclorovinil fosfato;
3. Nome técnico: FenilPirazol, fórmula: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ (organofluorclorado), nome químico: 5-amino-1-(2,6-dicloro-alfa-alfa-alfa-trifluor-p-totil)4-trifluormetilsulfinil-pirazol-3-carbonitrila.

Cada um dos pesticidas foi misturado com querosene na proporção 1:1 em volume. A sua adição teve como finalidade simular condições mais próximas da realidade, já que é pouco provável a decomposição comercial do pesticida puro. Após os testes de decomposição de cada pesticida individualmente, diluído em querosene, foram realizados também alguns testes com a mistura dos três pesticidas (além do respectivo querosene de diluição).

Nos testes de decomposição variaram-se a temperatura do sal, além das vazões relativas de ar e do resíduo. O tempo de duração de cada experimento foi de 10 minutos. O método de amostragem adotado foi a adsorção dos compostos presentes nos gases do sistema de exaustão na resina XAD4. Uma alíquota desses gases é retirada continuamente dos dutos de exaustão do equipamento e forçada a passar através da resina contida em um amostrador durante todo o experimento. Os gases são retirados, e forçados através da amostra, com auxílio de uma bomba de vácuo (vácuo de 500 mm de Hg). A massa de resina utilizada é de dois gramas. Após a retirada do amostrador, a resina é eluída com 10 ml de n-hexano de uso

cromatográfico. Finalmente, uma alíquota desse n-hexano é injetada no CG/MS para determinação dos compostos eventualmente presentes. Na Tab. 1, são apresentados os parâmetros de processo dos experimentos realizados.

Tabela 1: Variação dos parâmetros de processo dos experimentos realizados.

Pesticida	Temperatura do sal °C	Vazão de ar LI* L/min	Vazão de ar LE** L/min	Vazão do pesticida L/h	Pressão de injeção kgf/cm²	Duração do experimento Minutos
Diclorvos + Querosene	900	30	60	1,0	3,0	10
	900	30	60	2,0	3,0	10
	900	30	60	3,0	3,0	10
	900	30	90	2,0	3,0	10
	900	30	90	3,0	3,0	10
	1000	30	60	1,0	3,0	10
	1000	30	60	2,0	3,0	10
	1000	30	60	3,0	3,0	10
	1000	30	90	1,0	3,0	10
	1000	30	90	2,0	3,0	10
Fipronil + Querosene	900	30	60	1,0	3,0	10
	900	30	60	2,0	3,0	10
	900	30	60	3,0	3,0	10
	900	30	90	2,0	3,0	10
	1000	30	60	1,0	3,0	10
	1000	30	60	2,0	3,0	10
	1000	30	60	3,0	3,0	10
	1000	30	90	2,0	3,0	10
Heptacloro + Querosene	900	30	60	1,0	3,0	10
	900	30	60	1,0	3,0	10
	900	30	60	2,0	3,0	10
	900	30	60	3,0	3,0	10
	900	30	90	2,0	3,0	10
	1000	30	60	1,0	3,0	10
	1000	30	60	2,0	3,0	10
	1000	30	90	1,0	3,0	10
	1000	30	90	2,0	3,0	10
Diclorvos + Fipronil + Heptacloro + Querosene	1000	30	60	1,0	3,0	10
	1000	30	60	2,0	3,0	10
	1000	30	60	3,0	3,0	10
	1000	30	90	2,0	3,0	10

*LI: Lança Interna, **LE: Lança externa, Obs. resíduo injetado pela lança interna

CONCLUSÕES

Na análise dos espectros obtidos por GC/MS dos efluentes gasosos de cada experimento não foi constatada a presença dos pesticidas, em nenhuma condição, mesmo nas mais adversas. Tampouco, foram identificados compostos de massa molecular menor, contendo halogênios, o que demonstra a eficácia da técnica para decomposição de pesticidas. Seguindo uma tendência mundial, que é a busca de processos de tratamento de resíduos avançados, desenvolvidos sob medida

(“*tailored*”) para determinados resíduos, em substituição a métodos antigos, o processo descrito neste trabalho proporciona um método alternativo, mais avançado e seguro de decomposição de resíduos perigosos, particularmente os organohalogenados, categoria na qual estão incluídos os pesticidas.

REFERÊNCIAS

1. MIERTIUS, S., **Introduction** - *ICS Proceedings Expert Group on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies and Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs*, United Nations Industrial Development Organization UNIDO, Trieste, ITALY, 17-19 April and 4-5 May, 2000.
2. DEMPSEY, C.R. and OPPELT, E. T., Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update, **Journal of the Air and Waste Management Association**, V. 43, January, 1993. Tradução Sogabe, M. N., publicação CETESB **Incineração de Resíduos Perigosos - Uma Revisão Crítica Atual**, S. Paulo, Jan. 1996.
3. LOVERING, D.G. **Molten Salt Technology**. N. York, Plenum Press, 1982, p. 413.
4. STELMAN, D. and GAY, R. L., **Fundamental Chemical and Process Differences Between Molten Salt Oxidation and Incineration**, Canoga Park, CA – US. Rockwell International Internal Report, Rocketdyne Division, August, 1993.
5. YOSIM, S.J., BARCLAY, K.M., GRANTHAM, L.F. apud ACS Chicago Molten Salt Decomposes Pesticides Wastes, **Chem. & Eng. News**, September 12, 1977.
6. ROCKWELL INT. CORP., Richard, L., Gay, Arthur L., Kohl, Samuel J. Yosim, Destruction of halogen-containing materials, **U.S. Patente 4,447,262**, May.8, 1984.
7. NAVRATIL, J.D. and STUART A. E., Waste Treatment Using Molten Salt Oxidation, **Nukleonika** Vol. 41 No. 4, pg 29-42, October 14, 1996.
8. COOLEY C., KNIGHT, G., **Review of Molten Salt Oxidation at LLNL**, October 14, 1998. Office of Science and Technology, Department of Energy, United States Government, Memorandum to EM-50 / DOE, December 17, 1998.
9. PANDETTI, S. and BUCKLEY, S.G. Molten Salt Oxidation of Chlorobenzene. **Combustion Science and Technology** 176(2): pg 257-76, 2004.
10. LAINETTI, P. E.O., ABRÃO, A., Decomposição Térmica de Resíduos Orgânicos Contendo Radionuclídeos por Meio de Oxidação em Sais Fundidos. 6th ENAN MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, **Anais**, R. Janeiro, Brasil, Aug., 2002.
11. LAINETTI, P. E.O. e ABRÃO, A., Decomposição Térmica de Organoclorados, por Meio de Oxidação Submersa em Sais Fundidos. ICTR 2004 – CONGRESSO

BRAS. CIÊNCIA E TECNOL. EM RESÍDUOS E DESENVOLV. SUSTENTÁVEL, *Anais*, Florianópolis, S. Catarina, 17-20 de outubro de 2004.

12. LAINETTI, P.E.O., ABRÃO, A., DUARTE, C.L., Decomposição Térmica de Diclorodifluormetano por meio de Oxidação Submersa em Sais Fundidos. ICTR – CONGRESSO BRAS. CIÊNCIA E TECNOL. EM RESÍDUOS E DESENV. SUSTENTÁVEL, *Anais* Florianópolis, S. Catarina, 17-20 de out. de 2004.

13. LAINETTI, P. E. O., ***Desenvolvimento de um Equipamento para Decomposição de Resíduos Orgânicos por Oxidação Submersa em Banho de Sais Fundidos, com Estudos de Caso: 1,2 Dicloroetano, Difluordiclorometano e Tolueno***. 2005, 269 p. Tese (Doutorado Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

14. LAINETTI, P.E.O., ABRÃO, A. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, ***Dispositivo para Injeção de Compostos Orgânicos Perigosos e Reativos, no Estado Líquido ou Gasoso, em Sistema de Oxidação Submersa em Sais Fundidos***. Patente INPI: Protocolo nº 020050098261, setembro, 2005.

ORGANOHALOGENATED PESTICIDES SAFE DECOMPOSITION BY MOLTEN SALT OXIDATION

ABSTRACT

Banished or discarded pesticides constitute a serious risk, because they can leak from corroded metallic drums or other packages, discarded in an inadequate way, with contamination of the environment. The wastes infiltrate in the soil and ground water and they can affect human beings, domestic animals and fauna. It is necessary to identify the stocks and the storage places of the POPs (persistent organic pollutants), to collect and to destroy them appropriately, stanching their migration for the environment. Therefore, there is interest in the development of advanced technologies for POPs decomposition. An alternative to the incineration, for treatment of these wastes, is the molten salt oxidation. The process consists of using a reactor containing molten sodium carbonate at more than 900°C, to decompose the organic wastes and it is inherently safe, especially as the emissions of organohalogenated compounds. This work describes the process developed in IPEN for the complete decomposition of three pesticides: Heptachlor, DDVP and Fenil Pirazol.

Key-words: thermal, decomposition, organohalogenated, pesticides, molten, salts.