Index

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS COMO As, Hg, Pb e Cd EM SOLUÇÃO SIMULADA DE EFLUENTES INDUSTRIAIS NA PRESENÇA DE "SCAVENGERS" APÓS A IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

M.A. Ribeiro[a] (PG), I. M. Sato[a] (PQ), C. L. Duarte[b] (PQ), V. L. R. Salvador[a] (PQ), M. H. O. Sampa[b](PQ)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
[a] Centro de Química e Meio Ambiente CQMA; [b] Centro de Tecnologia das Radiações CTR;
Av. Lineu Prestes, 2.242
05508-900 Butantã São Paulo - SP- Brasil
maribei@net.ipen.br

RESUMO

Os Processos de Oxidação Avançada (POA), entre eles a radiação ionizante, vêm se tornando uma ferramenta valiosa para o tratamento e desinfecção de águas industriais e para consumo. O objetivo deste trabalho é verificar a taxa de remoção de metais tóxicos como As, Hg, Pb e Cd em soluções simuladas de efluentes na presença e ausência de "scavengers" após a irradiação com feixe de elétrons recebendo doses de 100, 200 e 500 kGy no acelerador de elétrons. Os resultados apresentaram uma elevada taxa de remoção para os metais As, Hg e Cd (92, 99 e 96% respectivamente) na presença de "scavengers", os quais estão presentes nos efluentes em baixas concentrações. O uso de complexantes para a remoção de Pb apresentou uma taxa inferior a 15%, enquanto que nos ensaios sem complexantes a remoção ficou em torno de 28%. O grau de remoção foi calculado pela determinação de metais nas amostras simuladas, antes e após a irradiação com feixe de elétrons. Foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WD-XRF), utilizando o método dos parâmetros fundamentais para a determinação dos elementos.

Keywords: electron-beam, metals removal, scavengers,

I. INTRODUÇÃO

O forte desenvolvimento industrial, aliado ao crescimento populacional, tem levado a um aumento do uso das fontes de água, e esse crescimento tornou a indústria um dos maiores agentes causadores da poluição. A geração de diferentes tipos de efluentes e a disposição inadequada dos resíduos associada a tratamentos pouco eficientes, têm levado ao estabelecimento de leis de proteção ambientais cada vez mais rígidas (Artigo 21 – CONAMA e mais recentemente a Portaria nº 1469 de 10/01/2001 sobre a qualidade das águas de consumo e potabilidade). Como consequência, têm se procurado técnicas e processos mais eficazes para o tratamento de efluentes industriais. Metais como Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Hg, As, Se e outros são freqüentemente encontrados em efluentes industriais. As atividades que mais contribuem para a geração e emissão desses metais são as indústrias de galvanoplastia, tintas e derivados, fabricação de baterias, químicas e outras.

Dentre os Processos de Oxidação Avançada (POA), a radiação ionizante tem se mostrado promissora para a redução desses metais à sua forma insolúvel, facilitando sua remoção antes de ser lançado nos rios. Vários trabalhos(1,2,3,4) vêm demonstrando que o tratamento de efluentes por meio da irradiação pode atingir elevado grau de eficiência quanto à remoção desses metais.

Neste trabalho a radiação ionizante foi utilizada para verificar o grau de remoção de metais como As, Hg, Pb e Cd na presença e ausência de agentes complexantes "scavengers". O EDTA (ácido etilenodiaminotetracéico) e HCOONa (formiato de sódio) foram adicionados à solução para prevenir a reoxidação dos íons metálicos reduzidos durante o tratamento por feixe de elétrons. Esta reação é favorecida por estes metais estarem presentes nos efluentes em concentrações muito baixas. Uma vez reduzidos, eles podem ser retirados por filtração.

Vários compostos intermediários e produtos moleculares são formados como conseqüência da interação entre a radiação ionizante e a água. Os principais transientes e produtos moleculares são formados nas seguintes proporções (5,6):

$$H_2O \rightarrow [2,6]e^-_{aq} + [0,6]H^{\cdot} + [2,7]^{\cdot}OH + [0,7]H_2O_2 + [2,6]H_3O^+ + [0,45]H_2$$

Os números em colchetes referem-se ao valor de G, que é a quantidade em mol de espécies produzidas pela absorção de 100 eV de energia, estes valores dependem do pH da solução aquosa:

- em meio ácido o e^-_{aq} é convertido em átomo de hidrogênio
  $e^-_{aq} + H^+_{aq} \rightarrow H^\cdot$ $(k = 2{,}3 \times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1})$

- em meio básico os átomos de hidrogênio são transformados em e^-_{aq}
  $H^\cdot + OH^-_{aq} \rightarrow e^-_{aq}$ (*k= $2{,}5 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$) e os radicais $OH^\cdot$ se dissociam $OH^\cdot \rightarrow O_{aq} + H^+_{aq}$
  *k = taxa de reação

- Na presença de ar, ambos radicais $H^\cdot$ e e^-_{aq}, são capturados pelo oxigênio, levando à formação de radicais peróxido
  $H^\cdot + O_2 \rightarrow HO_2^\cdot$ $(k = 2{,}0 \times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1})$
  $e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^{-\cdot}$ $(k = 2{,}1 \times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1})$
  $HO_2 \leftrightarrow O_2^- + H^+$

O efeito esperado do tratamento por feixe de elétrons é a redução dos metais à sua forma insolúvel e precipitada. A reoxidação dos metais ocorre devido a presença de OH^- e H_2O_2. Durante a irradiação, a formação de espécies oxidantes é inevitável e a adição de EDTA e HCOONa tem a finalidade de prevenir a reoxidação.

O EDTA é conhecido por ser um forte agente complexante muito utilizado na química analítica. Possui grande afinidade na complexação com metais, mas que pode ser destruída pela reação com e^-_{aq}, resultando na precipitação do metal(7):

$$(\text{Metal-EDTA})^{2-} + e^-_{aq} \rightarrow (\text{Metal-EDTA})^{3-}$$

Na reação de OH^- com $(\text{Metal-EDTA})^{2-}$, um hidrogênio pode ser retirado pelo radical $OH^\cdot$ de qualquer posição no complexo:

$$(\text{Metal-EDTA})^{2-} + OH^\cdot \rightarrow (\text{Metal-EDTA})^- + OH^-$$

A presença de HCOONa vai favorecer a que o $OH^\cdot$ formado seja transformado em espécie reduzida:

$$HCOO^- + OH\,(H) \rightarrow COO^- + H_2O\ (H_2)$$
$$HCOO^- + H \rightarrow COO^- + H_2$$

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação de Amostras

Foram preparadas soluções simuladas contendo metais como Na, Al, P, K, Ca, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Mn, Hg, Pb, Cd, e As adicionados de compostos orgânicos como metilisobutilcetona, tolueno, xileno, dicloroetano, benzeno, clorofórmio e outros, em concentrações conhecidas e semelhantes a de um efluente industrial real. As soluções de EDTA e HCOONa foram preparadas a uma concentração de 10% e adicionadas à solução em excesso, isto é, até antes do início da precipitação dos metais. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico P.A. Merck e a água, purificada em sistema Milli-Q (18,2 MΩcm). Para este trabalho foram selecionados os metais As, Hg, Pb e Cd, devido a sua importância sob ponto de vista de proteção ambiental.

A Tabela 1 apresenta as concentrações das soluções I (mais concentrada), solução II (menos concentrada), solução com EDTA e solução com HCOONa, antes e após a irradiação. A concentração encontra-se expressa em mg L^{-1}.

TABELA 1. Concentração das soluções simuladas antes e após a irradiação com feixe de elétrons

	Solução Pura I (mg L^{-1})				Solução Pura II (mg L^{-1})			
dose kGy	0	100	200	500	0	100	200	500
As	15,00	15,00	14,13	14,30	8,00	3,50	8,00	8,00
Hg	17,00	17,00	17,00	16,30	4,00	3,70	0,13	0,13
Pb	14,00	14,00	11,00	10,00	7,00	6,00	6,00	5,00
Cd	15,00	0,02	0,02	0,02	6,00	4,02	0,06	2,00

	Solução com EDTA (mg L^{-1})				Solução com HCOONa (mg L^{-1})			
dose kGy	0	100	200	500	0	100	200	500
As	47,00	43,08	46,24	36,55	47,00	21,80	26,70	3,50
Hg	17,00	10,20	4,08	8,84	17,00	0,17	0,17	0,17
Pb	32,00	29,12	32,00	27,23	36,00	32,15	34,74	35,50
Cd	17,00	0,68	0,68	0,68	19,00	16,00	17,00	13,03

Irradiação com Feixe de Elétrons

As amostras foram irradiadas no Acelerador de Elétrons Dynamitron (RDI, Inc, 15 MeV e 37 kW) do CTR-IPEN/SP recebendo doses de irradiação de 100, 200 e 500 kGy. Após a irradiação, as amostram foram filtradas utilizando papel de filtro Whatmann 42. Em seguida, foram preparadas na forma de camada fina, aonde alíquotas (1 mL) de solução foram depositadas sobre a superfície de um papel de filtro com 20mm de diâmetro e coberta com filme de polietileno "mylar".

Análise de Amostras Simuladas

A determinação de metais foi realizada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (Rigaku Co, modelo RIX 3000, 1996), utilizando o método de Parâmetros Fundamentais (8). Este método é usualmente aplicado para análise de aços e ligas; para este trabalho foi estabelecido para amostras

líquidas suportadas na forma de camada fina. As condições de medida para esta análise foram definidas a partir de soluções padrões certificadas Merck.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As soluções simuladas apresentaram um pH ao redor de l,0. A precipitação de metais mostra-se adequada com pH num intervalo de 3 a 8 na presença de complexantes. Segundo o mecanismo de radiólise da água, as espécies reativas formadas em meio ácido são o e_{aq}^- e $H^\cdot$. A grande quantidade de íons H^+ e átomos de hidrogênio, sustentam a acidez da solução, o que pode comprometer a redução dos metais, levando a uma baixa eficiência no processo de remoção dos mesmos.

Arsênio

O As presente na solução I não mostrou uma remoção significativa, ficando abaixo de 10% em todas as doses de irradiação aplicadas. Na solução II verificou-se uma remoção de 56,2% com dose de 100 kGy. Na solução adicionada com EDTA verificou-se uma remoção de 22,2% com dose de 500 kGy e de 92,5%, na solução adicionada de HCOONa. A Figura 1 apresenta a porcentagem de remoção para as diferentes doses de irradiação aplicadas.

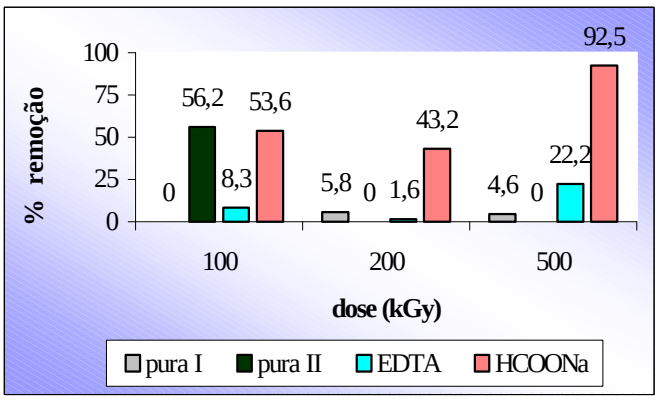
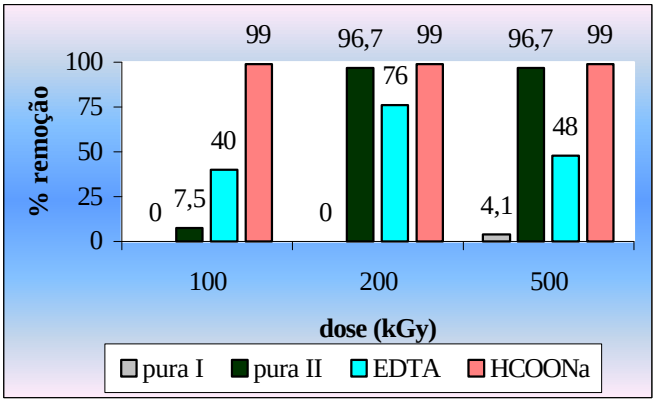


Figura.1 – Taxa de remoção para arsênio após a irradiação em diferentes doses

Mercúrio

A radiação ionizante é capaz de remover com eficiência o mercúrio em soluções (6,7). Neste trabalho verificou-se que o Hg na solução sem complexante apresentou um ótimo resultado, com remoção superior a 96% com dose de 100 kGy para a solução II. A precipitação de Hg inicia-se num pH a partir de 3,5. Na solução mais diluída (II), a formação de espécies redutoras ocorrem em maior quantidade, levando à redução do elemento e consequente precipitação. Na solução adicionada de HCOONa, verificou-se uma remoção superior a 99% a partir de 100 kGy e mantendo-se constante com doses de 200 e 500 kGy, mostrando que o complexante foi eficiente para prevenir a reoxidação do metal. A solução com EDTA apresentou uma remoção de 40% e 76% a 100 e 200 kGy, respectivamente, mas verifica-se uma taxa de remoção inferior (48%) com 500 kGy de dose. O uso de complexante para remoção de Hg mostrou-se bastante promissor, verificando que o HCOONa apresenta uma eficiência relativamente superior em relação ao EDTA (Figura 2).

Figura.2 – Taxa de remoção para mercúrio após a irradiação em diferentes doses



Chumbo

A taxa de remoção de chumbo nas soluções sem complexantes apresentou resultados mais expressivos que em relação às soluções contendo HCOONa e EDTA. Isto pode ser atribuído ao pH da solução, verificando modificações em seus valores conforme relacionados na Tabela 2.

TABELA 2 – Variação do pH às Diferentes Doses de Irradiação.

Dose	*sol. I*	*sol.II*	*EDTA*	*HCOONa*
100 kGy	2	3,5	1	2
200 kGy	2,5	4,5	1	2
500 kGy	4	4,5	1	3

As soluções simuladas sem complexantes apresentaram uma remoção de 28,6% com doses de 500 kGy (sol. I e II). As soluções adicionadas de complexantes EDTA e HCOONa mostraram uma remoção inferior a 15% na solução com EDTA a 500 kGy e 10,7% a 100 kGy de dose para a solução com HCOONa (Figura 3). O fator limitante para uma taxa de remoção mais eficiente, para o caso do Pb, é o pH da solução. Pois a presença de H^+ pode reoxidar o Pb na solução como indica a equação:

$$Pb + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2$$

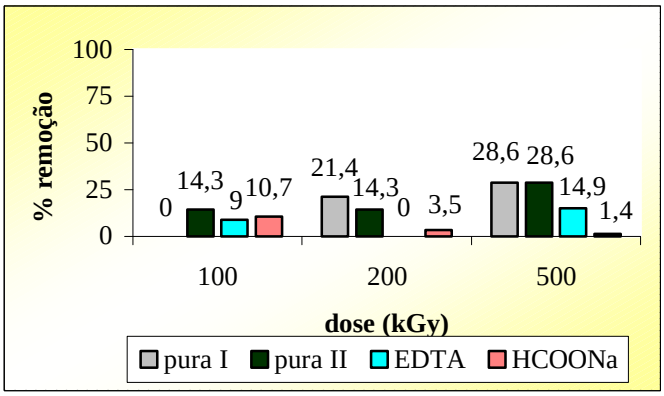


Figura 3 – Taxa de remoção para chumbo após a irradiação em diferentes doses.

Cádmio

Os resultados da remoção do Cd, apresentados na Figura 4, mostram uma alta remoção para a solução com EDTA, superior a 96% com dose de 100 kGy e mantendo a mesma taxa nas doses de 200 e 500 kGy. Na solução com HCOONa, a remoção mais significativa ficou em 31,4% com dose de irradiação de 500 kGy. As soluções simuladas sem complexantes (I e II) apresentaram resultados elevados de remoção. Na solução I verificou-se a remoção de Cd (>99,8%) na dose de 100 kGy e permanecendo a mesma taxa nas demais doses aplicadas. A solução II mostrou uma remoção de 33,3% e 99% com doses de 100 e 200 kGy, respectivamente. Quando se aplicou uma dose de 500 kGy verificou-se que a taxa de remoção foi menor de 66,6%, indicando que houve a reoxidação de Cd.

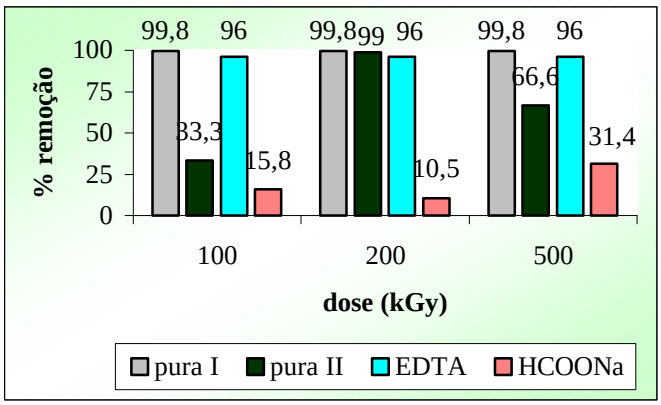


Figura 4 – Taxa de remoção para cádmio após irradiação em diferentes doses.

IV. CONCLUSÃO

A radiação ionizante pode promover elevado grau de remoção de metais. Verifica-se que há uma preferência de determinados metais para um complexante específico, como exemplo, a remoção de As e Hg com HCOONa e a remoção de Cd com uso de EDTA.

A taxa de remoção para Pb na solução adicionada de complexantes EDTA e HCOONa foi inferior em relação às soluções sem complexantes. Os resultados indicam que a acidez da solução foi o fator limitante para uma taxa de remoção mais elevada.

A adição de agentes complexantes no processo de irradiação previne a reoxidação dos metais.

V. AGRADECIMENTOS

A FAPESP pelo financiamento do projeto e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-SP pelo desenvolvimento deste trabalho.

VI. REFERÊNCIAS

[1] SAMPA, M. H.O., et al, **The Use of Electron-Beam Accelerator for the Treatment of Drinking Water and Wastewater in Brazil**, Rad. Phys. Chem, vol. 46 (4-6) 1143-1146, 1995

[2] KARTASHEVA, L. I., et al, **Cadmium Removal from Water by Electron-Beam Treatment in Presence of a Scavenger of OH Radicals,** High Energy Chem., vol. 31 (5), 349-352, 1997

[3] PIKAEV, A. K., et al, **Removal of Heavy Metals from Water by Electron-Beam Treatment in the Presence of an Hidroxyl Radical Scavenger**, Mendeleev Commn., 52-53, 1997

[4] SCAPIN, M. A. et al, **Determination of Na, Al, Si, P, K, Ca, Fe, Co, Ni, Cu and Zn by WD-XRF Spectrometry in Industrial Effluents after an Electron-Beam Treatment.** Anais IV – Seminário Latino Americano por Técnicas de Raio X, 19-24 nov/2000, São Pedro, SP, Brasil.

[5] GETOFF, N., **Radiation Chemistry and the Environment**, Rad. Phys. Chem, vol. 54, p 377-384, 1999

[6] GETOFF, N. **Radiation–Induced Degradation of Water Pollutants – State of Art** . Rad. Phys. Chem, vol. 47 p. 581-593, 1996

[7] CHAYCHIAN, M., et al, **The Mechanism of Removal of Heavy Metals from Water by Ionizing Radiation**, Rad. Phys. Chem., vol. 53, p 145-150, 1998

[8] LACHANCE, G. R., CLAISSE, F., **Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis – Theory and Application**, John Wiley & Sons, London, 1995

Index

ABSTRACT

DETERMINATION OF RATE REMOVAL TOXIC METALS SUCH AS As, Hg, Pb and Cd IN WASTEWATER SIMULATED SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF "SCAVENGERS" AFTER ELECTRON-BEAM TREATMENT.

The Advanced Oxidation Process (POA), mainly the ionizing radiation, have became a valuable tool for the treatment and disinfection of industrial wastewater and for drinking water. The objective of this work is to verify the removal rate of toxic metals such as As, Hg, Pb and Cd in simulated industrial effluents solutions in the presence and absence of "scavengers" (EDTA and HCOONa). The simulated solutions received irradiation doses of 100, 200 and 500 kGy at Electron-Beam Accelerator. The results presented a high removal rate for metals, As, Hg, and Cd (92, 99 and 96%, respectively) with "scavengers" addition. The Pb removal with scavengers presented a low rate 15%, and without "scavengers" it was around 28%; It is due to acidity of solution pH around 1.0. The metal determination was carried out by wavelength dispersion x-ray fluorescence spectrometry technique, using Fundamental Parameters method.