

INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE METAIS NA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PELA IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

Celina Lopes Duarte¹, Márcia Almeida Ribeiro², Hiroshi Oikawa¹, Ivone Mulako Sato², Maria Helena de Oliveira Sampa¹, Carlos Gaia da Silveira¹

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN–CNEN/SP
1 - Centro de Tecnologia das Radiações – CTR
2- Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 , São Paulo, SP, Brasil
clduarte@net.ipen.br

RESUMO

Efluentes provenientes de indústrias química, têxtil, farmacêutica, de tintas, etc, contêm concentrações elevadas de compostos orgânicos tóxicos que, geralmente, vêm acompanhados de uma grande variedade de metais, estudos anteriores demonstraram a eficiência do tratamento com feixe de elétrons na degradação dos compostos orgânicos presentes nestes efluentes. No presente trabalho, a influência da presença de metais na degradação dos compostos orgânicos foi avaliada em amostras preparadas em laboratório com concentrações conhecidas dos compostos orgânicos e dos metais mais importantes do ponto de vista de poluição ambiental. Para tanto uma amostra padrão contendo concentrações conhecidas de dicloroetano, clorofórmio, metilisobutilcetona (MIC), tricloroetileno (TCE), tetracloroetileno (PCE), benzeno, tolueno e xileno foram adicionados em amostras simuladas contendo duas concentrações conhecidas dos metais Na, Cl, Ca, P, K, Si, Al, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, As e Hg. Estas amostras foram irradiadas no acelerador industrial de elétrons do IPEN e a eficiência do processo foi avaliada pela análise dos compostos orgânicos por cromatografia a gás. Na determinação dos metais foi utilizadas a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WD-XRFS), utilizando o método de Parâmetros Fundamentais.

Keywords: advanced oxidation process, industrial effluent, wastewater treatment, electron beam accelerator.

I. INTRODUÇÃO

A radiação ionizante tem se mostrado como uma tecnologia emergente no tratamento de efluentes industriais contaminados com compostos orgânicos.

A tecnologia baseia-se na ação da radiação ionizante cujo mecanismo básico é a ionização e excitação de moléculas de água levando à formação rápida (10^{-14} a 10^{-9} s) de intermediários reativos redutores (e^-_{aq} , H) e oxidantes (OH); estes radicais interagem com compostos orgânicos levando à quebra em moléculas mais simples e radicais, aumentando sua biodegradabilidade no meio ambiente (1,3,4).

Efluentes provenientes de indústrias química, têxtil, farmacêutica, de tintas, etc, contêm concentrações elevadas de compostos orgânicos tóxicos que, geralmente, vêm acompanhados de uma grande variedade de metais e outros poluentes (carga orgânica). A eficiência do processo de irradiação com feixe de

elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais reais foi demonstrada em estudos anteriores (1,2,3,4,5).

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da presença de metais na eficiência de degradação de compostos orgânicos, utilizando-se amostras simuladas.

II. MÉTODO

Baseando-se em caracterizações físico-químicas realizadas em trabalhos anteriores com efluentes industriais reais [1,2]. Uma amostra padrão com concentrações conhecidas de dicloroetano, clorofórmio, metilisobutil cetona (MIC), tricloroetileno (TCE), tetracloroetileno (PCE), benzeno, tolueno e xileno foi adicionada em amostras simuladas de efluente industrial contendo duas concentrações diferentes de metais. As soluções simuladas de metais foram preparadas a partir de

soluções certificadas contendo os elementos Na, Cl, Ca, P, K, Si, Al, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, As e Hg.

A amostras com 250mL foram irradiadas no acelerador industrial de elétrons da Radiation Dynamics de 1,5MeV de energia e 37kW de potência com doses de 20kGy, 50kGy, 100kGy e 200kGy, em sistema estático. Os parâmetros do acelerador industrial de elétrons para irradiação com o sistema estático são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Parâmetros de irradiação do Acelerador Industrial de Elétrons para o sistema estático

Espessura da camada de amostra = 4,0mm
Energia dos Elétrons = 1,5MeV (HVD = 100,7µA)
Varredura do feixe de elétrons = 112cm (Scan = 94,1%)
Velocidade da esteira = 6,72m/min

Corrente do Feixe (mA)	Dose (kGy)	Taxa de Dose (kGy/s)
0,6	0,5	2,23
1,2	1,0	4,46
2,4	2,0	8,92
3,6	3,0	13,93
4,8	4,0	17,85
6,0	5,0	22,32
7,2	6,0	26,78
10,8	9,0	40,18

A avaliação da eficiência da técnica foi feita pelas análises qualitativa e quantitativa dos compostos orgânicos presentes antes e após a irradiação com feixe de elétrons.

Essas análises foram realizadas, após extração com pentano, no Cromatógrafo a Gás associado ao Espectrômetro de Massa GC-MS, modelo QP5000 da Shimadzu Co, nas condições seguintes:

- coluna DB-5 capilar de sílica fundida, com dimensões de 30m x 0,32µm DI e 0,25µm de espessura de filme, J&W Scientific, Folsom, CA, USA;
- Hélio com grau de pureza 5.0 analítico, como gás de arraste, com pressão 100,0kPa;
- operação do detector de massa em modo de impacto de elétron (EI), usando 1,50kV de voltagem de ionização e temperatura de 250⁰C;
- temperatura da interface GCMS ajustada para 240⁰C;
- as análises realizadas em modo contínuo (SCAN);
- volume de injeção de 1µL.

Na determinação dos metais foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WD-XRFS), utilizando o método de Parâmetros Fundamentais.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as concentrações de metais em cada uma das amostras preparadas em laboratório. As

quantidades e características dos metais adicionados foram baseadas em caracterizações químicas de amostras reais obtidas de efluentes provenientes, predominantemente, de indústrias.

O objetivo era preparar duas amostras com concentrações diferentes de metais, sendo a amostra denominada “A” com as concentrações mais elevadas e a “B” com concentrações mais baixas.

TABELA 2. Concentração de metais em cada amostra simulada e suas concentrações

Elemento	A (mgL ⁻¹)	B (mgL ⁻¹)
Fe	128,3 ±1,5	35,9 ±0,3
Cu	11,5 ±0,3	4,4 ±0,1
Cr	58,5 ±0,5	13,7 ±0,3
Se	7,48 ±0,3	7,2 ±0,1
Al	374,7 ±8,9	92,3 ±1,7
Na	652 ±31	229 ±12
K	321 ±5	116 ±2
Ca	1355 ±22	449 ±4
Mn	12,9 ±0,3	4,3 ±0,1
Ni	13,5 ±0,3	4,6 ±0,1
Zn	59,9 ±0,9	22,8 ±0,2
As	4,8 ±0,2	2,1 ±0,2
Cd	3,9 ±0,8	11,7 ±0,1
Hg	3,3 ±0,1	6,8 ±0,1
Pb	6,5 ±0,5	5,9 ±0,4

Após adição dos compostos orgânicos às soluções de metais, a análise química da solução final foi feita e os resultados dos compostos orgânicos e suas concentrações finais respectivas adicionados às duas amostras com metais são apresentados na Tabela 3. Procurou-se adicionar a mesma concentração de cada composto orgânico às três amostras, para que somente houvesse a variação da concentração de metais.

Após a irradiação, todos os compostos orgânicos presentes na amostra sem metais apresentaram uma redução de 99,9% com dose de 20kGy, enquanto que as amostras que continham metais apresentaram porcentagens menores de remoção (Tabela 4). Quando a dose aplicada foi de 50kGy, todos os compostos orgânicos menos o benzeno e a MIC, apresentaram remoção acima de 90% e para as doses de 100kGy e 200kGy todos os compostos apresentaram remoções total. Estas doses elevadas foram importantes para o estudo sobre precipitação de metais que é objeto de discussão em outro trabalho.

TABELA 3. Compostos orgânicos presentes nas amostras simuladas e suas concentrações

Composto Orgânico	Sem Metais (mgL ⁻¹)	A (mgL ⁻¹)	B (mgL ⁻¹)
Metilisobutilcetona (MIC)	124,24	123,06	122,97
Dicloroetano	84,95	83,67	85,39
Clorofórmio	145,12	140,36	141,19
Tricloroetileno (TCE)	138,91	135,15	139,74
Tetracloroetileno (PCE)	130,57	129,58	127,73
Benzeno	77,18	75,13	74,28
Tolueno	82,65	79,72	78,138
Xileno	76,86	75,45	76,84

ld = limite de detecção = 0,03 mg/L
variação = 10%

A amostra “A” que continha as maiores concentrações de metais apresentaram as menores porcentagens de remoção. Estas diferenças na eficiência de degradação dos compostos orgânicos podem ser melhor visualizadas pelo gráfico apresentado na Figura 1, onde todos os compostos presentes na amostra “A” apresentaram remoções menores que os presentes nas amostras “Sem metais” e “B”

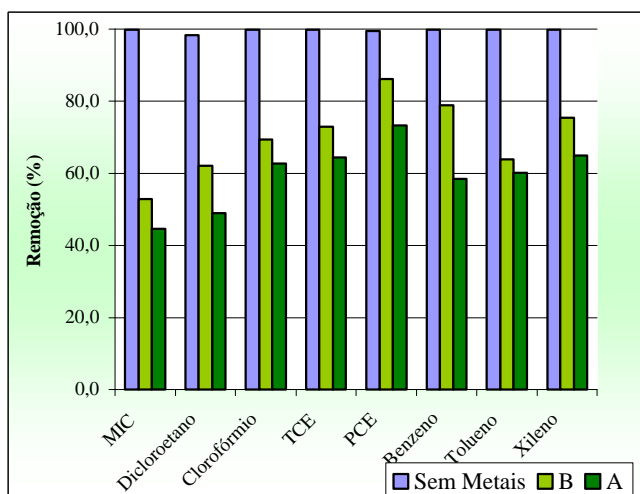


Figura 1. Porcentagem de remoção dos compostos orgânicos das três soluções obtidos para uma dose de 20kGy

TABELA 4. Remoção (%) dos compostos orgânicos presentes nas amostras simuladas em doses diferentes de radiação

Composto Orgânico	Sem metais	A	B
20kGy			
Metilisobutilcetona	99,4	44,69	52,86
Dicloroetano	99,9	49,00	62,07
Clorofórmio	99,9	62,70	69,41
Tricloroetileno	99,9	64,37	72,99
Tetracloroetileno	99,9	73,31	86,12
Benzeno	99,3	58,57	78,89
Tolueno	99,9	60,21	63,99
Xileno	99,9	64,94	75,48
50kGy			
Metilisobutilcetona	99,9	85,6	90,4
Dicloroetano	99,9	94,4	98,1
Clorofórmio	99,9	91,6	92,4
Tricloroetileno	99,9	98,4	99,3
Tetracloroetileno	99,9	97,0	99,9
Benzeno	99,9	84,1	90,2
Tolueno	99,9	98,0	99,4
Xileno	99,9	99,9	99,9

Um outro meio de avaliação da remoção de um composto orgânico é pelo cálculo do número de moléculas destruídas em um sistema pela absorção de 100 eV de energia, definido como G de destruição (Gd), sendo dado por (4):

$$Gd = DCd \text{ Na/D } (6,24 \times 10^{15})$$

onde:

$$Gd = G \text{ de destruição} = \text{mol}/100\text{eV}$$

ΔC_d = diferença entre as concentrações inicial e final para uma determinada dose em mol/L,

$$D = \text{dose em kGy}$$

$$6,24 \times 10^{15} = \text{constante para converter kGy em } 100\text{eV/L}$$

$$Na = \text{número de avogrado} = 6,023 \times 10^{23}$$

Os cálculos de Gd foram realizados para os compostos orgânicos selecionados, considerando a dose de 20kGy. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2. Quanto maior for o resultado de Gd, maior é a eficiência do processo de irradiação. O rendimento do processo para a amostra sem metais foi maior para todos os compostos orgânicos e a amostra “A”, com concentração maior de metais, apresentou os menores rendimentos.

Estes resultados confirmam a influência da concentração de metais na eficiência de remoção de compostos orgânicos, pelo tratamento com feixe de

elétrons. O comportamento do gráfico da Figura 2 é parecido com o gráfico da Figura 1, em relação às amostras “Sem metais”, “A” e “B”.

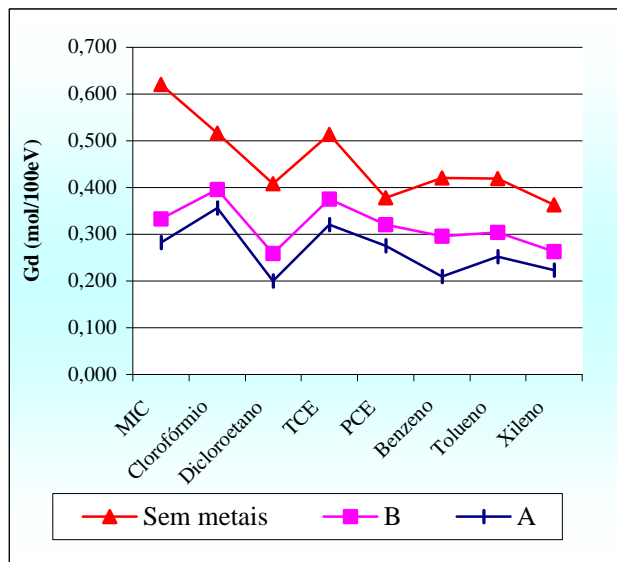


Figura 2. Valores de G de destruição (Gd) dos compostos orgânicos das três soluções, obtidos para uma dose de 20kGy

IV. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho demonstram a alta eficiência deste processo avançado de oxidação na remoção de compostos orgânicos mesmo em caso de amostras com concentrações elevadas de metais. Porém, a presença de metais interfere na degradação de compostos orgânicos, diminuindo a eficiência do processo para uma mesma dose de radiação, sendo necessário doses maiores para se obter o mesmo efeito.

V. REFERÊNCIAS

[1]. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; OIKAWA, H.; C.G. SILVEIRA, A.L. AZVEDO **Advanced Oxidation Process by electron beam irradiation induced decomposition of pollutants in industrial effluents.** Radiat. Phys. Chem., 63:647-651, 2002.

[2]. DUARTE, C.L. **Aplicação do Processo Avançado de Oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais.** Tese de Doutorado apresentada ao IPEN-USP. 1999.

[3]. GETOFF, N. **Radiation and photoinduced degradation of pollutants in water. A comparative study.** Radiat. Phys. Chem., 37(5):673-680, 1991.

[4]. GETOFF, N. **Radiation-induced degradation of water pollutants – state of the art.** Radiat. Phys. Chem., 47(4):581-593, 1986.

[5] NICKELSEN, M.G.; COOPER, W.J. **Removal of benzene and selected alkyl-substituted benzenes from aqueous solution utilizing continuous high-energy electron irradiation.** Envir. Sci. Technol., 26: 1992.

ABSTRACT

Actual industrial effluent from chemical, textile, pharmaceutical and d de G de destruição (Gd), yes has high level of organic compound, usually, together metals. The high efficiency of electron beam irradiation on removing organic compound in industrial effluent has been showed. A study to evaluate the Advanced Oxidation Process by electron beam irradiation to remove organic compound from simulated industrial effluent with two high metals concentration as Na, Cl, Ca, P, K, Si, Al, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, As e Hg, was carried out. The metals concentration was determined with the technique of Wavelength Dispersion X-Ray Spectrometry Fluorescence (WD-XRF). Experiments were conducted using a Radiation Dynamics Electron Beam Accelerator with 1,5MeV energy and 37kW power. The simulated effluent samples were irradiated in a batch system. The electron beam irradiation showed be efficient on destroying the organic compounds dichloroethane, methylisobutylketone, toluene, xylene, benzene, chloroform, tetrachloroethylene and trichloroethylene, even in presence of metals, but in this case the efficiency is decreased. To remove more than 90% of all organic compounds was necessary a 20kGy dose for free metals samples and 50kGy for the two simulated effluent samples.