



Acc4themic

INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“INTEGRATING CLEANER PRODUCTION INTO SUSTAINABILITY STRATEGIES”

Decomposição Térmica Segura de Pesticidas Organoclorados por Oxidação Submersa em Sais Fundidos

LAINETTI, P. E. O.^A

a. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo

* Corresponding author: lainetti@ipen.br

Resumo

Este estudo foi motivado pelo interesse atual, em todo o mundo, no desenvolvimento de processos avançados de decomposição de resíduos, categoria na qual o processo aqui descrito se insere. Este interesse decorre da necessidade de processos mais seguros para a decomposição de determinados resíduos, particularmente aqueles considerados perigosos ou que apresentem impacto significativo no meio ambiente. A tecnologia desenvolvida se enquadra em tal princípio, sendo aplicável para a eliminação intrinsecamente segura de resíduos orgânicos perigosos, particularmente os organoclorados, cuja degradação tem apresentado problemas quando da utilização de métodos mais comuns, como a incineração. Pesticidas banidos, obsoletos ou descartados constituem um sério risco ambiental em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento. Os HCHs, ou hexaclorociclohexanos, também denominados BHC ou Lindane, são inseticidas organoclorados banidos na maioria dos países nos anos 70 e 80. É um dos compostos que constituem o grupo dos chamados POPs, ou seja, poluentes orgânicos persistentes, que são regulados internacionalmente pela Convenção da Basileia. Dentre os principais POPs poderiam ser citados os pesticidas, as dioxinas e os PCBs que representam, segundo a *United Nations Industrial Development Organization* - UNIDO, um dos problemas mais sérios e urgentes a serem enfrentados, devido, por um lado, à sua ampla difusão no meio ambiente e, por outro, em virtude das suas propriedades e características particulares, as quais determinam sua persistência em águas e solos. A *United Nations Environmental Protection* - UNEP, por exemplo, iniciou uma ação global para o estabelecimento de um tratado internacional para reduzir e/ou eliminar emissões e descargas de 12 POPs específicos, conhecidos também como “dirty dozen”, ou, literalmente, “dúzia suja” (Aldrin, Clordano, Mirex, Dieldrin, DDT, dioxinas, furanos, PCBs, Endrin, heptacloro, BHC e toxafeno), além de estabelecer critérios científicos para a possível inclusão de outros. A oxidação em sais fundidos é um processo que promove uma decomposição mais completa e mais segura de resíduos considerados críticos, como por exemplo, os POPs (poluentes orgânicos persistentes), produtos químicos obsoletos, compostos extremamente energéticos (propelentes e explosivos), etc. Neste processo, o resíduo e o oxidante (ar ou ar enriquecido com oxigênio) são misturados abaixo da superfície de um leito turbulento de sais em fusão. A oxidação ocorre em temperaturas de processo mais baixas que as da incineração convencional, mas que associadas à fase líquida em que ocorrem as reações, são suficientes para promover uma decomposição completa e segura de resíduos perigosos, particularmente os organoclorados. Neste caso, o cloro reage com o sódio, formando cloreto de sódio, que fica retido no banho salino. Neste trabalho, descrevem-se as atividades de construção e desenvolvimento de um reator de sais fundidos, para decomposição de resíduos perigosos, bem como são apresentados alguns resultados da decomposição de pesticidas.

Palavras-chave: decomposição, térmica, pesticidas, sais, fundidos.

1 Introdução

Pesticidas banidos, obsoletos ou descartados constituem um sério risco ambiental em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento. As consequências do uso inadequado de praguicidas,

“INTEGRATING CLEANER PRODUCTION INTO SUSTAINABILITY STRATEGIES”

São Paulo - Brazil - May 22nd to 24th - 2013

largamente utilizados na agricultura e no controle de pragas urbanas, são nefastas para o homem, a fauna e o meio ambiente. 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, por parte da população, quanto ao perigo representado pelos pesticidas, problema mais comum e grave em regiões menos desenvolvidas. Contudo, 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, que deixam resíduos nas plantas, no solo, nos rios e no próprio alimento. Em termos de princípio ativo mais os seus inertes, o Brasil elabora aproximadamente 300.000 t anuais, com faturamento de ca. US\$ 2,0 bilhões.

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. Tambores metálicos corroídos contendo estes compostos orgânicos perigosos, e os consequentes vazamentos associados, compõem uma tragédia ambiental global, resultado direto de várias décadas de má utilização e manuseio inadequado. Os resíduos desaparecem 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 produzidos são inseticidas dos grupos químicos: organofosforados, carbamatos, clorofosforados, piretróides, fenilpirazóis, hidrazonas, benzoilfeniluréia e outros. Os inseticidas organoclorados e fungicidas mercuriais foram proibidos no Brasil em 1985, mas até hoje se encontra heptacloro, com venda normal para tratamento de madeira. Portanto, dispor adequadamente resíduos orgânicos perigosos tais como: pesticidas, herbicidas, fungicidas constitui um grave problema. Em algum ponto do seu ciclo de uso, estes rejeitos deverão ser destruídos, 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.

1.1. Toxicidade dos Pesticidas

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.

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.), sendo, portanto, substâncias com capacidade de produzir efeitos prejudiciais aos organismos vivos, isto é, possuem toxicidade. Sua classificação pode estar ligada a sua ação. Assim, temos os inseticidas, raticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, etc...

Os pesticidas atuam sobre os organismos vivos por meio do bloqueio de algum processo fisiológico ou bioquímico. Na Tabela 1, pode ser observada uma classificação da toxicidade dos pesticidas. Contudo, seu exato mecanismo de ação é geralmente difícil de ser definido. O principal alvo de ação dos inseticidas tem sido o sistema nervoso, devido à alta eficácia e rápida resposta que proporcionam no controle de pragas. Após a descoberta da grande atividade inseticida do DDT, pertence ao grupo químico organoclorado, e de seus análogos, por volta de 1940, também foram lançados outros grupos de inseticidas orgânicos sintéticos, tais como: organofosforados, carbamatos e piretróides, sendo todos neurotóxicos e comercializados até o momento.

1.2 Características dos Grupos Químicos

1.2.1 Organoclorados

Foi o primeiro grupo de inseticidas orgânicos sintéticos de uso intensivo no controle de pragas. O mais conhecido deste grupo foi o DDT, que começou a ser amplamente utilizado durante e depois da 2ª guerra mundial. Foi efetivo contra um amplo espectro de pragas e tinha uma dimensão adicional, por sua prolongada ação residual aplicada sobre diferentes tipos de superfícies. O DDT foi banido nos Estados Unidos em 1971 e no Brasil em 1985. O inseticida heptacloro, também um organoclorado, é vendido aqui no Brasil para tratamento de madeira e é comercializado sem nenhum controle ou fiscalização, com isto possibilitando o uso ilegal em outras áreas, acarretando danos a seres humanos, animais e ao meio ambiente. Por isso esse inseticida foi escolhido para nosso estudo de decomposição. Nome Técnico: Heptacloro. Fórmula química: $C_{10}H_5Cl_7$.

Tabela 1 - Toxicidade de pesticidas, baseada nos valores de DL50 aguda oral.

CLASSIFICAÇÃO	DL50 (mg/kg)
Extremamente Tóxico	Até 5
Altamente Tóxico	5-50
Moderadamente Tóxico	50-500
Levemente Tóxico	500-5.000
Relativamente não Tóxico	Maior do que 5.000

1.2.2 Organofosforados

Foram os primeiros inseticidas utilizados para substituir os organoclorados. A ação tóxica primária dos organofosforados é a inibição de uma importante enzima do sistema nervoso chamada colinesterase. A enzima colinesterase é importante nos processos onde os impulsos nervosos passam através das células nervosas. Se esta enzima é inibida por um inseticida organofosforado ou um carbamato, a comunicação dos impulsos nervosos entre as células nervosas é interrompida, provocando a morte dos insetos. Os organofosforados (e carbamatos) devem ser aplicados com precaução, devido ao fato de os mamíferos, como gatos, cachorros e seres humanos, também possuem colinesterase, podendo sofrer intoxicações.

Os primeiros organofosforados foram lançados no início de 1950 e eram altamente tóxicos para mamíferos. Por exemplo, o inseticida diclorvos (DDVP), até hoje é amplamente usado na agricultura, na veterinária, na área domissanitária e na Saúde Pública. Sendo um inseticida tóxico, com custo relativamente baixo, sua preferência no controle de pragas é alta. Por isso, também foi selecionado para o nosso estudo.

Em 2005, todos organofosforados foram banidos nos Estados Unidos e isso é uma tendência mundial, menos no Brasil, que tem revalidando, pelo Ministério da Saúde, os registros desse grupo químico. Toxicidade: DL 50 oral (mg/kg) 25-170; DL 50 dérmica (mg/kg) 59-900. Nome Químico: demetil 2,2-diclorovinil fosfato. Fórmula: $C_4H_7Cl_2O_4P$. Nome técnico: DDVP.

1.2.3 Fenilpirazol

Apresenta características específicas diferentes das famílias de inseticidas até então comercializadas. Os fenilpirazóis são potentes bloqueadores dos GABA (ácido gama amino butílico), uma substância que desempenha um papel fundamental no equilíbrio do sistema nervoso central dos insetos. O GABA é o principal inibidor dos neurotransmissores nos insetos e, por isso mesmo, é muito importante na regulação da atividade do sistema nervoso central. Após as pesquisas sobre estes novos compostos, chegou-se à síntese de uma molécula extremamente ativa, o fipronil, que causa a inibição desse receptor, interferindo no transporte dos íons cloro através da membrana celular. Dessa forma, ocorre uma hiperexcitação do sistema nervoso central e o inseto morre.

O fipronil é o princípio ativo dos inseticidas utilizados na Saúde Pública e na área domissanitária, na agricultura e na veterinária para pequenos animais (comercializados com diferentes nomes). No Brasil, atualmente, este produto é fabricado pela BASF. Tem-se notícia que o fipronil foi proibido na França, recentemente, em consequência das contaminações dos apiários, causando prejuízos aos apicultores franceses pela erradicação das abelhas. Por sua ação ser semelhante aos organoclorados, sua decomposição em sais fundidos também foi avaliada. Toxicidade: LD50 Aguda Oral 97mg/kg; LD50 Aguda Dérmica >200mg/kg. Grupo Químico: FenilPirazol. Princípio Ativo: Fipronil (BSI). Fórmula: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$.

3. Disposição de Resíduos Perigosos por Decomposição Térmica

Como alternativa à disposição de resíduos perigosos em aterros sanitários, tem sido empregada comercialmente a *decomposição térmica*, principalmente a incineração, cuja característica mais importante é a *combustão com chama*^[1,2]. Entre os equipamentos que podem ser utilizados como incineradores, podem ser citados a título de exemplo: fornos rotativos (temperaturas de 820 a 1600 °C); incineração por meio de injeção de líquidos (temperaturas de 870 a 1260 °C); incinerador de câmaras múltiplas (temperaturas 930 a 1210 °C).

3.1 Problemas Associados à Incineração

Embora a *incineração convencional*, como meio de destruição, seja considerada uma alternativa interessante quando comparada à disposição em aterros sanitários, ela apresenta algumas restrições ou desvantagens. Da maneira como é realizada atualmente, a incineração pode provocar problemas sérios devido à liberação de compostos tóxicos, tais como, por exemplo: dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs). Incineradores também podem liberar, pelas chaminés, substâncias químicas tóxicas, tais como: metais pesados, material orgânico parcialmente queimado ou produtos resultantes da combustão incompleta (PCIs), além de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)^[3]. No caso dos organoclorados, compostos extremamente perigosos, como dioxinas e furanos, podem ser formados durante o resfriamento dos gases (produtos da recombinação de fragmentos moleculares)^[4]. Sabe-se que diversos PAHs, dioxinas e furanos são agentes cancerígenos para seres humanos, além destas substâncias serem consideradas tóxicas em valores na faixa de partes por trilhão. Já foram associados aumentos significativos de casos de câncer entre a população moradora nas vizinhanças de incineradores^[5]. Estes produtos extremamente tóxicos são liberados para o meio ambiente por meio das emissões gasosas e/ou junto com a poeira e cinzas resultantes da incineração. Esta preocupação é particularmente importante, considerando-se a tendência atual, por parte dos organismos ambientais, de implantar legislação progressivamente mais restritiva quanto às emissões geradas nos processos de destruição de resíduos.

Na incineração, a eficiência da destruição de resíduos orgânicos pode atingir valores maiores que 99,99 %. Todavia, alguns problemas associados à incineração decorrem da baixa eficiência, em nível molecular, com que as espécies químicas reagentes são colocadas em contato direto com o oxigênio. Como resultado desta ineficiência, há necessidade do uso de excesso de oxigênio e combustível auxiliar, com impacto nos custos operacionais^[6].

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, enxofre, fósforo. Portanto, há atualmente uma busca por métodos mais adequados de disposição final para esses resíduos, em particular os pesticidas em geral, pelos riscos que representam aos seres humanos, animais e ao meio ambiente.

De acordo com a Aliança Global Anti-Incineração (GAIA), pelo menos 300 incineradores, planejados ou em operação, nos EUA, deixaram de ser instalados ou pararam de funcionar, nos últimos 20-25 anos, em função de manifestações e esclarecimentos à população sobre os danos decorrentes de seu funcionamento. No Japão já são 500 incineradores fechados^[7].

À medida que novas tecnologias propiciem métodos alternativos, mais seguros de decomposição desses resíduos e que os problemas causados por incineradores às populações próximas aos locais de queima sejam levantados e discutidos, é de se prever que as restrições também surgirão aqui no

Brasil, principalmente em São Paulo, que gera 177 mil t/ano de resíduos químicos perigosos, classe I [6].

3.2 Oxidação Submersa em Sais Fundidos

3.2.1 Histórico da Técnica e Principais Características

A oxidação em sais fundidos foi desenvolvida, nos anos 50, pela *Rockwell International* 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 [9].

Uma alternativa à incineração, para o tratamento de uma vasta gama de resíduos perigosos ou não, é a decomposição térmica por meio da oxidação em banho de sais fundidos. A oxidação de resíduos em banho de sais fundidos - "*moltensaltoxidation*" - MSO, consiste em uma tecnologia inovadora para "destruição", e eventualmente reciclagem, de resíduos considerados perigosos. O conceito básico do processo de oxidação em um banho de sais fundidos é 1. Introduzir os resíduos e ar em um leito de sais fundidos; 2. Oxidar os resíduos orgânicos no leito de sais fundidos; 3. Retirar os componentes inorgânicos no leito de sal; e 4. Remover o sal para descarte ou para processamento e reciclagem.

Na oxidação em sais fundidos, as moléculas dos materiais orgânicos constituídas de hidrocarbonetos são imediatamente oxidadas a dióxido de carbono e água na forma de vapor. Neste processo, o resíduo e o oxidante (normalmente ar) não são separados, mas misturados em um leito turbulento de sais em estado de fusão. Neste caso, a oxidação ocorre em temperaturas de processo mais baixas que as da incineração convencional, que associadas à fase líquida em que ocorrem as reações, permitem uma redução significativa na produção de óxidos de nitrogênio, além da retenção de componentes inorgânicos no banho salino. Um sal alcalino fundido como, por exemplo, carbonato de sódio - Na_2CO_3 - age como catalisador da conversão de um material orgânico e oxigênio em água e dióxido de carbono. O sal, sendo de natureza alcalina, "lava" e neutraliza quaisquer gases ácidos como, por exemplo, os ácidos sulfúrico e clorídrico, eventualmente produzidos na oxidação. O processo é particularmente eficiente para resíduos contendo halogênios, que reagem com o banho salino e são transformados nos sais de sódio correspondentes, ficando retidos no sal. Dentre os resíduos orgânicos que podem ser satisfatoriamente destruídos por meio desta técnica, destacam-se os seguintes: pesticidas banidos, PCBs (bifenilaspolicloradas), propelentes, explosivos, rejeitos radioativos mistos de baixa atividade, gases que atuam no sistema nervoso, óleo, plásticos. As vantagens do emprego da oxidação em sais fundidos em relação a outros métodos são particularmente importantes no caso da degradação de poluentes da família dos organoclorados.

3.2.2 Estágio de Desenvolvimento do Processo no IPEN

Foi projetada e construída, no IPEN, uma unidade de dimensões reduzidas ("*benchscale*"), para oxidação de resíduos orgânicos perigosos, particularmente aqueles contendo radionuclídeos. Após a montagem, foram realizados diversos testes, como forma de avaliação operacional da unidade e dos diversos sistemas que a compõem. Posteriormente, iniciaram-se experimentos com diferentes compostos, tais como: tolueno (utilizado em cintiladores), piridina (resultante de métodos analíticos de compostos de urânio), misturas querosene-TBP, etc. Os testes de decomposição foram conduzidos na faixa de temperaturas de 900 a 1020 °C. Também foram realizados testes preliminares de decomposição de organoclorados, no caso o dicloro-etano puro, como simulador do resíduo.

Análises realizadas no IPEN, por meio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa da marca Varian comprovaram a ausência de fragmentos moleculares contendo cloro nos gases resultantes do processo. Com otimização dos parâmetros de processo foi possível obter praticamente

apenas água- H_2O - e dióxido de carbono – CO_2 – nos gases resultantes da decomposição térmica do composto citado. Não foi constatada a presença de compostos clorados nos gases resultantes da queima. A eventual presença de PAHs (depende dos parâmetros de processo: temperatura, excesso de oxigênio em relação à quantidade estequiométrica, composição do sal, etc.) ocorre na faixa de alguns $\mu g/g$.

Embora diferentes misturas salinas possam ser empregadas, selecionando-se a mais adequada para cada caso, os testes realizados até o presente limitaram-se ao carbonato de sódio e a misturas carbonato de sódio-hidróxido de sódio, carbonato de sódio-carbonato de lítio e carbonato de potássio. Em particular, o carbonato de sódio, Na_2CO_3 , que vem sendo utilizado nos testes, não possui um grau de pureza especial. Pelo contrário, o material designado como barrilha leve é o mesmo normalmente utilizado em processos de produção em larga escala, o que tem relevância na casoda viabilização comercial do processo.

A oxidação de resíduos perigosos em um banho (leito) de sais fundidos poderia ser descrita, de forma simplificada, como um processo simultâneo de decomposição e lavagem dos produtos das reações. Isto é obtido pela injeção do material a ser oxidado, misturado com ar, abaixo da superfície de um banho fundido de carbonato de sódio e sulfato de sódio, mantido a temperaturas da ordem de 900 a $1.000^{\circ}C$. Outros carbonatos podem ser adicionados ao banho para permitir uma redução da temperatura de fusão da mistura salina. Diferentemente da incineração, este processo não envolve a combustão com formação de uma chama. Na verdade, em virtude da ação catalisadora dos sais, que não são consumidos no processo, a oxidação ocorre segundo um padrão que pode ser definido como de fase líquida, e que se desenvolve centenas de graus Celsius abaixo da temperatura atingida em um incinerador de chama. A oxidação em sais fundidos proporciona uma queima muito mais eficiente de resíduos orgânicos que a incineração convencional, nas mesmas temperaturas. Na figura 1, podem ser observados um desenho esquemático do processo desenvolvido no IPEN eda lança de injeção, que tem função primordial.

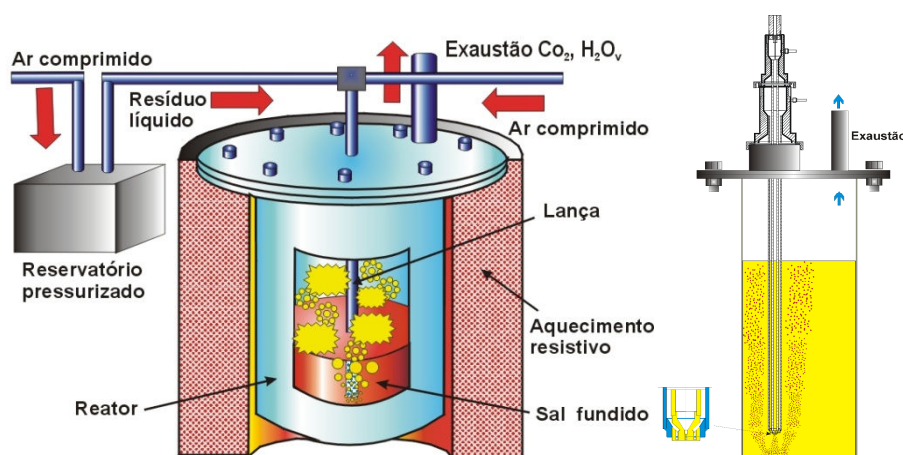


Fig. 1: Desenhos esquemáticos do processo desenvolvido e da lança de injeção.

4. Procedimento Experimental e Resultados

O projeto envolveu a concepção e a construção, no IPEN, de um equipamento para os testes de decomposição dos resíduos. O equipamento construído tem dimensões que poderiam ser classificadas como escala piloto, e tem como objetivo comprovar a aplicabilidade do método na decomposição de pesticidas e obter parâmetros para a construção futura de uma unidade maior. O projeto consistiu na aquisição dos materiais, a confecção no IPEN dos componentes necessários, montagem de todos os sistemas que compõem a unidade, além dos testes preliminares de operação e de avaliação do equipamento. Como atividade complementar, também foi necessário um estudo para escolhadas misturas salinas, principalmente em termos de redução da temperatura de fusão, além de testes de

compatibilidade das misturas previamente selecionadas com o material do reator.

Com apoio de um projeto pelo CNPQ, foi adquirido um cromatógrafo gasoso para análise dos produtos da decomposição, além da montagem de toda a infraestrutura necessária à operação do equipamento (como contrapartidas do IPEN). Foram realizados testes de otimização das condições de análise para organoclorados e, em particular, para o BHC, com uso de padrões da substância e de alguns isômeros do hexaclorociclohexano.

O sistema de oxidação em banho de sais fundidos consiste de quatro componentes principais, a saber:

- O vaso do reator químico de oxidação;
- O sistema de aquecimento e seus respectivos controles;
- O sistema de alimentação;
- O sistema de monitoração dos gases liberados no processo.

Tanto gases como líquidos e sólidos podem ser introduzidos no equipamento. No caso de gases/líquidos, a alimentação é realizada por meio de uma lança, constituída de dois tubos concêntricos de *Alloy 600*, imersa no banho, simultaneamente com a injeção de ar comprimido, eventualmente enriquecido com oxigênio. A mistura é introduzida na porção inferior do banho, onde reage com os sais em fusão. A fusão dos sais é, inicialmente, obtida por meio de aquecimento elétrico resistivo externo. A própria combustão do material orgânico proporciona calor para manutenção do banho em estado de fusão.

O processo é realizado com a variação de alguns parâmetros, tais como temperatura do banho salino e vazões relativas de ar e resíduo, além da introdução eventual de oxigênio auxiliar. Os gases de saída são monitorados para identificar-se a presença de material não-decomposto, seja o resíduo inicial ou fragmentos moleculares, produtos da oxidação incompleta, bem como subprodutos da combustão. A análise dos gases resultantes da oxidação permite tanto avaliar a eficácia do processo de decomposição, como verificar a presença eventual do composto inicial ou de seus fragmentos moleculares. Após um período de operações de decomposição de um resíduo organoclorado, por exemplo, o banho salino, composto inicialmente por carbonato de sódio puro, terá a sua composição progressivamente alterada, com diminuição relativa do componente carbonato de sódio e aumento do percentual de cloreto de sódio. Isto ocorre devido à reação do cloro com o sódio, com liberação de CO_2 . Esta é uma das características do processo, e um diferencial de segurança intrínseco do método, pois esta reação evita a emissão para a atmosfera de compostos extremamente perigosos, como as dioxinas e furanos.

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar o limiar de temperatura em que deixam de ocorrer as reações do cloro, presente no resíduo (pesticida), com o sódio presente no banho salino, com formação de cloreto de sódio. Em outras palavras, uma questão fundamental investigada foi a temperatura, do banho de sais fundidos, em que as reações de decomposição do resíduo e retenção do cloro ainda são satisfatórias. Cabe ressaltar que, no estudo em questão, a retenção do cloro tem maior importância que a oxidação de outros constituintes do resíduo orgânico (pesticida+solvente), como o carbono e o hidrogênio.

Testes iniciais indicaram que a retenção do cloro no banho salino, pela reação com o sódio, pode ocorrer em faixa ampla de condições, e mesmo a temperaturas inferiores a 900°C . Como o emprego de carbonato de sódio puro impede a realização do processo abaixo da temperatura de fusão de 851°C , neste trabalho investigaram-se misturas eutéticas de carbonato de sódio-hidróxido de sódio, cuja temperatura de fusão é de 286°C (41% de carbonato de sódio e 59% de hidróxido de sódio – porcentagens em massa) e da mistura de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, cuja composição eutética é 32,2%A-42,7%B-25,8% (porcentagens em massa) e temperatura de fusão é de 397°C , para a realização de estudos de degradação do pesticida BHC – hexaclorociclohexano em diferentes temperaturas no intervalo 300 a 900°C . Na tabela 2, podem ser observadas as temperaturas de fusão para diferentes sais e suas misturas. Já na Tabela 3, são tabulados os resultados obtidos em nossos experimentos para seleção de misturas de sais de baixo ponto de fusão e de custos tão baixos quanto possível.

Tabela 2: Temperatura de fusão de sais puros e de algumas misturas salinas ^[10].

Componentes	Composição molar %	Composição em massa (p/ 100 g)	Temperatura de fusão °C
Li ₂ CO ₃	100	100	735
Na ₂ CO ₃	100	100	854
K ₂ CO ₃	100	100	896
CaCO ₃	100	100	1340
NaOH	100	100	318
NaOH-Na ₂ CO ₃	10 B	59% A - 41% B	286
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	43,5-31,5-25,0	32,2%A-42,7%B-25,8%C	397
K ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃	62,0 B	67% A - 33% B	488
K ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃	42,7 B	78% A - 22% B	498
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	50	35% A - 65% B	505
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	44,0 B	42% A - 58% B	710

Tabela 3: Resultados dos testes para determinação das temperaturas de fusão de algumas misturas salinas pré-selecionadas.

Mistura salina	Proporção dos componentes A, B e C				
	Na ₂ CO ₃ -NaOH	30A-70B	40A-60B	50A-50B	60A-40B
Temp. de fusão °C		238	254	264	318
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	20A-40B-40C	20A-50B-30C	20A-60B-20C	20A-70B-10C	
Temp. de fusão °C	452	412	402	492	

Para as análises de eficácia de decomposição dos pesticidas, inicialmente foram analisados padrões no cromatógrafo gasoso GC2010 Shimadzu do laboratório, otimizando-se o método para análise cromatográfica dos diferentes compostos. A título de exemplo, no caso o BHC, foi adotado um método de integração, e apenas o pico do lindano foi integrado, não sendo integrados os ruídos presentes na análise, como pode ser observado na Figura 2, mostrando somente o pico correspondente ao composto desejado.

Para análise dos gases provenientes da decomposição dos pesticidas, tomamos como exemplo, novamente, o caso do BHC. A retirada das amostras dos gases provenientes da decomposição é realizada utilizando-se uma seringa cromatográfica especial para coleta de amostras gasosas, denominada *gastight*, que dispõe de válvula estanque para conservação da amostra, e que não permite a contaminação ou aliberação do gás contido para a atmosfera. A seringa para retiradas de amostras da decomposição do BHC pode ser observada na figura 3.

Além da otimização do método analítico, o trabalho teve continuidade com a realização de diversos experimentos de decomposição do BHC e na caracterização dos produtos das reações de oxidação. Nestes testes, foram variados parâmetros de operação do equipamento construído, sendo os mais importantes: a temperatura do banho salino, as vazões relativas do resíduo e do oxidante (ar) e a altura do banho salino.

Como a mistura salina escolhida, constituída dos carbonatos de lítio - Li_2CO_3 , de sódio - Na_2CO_3 e de potássio - K_2CO_3 , nas proporções em massa de 20A-60B-20C, funde em temperaturas um pouco superiores a 400°C , foram realizados testes de decomposição do BHC entre 450°C e 750°C . A decisão final sobre a escolha da mistura salina foi resultante de uma otimização de temperaturas tão baixas quanto possível, baixa corrosividade e baixo custo. No caso, o carbonato de lítio tem custo mais elevado que os demais componentes. Por essa razão, utilizou-se uma proporção tão baixa quanto possível deste componente.

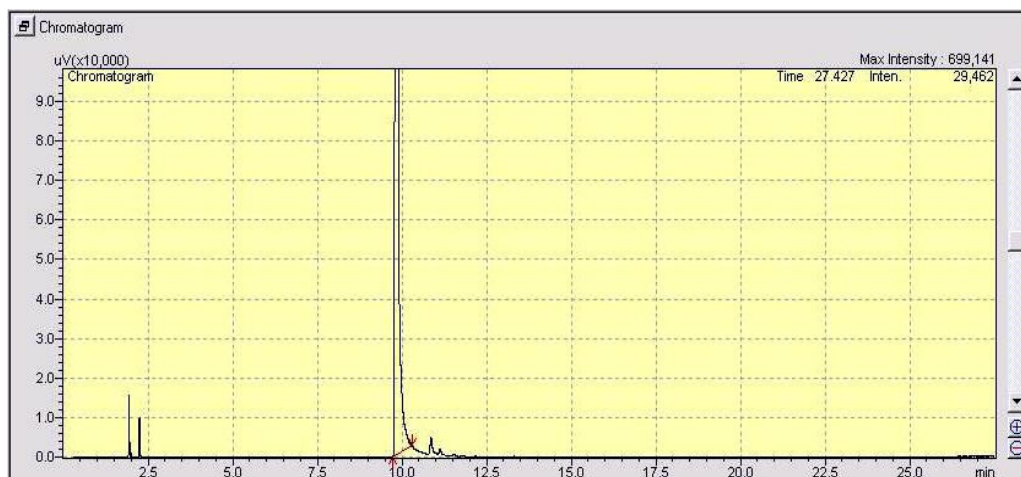


Fig.2: Integração somente do pico do lindano.



Fig.3: Seringa cromatográfica *gastight* para retirada de amostras de gases da decomposição dos pesticidas.

5. Conclusões

O resultado dos testes foi monitorado por cromatografia gasosa e não foram identificados picos, seja de BHC, seja de outros compostos organoclorados resultantes de decomposição incompleta, ou ainda de compostos organoclorados resultantes da recombinação molecular. Estes resultados são extremamente significativos, pois comprovaram que, mesmo em temperaturas tão baixas como 450°C , a retenção do cloro no banho salino é extremamente eficaz.

A vantagem do emprego da oxidação em sais fundidos em relação a outros métodos é particularmente importante no caso da degradação de organoclorados. Assim, a retenção do cloro, como uma substância inócua, como o cloreto de sódio, em contrapartida à sua liberação como HCl ou dioxinas/furanos, é o principal parâmetro a ser estudado. Como a temperatura mais baixa pode ser satisfatória em termos de retenção do cloro, mas insatisfatória do ponto de vista da oxidação completa dos hidrocarbonetos, foi construído um sistema composto por dois reatores montados em série, para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. O segundo reator opera em temperaturas mais elevadas.

Referências

1. SCHWINKENDORF, W.E., MUSGRAVE, B.C., DRAKE, R.N. ***Evaluation of Alternative Nonflame Technologies for Destruction of Hazardous Organic Waste***. Idaho Falls, Idaho-US: Idaho National Engineering Laboratory, April 1997. (INEL/EXT-97-00123).
2. Stelman, D. and Gay, R. L., ***Fundamental Chemical and Process Differences Between Molten Salt Oxidation and Incineration***, Rockwell International Internal Report, Canoga Park, CA, August, 1993.
3. ***Incineration*** – Disponível em <http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/incinr.htm>, acesso em 23 de Março de 2000.
4. Bach, R. D. and Nagel, C. J., "***Destruction of Toxic Chemicals***", UNITED STATES STEEL CORPORATION, U S. Patent 4,574,714, March, 1986.
5. FURTADO, M. Rigor ambiental aumenta demanda por incineradores. ***Química e Derivados***, n°. 384, p. 36-48, julho, 2000.
6. ***Rachel's Environment & Health Weekly***, # 592, April 2, 1998.
7. ***Ciência e Meio Ambiente***- www.estadao.com.br – 14 julho 2003.
8. www.unilivre.org.br
9. 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.
10. JANZ, G.J., ***Molten Salts Handbook***, Academic Press, New York, 1967.

Agradecimentos

Agradecemos à IAEA -*International Atomic Energy Agency* Projeto: *Research Project -Decommissioning of Nuclear Fuel Cycle Facilities at IPEN (Brazil)*, Contract no. BRA-12800 e ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/ MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia do Brasil pelo suporte financeiro inicial (IAEA) e para o projeto de *CONSTRUÇÃO DE UM NOVO PROTÓTIPO DE EQUIPAMENTO PARA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA POR OXIDAÇÃO SUBMERSA EM SAIS FUNDIDOS E TESTES COM HEXACLOROCICLOHEXANO BHC* (CNPQ).