

" REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS COM
O FERRATO DE POTÁSSIO "
SÉRGIO JOÃO DE LUCA

ARQUIVO TECNICO

5312
L962r
005309



03977

005309

ANEAMENTO AMBIENTAL



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

" REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS COM
O FERRATO DE POTÁSSIO "
SÉRGIO JOÃO DE LUCA

CLASS	5312
AUTOR	L962r
TOMBO	5309

5312
L962r
005309

DIRETORIA

Werner Eugênio Zulauf
Diretor-Presidente

Antônio Alves de Almeida
Diretor Administrativo

Nelson Mansour Nabhan
Diretor de Engenharia

Nelson Vieira de Vasconcelos
Diretor de Controle

Fredmar Corrêa
Diretor de Planejamento Ambiental

Paulo Bezerril Júnior
Diretor Financeiro

Samuel Murgel Branco
Diretor de Pesquisa

XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA

SANITÁRIA E AMBIENTAL

Balneário Camboriú - SC - 20 a 25 novembro / 83

REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS COM O
FERRATO DE POTÁSSIO

Prof. Sérgio João de Luca - Instituto de Pesquisas Hidráulicas
da UFRGS.

XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA

SANITÁRIA E AMBIENTAL

Balneário Camboriú - SC - 20 a 25 novembro/83

Título: REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS COM O FERRATO DE POTÁSSIO

Tema: CONTROLE DE POLUIÇÃO, MEIO AMBIENTE E ECOLOGIA

Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS

Caixa Postal 530

90000 - Porto Alegre - RS (36-0266)

SÉRGIO JOÃO DE LUCA

- Ph.D. Engenharia Ambiental
- Professor Orientador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento do IPH/UFRGS e do Curso de Pós-Graduação em Ecologia do Centro de Ecologia/UFRGS.

RESUMO -- O ferrato de potássio é um oxidante forte. Sob condições apropriadas é capaz de oxidar várias substâncias orgânicas e inorgânicas. Uma característica única deste oxidante é que após a oxidação forma ions férricos que se hidrolizam para formar polímeros hidroxometálicos. Portanto o ferrato de potássio além de ser um forte oxidante é ao mesmo tempo um coagulante muito eficiente. Esta combinação oxidação-coagulação na remoção de poluentes orgânicos refratários é apresentada.

REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS COM O FERRATO DE POTÁSSIO

Sérgio João de Luca*

1. INTRODUÇÃO

Alguns oxidantes como o permanganato de potássio, o ozônio e o cloro são largamente utilizados no tratamento da água. Espécies químicas indesejáveis são oxidadas tanto a espécies não tóxicas quanto a não objetáveis. Em muitos casos estas espécies são oxidadas a precipitados insolúveis que podem ser removidos facilmente da água com coagulação e sedimentação.

Os processos de oxidação química podem ser utilizados para remover certos compostos orgânicos. Contudo, não se sabe ainda se os sub-produtos da oxidação destes compostos são inertes ou se poderiam causar danos à saúde humana piores que os compostos iniciais. Existem indicações que os processos de oxidação provavelmente produzem novas espécies químicas mais fáceis de se remover do meio aquoso por coagulação do que as substâncias originais. Portanto, uma combinação oxidação-coagulação poderia ser um processo mais eficiente para remoção de compostos tóxicos ou carcinogênicos da água do que a oxidação ou do que o processo de coagulação separadamente.

O ferrato de potássio é um forte oxidante. Sob condições apropriadas, é capaz de oxidar várias substâncias orgânicas e inorgânicas. Uma característica única deste oxidante químico é que após a reação de oxidação, forma ions fêrricos que se hidrolizam

*Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Pesquisas Hidráulicas.

para formar polímeros hidroxometálicos. Portanto, o ferrato de potássio é um forte oxidante e ao mesmo tempo um coagulante muito eficiente. Esta combinação oxidação-coagulação em um único composto é uma alternativa promissora para a remoção de compostos orgânicos do meio aquoso. Os resultados obtidos por Waite (1) no tratamento de efluentes secundários de esgoto doméstico mostram que a aplicação do ferrato pode atingir altas remoções de SS, DBO, amônia, ortofosfato e coliformes.

O ferrato de potássio pode ser produzido facilmente em larga escala com alta pureza. É inócuo e pode ser fácil e seguramente armazenado e transportado. Alguns pesquisadores pensam que se a demanda for suficiente o custo de produção do ferrato será competitivo com coagulantes convencionais. O tratamento com o ferrato de potássio poderia ter uma relação benefício custo positiva e ser facilmente adotada por estações convencionais de tratamento de água e esgoto para remoção de poluentes orgânicos. Por causa do seu baixo investimento de capital inicial, este processo também poderia se tornar uma alternativa interessante para o tratamento de águas residuárias industriais contendo poluentes orgânicos e inorgânicos tóxicos.

O uso potencial do ferrato de potássio foi avaliado para remoção de poluentes orgânicos de diferentes estruturas e características químicas (19). Bromodiclorometano, tricloroetileno, 1,2-diclorobenzeno, nitrobenzeno e naftaleno foram testados para a remoção pela oxidação-coagulação pelo ferrato de potássio. Os resultados apresentados discutem os aspectos de remoção de apenas um dos poluentes, o naftaleno.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Características do ferrato de potássio

O ferrato de potássio se decompõe em soluções aquosas neutras a acídicas, sendo porém razoavelmente estável a pHs básicos. O pKa do ferrato não é ainda conhecido, mas se pode obter uma estimativa baseando-se no pKa de ions de tamanho molecular semelhante, tais como H_2VO_4^- (8.2), H_2PO_4^- (7.2), HCrO_4^- (6.5). Lee e Benisek (2) estimaram o pKa do ferrato como sendo 6.6.

O potencial padrão de oxidação é de 2,20 V em soluções básicas e 0.74 V em soluções ácidas (3). Por comparação, o potencial padrão de oxidação do ozônio em soluções básicas é de 2.07.

A estabilidade das soluções de ferrato de potássio dependem de muitos fatores tais como concentração, temperatura, pH, alcalinidade, turbulência, soluções tampões, catalizadores e substratos orgânicos e inorgânicos. As soluções diluídas de ferrato são mais estáveis do que as concentradas, o que é uma vantagem. A luz tem pouco efeito na decomposição das soluções de ferrato. Altas temperaturas contudo aumentam a degradação do ferrato em soluções aquosas (4). Sais inorgânicos como NaOH, KOH, KCl, KBr, N_2CO_3 e KClO_3 tem mostrado retardar a decomposição do ferrato, mas sais de cálcio, magnésio, metais e seus óxidos aumentam a taxa de decomposição. O crescimento da alcalinidade também cresce a taxa de decomposição de ferrato em solução aquosa.

Dependendo de soluções tampões, pH e substratos orgânicos, a curva de taxa de oxidação do ferrato pode seguir primeira ou segunda ordem. Na ausência de quantidades significantes de outros agentes redutores, Kalecinski (5) mostrou que o ferrato se decom-

põe em solução aquosa formando H^{\cdot} , eletrons hidratados, O_2^{\cdot} , HO_2^{\cdot} , H_2O_2 e OH^{\cdot} . Os resultados obtidos por Haire (6) indicam que para uma concentração de ferrato de $10^{-3}M$, a sua de composição seguia uma taxa de reação de segunda ordem com respeito à concentração de ferrato e de primeira ordem com relação a pH, para pHs variando entre 7.7 e 9.5. Para concentrações de ferrato entre 10^{-5} e $10^{-4} M$, as taxas das reações eram estimadas ser de primeira ordem com respeito tanto à concentração de ferrato quanto ao pH. Para pHs menores que 8.0 a taxa de decomposição do ferrato em meio aquoso crescia com o aumento do pH.(1)

2.2. Oxidação de poluentes orgânicos pelo ferrato

Muitos poluentes orgânicos foram testados para oxidação pelo ferrato. Os resultados obtidos qualitativamente mostram que dietilftalato, antraceno, 2,4-dinitrotolueno, tetracloroetileno, dicloroetileno, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, bromodiclorometano, diclorobenzeno e tricloroetileno são oxidáveis em maior ou menor grau.

Trihalometanos voláteis não são oxidados pelo ferrato mas são removidos com grande eficiência por oxidação e volatilização simultâneas. Nitrobenzeno e 1,2-diclorobenzeno reagem muito vagarosamente com o ferrato. Naftaleno foi completamente oxidado sob condições simuladas de processos de tratamento de água e esgoto. (19)

Outros poluentes podem ser oxidados tanto pelos radicais peróxido quanto por radicais hidroxila, formados durante a degradação (redução) do ferrato. Entre os pesticidas, aldrin pode ser oxidado a endrin, e heptacloro se epoxida a epóxido de heptacloro.

Acroleína pode sofrer ataque na ligação dupla, como isoforene e 2-cloronaftaleno que tem sido mostrado ir para ácido 2-cloronaftálico sob condições básicas de oxidação. Metais pesados são normalmente transformados à forma III pela redução pelo ferrato e então precipitados pelo Fe(OH)_3 (13).

Alifáticos halogenados e éters halogenados poderiam sofrer ataque na ligação dupla como acontece por exemplo com o tricloroetileno (14). Fenóis, clorofenol e nitrofenóis, tem substituintes fortes nucleofílicos que favorecem o ataque pelo ferrato, apesar da proteção oferecida pelos grupos nitro e cloro (10). Aminas e outros compostos contendo a ligação C-N são facilmente atacados pelo ferrato (12). Esters ftálicos e hidrocarbonetos aromáticos poderiam ser oxidados a aldeídos ou aos seus respectivos ácidos carboxílicos (15).

O ferrato, como outros oxidantes fortes, é específico para certos compostos orgânicos, mas se energia de ativação suficiente for fornecida seja através de catalisadores ou controle de pH, certamente será um oxidante-coagulante de múltiplos usos.

3. METODOLOGIA

3.1. Seleção do poluente

O naftaleno é um produto químico largamente utilizado ou produzido na indústria de refino de petróleo, tintas e vernizes, lavanderias, metais não ferrosos, na fabricação do aço, produção de polpa da madeira, e na indústria da gaseificação e liquefação do carvão. Esta substância tem sido comumente encontrada em resíduos líquidos domésticos, comerciais e industriais. Não é mutagênico

mas é teratogênico e potencialmente carcinogênico (16).

3.2. Preparação das amostras

Três níveis de concentrações do poluente foram escolhidos para a oxidação pelo ferrato, baseados numa escala logarítmica para evitar tendenciosidade nas respostas.

Água livre de compostos orgânicos foi duplamente destilada em vidro, deionizada e passada através de colunas de resinas XAD. A esta água era adicionado 0.5 meq/l de NaHCO_3 para simular a alcalinidade de águas moles encontradas na natureza.

Cromatografia gasosa (Shimadzu 6 AM) com um detector de ionização de chama foi empregada para análise qualitativa e quantitativa. O poluente foi detectado usando uma coluna de aço inox 3.3m x 3.2 mm, contendo 100/120 Supelcoport coberto com 10% SP-1000, a 130°C com um fluxo de gás de 60 ml/min de N_2 . O padrão interno utilizado era o 1,2-diclorobenzeno.

Amostras de 300 ml contendo os três níveis de poluentes foram oxidadas e posteriormente oxidadas-coaguladas, e após, transferidas para um concentrador para extração líquido-líquido com $\text{CS}_2/\text{CCl}_2\text{H}_2$, usando a técnica da microextração.

3.3. Método de oxidação-coagulação

Os estudos de oxidação eram conduzidos em garrafas de soro de 125 ml fechadas com tampas de teflon de maneira que não existisse espaço para a volatilização do poluente. Água, ferrato e a solução estoque de naftaleno eram adicionadas nesta ordem e deixadas reagir a tempos pré-selecionados. Após a oxidação, uma alíquo

ta da solução extratora era adicionada à garrafa (que também continha um agitador) de tal maneira que uma concentração de 100 X fosse obtida. O passo de concentração consistia em agitar a mistura por 2 e meio minutos a 300 rpm.

Estudos separados de oxidação-coagulação foram projetados para simular os tempos de detenção e as condições de uso de energia de estações de tratamento de água e esgoto. Adicionava-se a solução estoque de naftaleno às amostras turvas (bentonita) com ajuste simultâneo do pH a 5.5. Este pH foi selecionado baseado no ponto ótimo de coagulação do ferrato para aquela água sintética. Após mistura de 1 min a 300 rpm, as soluções eram floculadas por 19 min a 50 rpm e depois decantadas por 20 minutos. O gradiente de velocidade para a floculação era de 43 s^{-1} correspondendo a um consumo de energia de $5.3 \times 10^{-4} \text{ hw-hr/m}^3$. Após a sedimentação, as amostras clarificadas eram transferidas à garrafa de concentração para extração e análise.

Amostras brancas eram dispersas entre as amostras para detectar possíveis contaminações e interferências dos reagentes e vidrarias. A replicação das amostras foi utilizada para determinação da precisão e sensibilidade de detecção das análises. Experimentos fatoriais fracionados foram utilizados no projeto dos testes. Análise de variância usando SAS(17) foi empregada para detectar possíveis influências e relações entre as variáveis. Análise de regressão múltipla foi utilizada para ajustar as curvas aos dados. Os dados dos estudos cinéticos foram analisados usando um modelo de computador para diagnosticar o número de termos e os valores das taxas de reação.

4. RESULTADOS

Quando ferrato é adicionado às soluções aquosas, o pH cresce devido à produção de OH^- . Com coagulantes convencionais tipo cloreto férrico e sulfato de alumínio ocorre o contrário. Aqueles coagulantes decrescem o pH das amostras. Numa base molar, ferrato é tão bom coagulante quanto o sulfato de alumínio e melhor coagulante que o cloreto férrico. Isto confirma os estudos de Waite(1) que a formação do complexo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ "in situ" a partir do ferrato é muito mais eficiente para a complexação de partículas de turbidez.

O quadro I apresenta a oxidação de 100 ppb do poluente versus tempo, na faixa de pH de 8.3-8.9. Esta faixa foi escolhida por ser a melhor faixa de pH para a oxidação de compostos orgânicos pelo ferrato (1). Reconhece-se que a oxidação depende do pH entre outros fatores, mas devido a pequena variação de pH nos estudos assumiu-se que os efeitos do pH na utilização do substrato pelo ferrato foram insignificantes.

Tempo (min)	Substrato Permanecendo (S/S_0)				
	Ferrato de Potássio (mg/l)				
	216	90	30	20	10
1	0.76	0.71	0.95	0.97	0.98
2	0.49	0.50	0.85	0.95	0.97
5	0.17	0.18	0.70	0.87	0.93
10	0.03	0.03	0.53	0.74	0.87
15	0.00	0.00	0.42	0.64	0.82
25	0.00	0.00	0.27	0.47	0.74

Quadro 1. Oxidação do Naftaleno (100 $\mu\text{g/l}$) pelo Ferrato.

O quadro 2 lista as constantes de reação, chamadas constantes de pseudo-primeira ordem, e respectivas meias-vidas para a oxidação do naftaleno. Na faixa de teste de pH as reações de oxidação eram lentas devido à fraca degradação do ferrato.

Ferrato (mg/l)	K_i (*) (10^{-4} s^{-1})	Meia-Vida (min)
216	9.87	11.70
90	8.82	13.10
30	7.80	14.80
20	5.00	23.10
10	1.93	59.86

(*) K_i - constante de pseudo-primeira ordem

Quadro 2. Resultados dos Estudos Cinéticos.

A relação existente entre o crescimento das concentrações de ferrato e do poluente é apresentada no quadro 3. Todas as oxidações foram feitas por um tempo de 30 minutos. A análise de variância mostra que a concentração de naftaleno tem pouca influência na capacidade de oxidação do ferrato. As taxas de reação são muito mais dependentes da oxidação da água pelo ferrato do que da oxidação do poluente pelo ferrato. À medida que os radicais oxigenados do ferrato são liberados com maior ou menor velocidade, maior ou menor oxidação do poluente ocorre.

Substrato Remanescente (S/S ₀)			
Ferrato (mg/l)	Naftaleno (µg/l)		
	100	320	1000
10	.635	.72	.74
20	.41	.61	.73
30	.05	.08	.55
60	.00	.03	.42
90	.00	.00	.30

Quadro 3. Oxidação do Naftaleno pelo Ferrato de Potássio - Tempo de Contato: 30 minutos.

O quadro 4 mostra os resultados dos testes de coagulação pelo ferrato de potássio, usando o teste de jarros. A percentagem média de remoção foi de 78%, para as concentrações testadas.

Substrato Remanescente (S/S ₀)			
Ferrato (mg/l)	Naftaleno (µg/l)		
	100	320	1000
5	.25	.49	.75
10	.12	.28	.56
20	.00	.24	.37
30	.00	.00	.00
60	.00	.00	.00

Quadro 4. Oxidação-Coagulação do Naftaleno pelo Ferrato de Potássio.

Se compararmos as percentagens de remoção dos quadros 3 e 4, pode-se verificar que baixando o pH até a faixa ótima de coagulação, aumenta a eficiência de remoção. Enquanto para um tempo de contato de oxidação de 30 minutos na faixa de pH 8.3-8.9 havia uma remoção média de 68.5% do poluente, 1 minuto de oxidação seguida de coagulação mais floculação a pH 5.5 é muito mais eficiente, dando uma remoção média de 78.0%. Não foi detectada nenhuma adsorção do poluente na bentonita. Pode-se concluir então que o aumento de eficiência seja devido ao uso total dos oxi-radicaís produzidos pela decomposição do ferrato de potássio.

O efeito das razões molares ferrato/naftaleno na oxidação-coagulação do naftaleno é apresentado no quadro 5. Existe uma região onde uma máxima remoção pode ser conseguida, independentemente da concentração de naftaleno, e sem usar altas concentrações de ferrato. Para razões molares entre 20 e 40, as remoções variam de 75 a 100%. Deve-se lembrar contudo que devido a necessidade de também se remover turbidez, a razão molar oxidante/poluente pode ser maior e um balanço entre as duas situações deve ser atingido.

Razão Molar (ferrato/naft.)	Percentagem (%) de Remoção		
	Naftaleno (µg/l)		
	100	320	1000
10	22.0	40.0	46.0
20	43.5	66.0	90.0
30	63.2	76.0	100.0
40	75.5	84.5	100.0
60	82.2	95.0	100.0

Quadro 5. Razões Molares (ferrato/naftaleno) e % de Remoção.

5. CONCLUSÕES

O ferrato de potássio é mostrado ser um oxidante e coagulante eficiente para um poluente orgânico característico de uma série de efluentes residenciais, industriais e águas de abastecimento.

As tecnologias clássicas de tratamento de oxidação e coagulação tem sido associadas a danos ao meio ambiente e à saúde pública. O ferrato de potássio como mostrado pode vir a se tornar uma tecnologia alternativa futura para tratamento de água e esgotos.

6. REFERÊNCIAS

1. Waite, T.D., NSF-Rann Final Report ENV 76-83897, 1979.
2. Lee, Y.M., and Benisek, W.F., "Inactivation of Phosphorylase b by Potassium Ferrate a new Reactive Analogue of the Phosphate Group", J. Biol. Chem., 251, 1553, (1976).
3. Wood, R.H., "The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate (VI) Ion," J. Am. Chem. Soc., 80, 2036, (1952).
4. Wagner, W.F., "Factors Affecting the Stability of Aqueous Ferrate Solution", Anal. Chem. 24, 1498, (1952)
5. Kalecinski, J., "The Effect of ^{60}C Gamma Radiation on Aqueous Potassium Ferrate Solutions", Roczniki Chemii, 41, 195, (1967).
6. Haire, R.G., "A Study of the Decomposition of Potassium Ferrate (VI) in Aqueous Solution", Ph.D. Thesis, Michigan State University, 1965.
7. Mill, T., "Structure Reactivity Correlations for Environmental Reactions", EPA 560/11-79-012, 1979.

8. Audette, R.G., "Studies of the Ferrate Ion", Ph.D. Thesis, Univ. of Saskatchewan, 1972.
9. Williams, D.H., Research Report N^o 20, WRI, Univ. of Kentucky, 1969.
10. Waite, T.D., and Gilbert, M.J., "Oxidative Destruction of Phenol and Other Organic Water Residuals by Iron (VI) Ferrate", J. WPCF, 50, 543, (1979).
11. Cherwin, M.G., "Part II: Kinetics of the Potassium Ferrate Oxidation of Certain Nitrogen Compounds ...", Ph.D. Thesis, Univ. of Nebraska, 1980.
12. Kelter, P.B., "Kinetic Methods and Kinetics of the Oxidation of Water, Nitriloacetic Acid and Related Organic Substances by Potassium Ferrate", Ph.D. Thesis, Univ. of Nebraska, 1980.
13. Murmann, R.K., and Robinson, P.R., "Experiments Utilizing FeO_4^{2-} For Purifying Water", Water Res. 8, 543, (1974).
14. Hendry, D.G., and Kenley, R., "Atmospheric Reaction Products of Organic Compounds", EPA-560/12-79-001, 1979.
15. Augustine, R.L., Oxidation, Vol. 1, 1969.
16. Ambient Quality Criteria for Naphthalene", EPA 440/5-80-059, 1980.
17. SAS User's Guide, 1979 Edition, Version 79.3.
18. Bertrand, R., Dubois, J.E., and Toullec, J., "Non-iterative Microcomputer Analysis of Competing First and m-order Reactions by a Constant Time Interval Method", Anal. Chem., 53, 219, (1981).
19. De Luca, S.J., Chao, A.C. and Smallwood, C. "Removal of Organic Priority Pollutants by Oxidation-Coagulation", J. Environmental Eng. Div., ASCE, Vol. 109, N^o 1, Feb., 1983.

Data Aquis.:
Indic.:
Livraria: <i>doação</i>
Preço: Cr\$ <i>2,00</i>
Data Tomba: <i>10/2/84</i>



CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Pinheiros
Fone: 210.1100 - Telex (011) 222-46-CTS - BR
CEP 05459 – São Paulo - SP – Brasil