

V

ENAN

2000 manuscritos

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS PELO PROCESSO AVANÇADO DE OXIDAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS DE ELÉTRONS

DUARTE, C. L.; SAMPA, M.H.O.; RELA,P.R.; OIKAWA, H; BORRELY, S.I.; SILVEIRA, C.G.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

IPEN/CNEN -SP

Cidade Universitária - Travessa R, 400 - 05508-900 - São Paulo - SP - BRASIL

Fax: 55-11-816-9186

E-mail: clduarte@net.ipen.br

PRODUÇÃO TECNICO CIENTIFICA DO IPEN DEVOLVER NO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

RESUMO

Realizaram-se estudos de avaliação do Processo Avançado de Oxidação (PAO) por irradiação com feixe de elétrons para tratamento de efluentes industriais contendo concentrações elevadas de compostos orgânicos tóxicos, utilizando o acelerador industrial de elétrons da Radiation Dynamics de 1,5 MeV de energia e 37 kW de potência. Os estudos foram realizados em amostras de efluentes provenientes de cinco etapas da Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP - ETE-Suzano (Unidade de recebimento de efluente industrial-UNA, Grade Grossa, Grade Média, Decantador Primário e Efluente Final), irradiados em sistema estático. A irradiação com feixe de elétrons mostrou-se eficiente na degradação dos compostos orgânicos presentes nestes efluentes, principalmente, dicloroetano, clorofórmio, metil isobutil cetona, benzeno, tolueno e xileno; assim como na degradação dos corantes presentes e clareamento global das amostras.

I. INTRODUÇÃO

A radiação ionizante tem se mostrado como uma tecnologia emergente no tratamento de efluentes industriais contaminados com compostos orgânicos. A ionização e excitação de moléculas de água pela radiação levam 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 e inorgânicos levando à sua quebra em moléculas mais simples e radicais, aumentando sua biodegradabilidade no ambiente (2,4,6).

O IPEN está desenvolvendo um programa de pesquisa que inclui aplicação da radiação ionizante para desinfecção de esgotos domésticos e lodos e tratamento de efluentes industriais(2,7). O objetivo deste trabalho é estudar a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais coletados em diferentes etapas de um sistema de tratamento de esgoto doméstico por lodo ativados, após a irradiação em sistema estático.

II. MÉTODO

O trabalho foi realizada na Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP em Suzano, a qual tem capacidade de tratamento de $1,5 \text{ m}^3/\text{s}$ e recebe esgotos domésticos e não domésticos dos municípios de Ferraz de Vasconcelos, Mogi das Cruzes, Suzano, Poá e Itaquaquecetuba. Cerca de 60% do efluente é de origem

industrial com carga elevada de poluentes e o efluente final da estação, após tratamento, é lançado no rio Tietê.

Com o objetivo de avaliar em qual etapa do tratamento convencional da ETE-Suzano a irradiação seria mais eficiente, foram escolhidos 5 pontos de coleta, pontos estes identificados na Figura 7. Os ensaios foram realizados com intervalo quinzenal no Afluente da Grade Média (GM), Efluente do Decantador Primário (DP) e Efluente Final (EF) e ensaios com intervalo de coleta semanal no Afluente da Unidade de Recepção (UNA) e no Efluente da Grade Grossa (GG).

Em virtude da grande variabilidade nos efluentes lançados nesta estação durante o dia, as coletas das amostras foram do tipo compostas, ou seja, cada amostra foi composta por 5 alíquotas de 2 litros cada uma, coletadas a cada duas horas, perfazendo um volume total de 10 litros. Estas amostras foram transportadas para o IPEN, em frascos com volume de dois litros cada um, no mesmo dia do término das coletas

As 5 alíquotas das amostras foram misturadas e irradiadas no mesmo dia da chegada ao IPEN, à temperatura ambiente, em sistema estático de bateladas, em alíquotas de 250 mL e em recipientes do tipo Pyrex, com doses de 10 kGy, 20 kGy e 50 kGy.

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

Para caracterização físico-química das amostras foram realizadas as análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT), sólidos e pH, seguindo o procedimento descrito no Standard Method of Water Examination (1). Para análise do COT utilizou-se o Analisador de Carbono Orgânico Total, modelo 5000 da Shimadzu Co.

A avaliação da eficiência da técnica foi feita pelas análises qualitativa e quantitativa dos compostos orgânicos presentes nos efluentes 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 30 m x 0,32 µm DI e 0,25 µm de espessura de filme, J&W Scientific, Folsom, CA, USA;
- Hélio com grau de pureza 5.0 analítico, como gás de arraste, com pressão 100,0 kPa;
- operação do detector de massa em modo de impacto de elétron (EI), usando 1,50 kV de voltagem de ionização e temperatura de 250°C;
- temperatura da interface GCMS ajustada para 240°C;
- as análises realizadas em modo contínuo (SCAN);
- volume de injeção de 1 µL.

A presença dos subprodutos formados no processamento por radiação foi avaliada pelas análises de ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).

Esses subprodutos são, na realidade, produtos da oxidação incompleta dos compostos orgânicos presentes como ácidos orgânicos que, muitas vezes aparecem com doses baixas em relação à concentração dos poluentes. Com doses maiores, o processo de oxidação continua, restando apenas CO₂ e H₂O⁴.

As análises de ácidos orgânicos foram realizadas diretamente nas amostras, após sedimentação dos sólidos por 24 horas, por Cromatografia Líquida de

Alto Desempenho (HPLC) com cromatógrafo HPLC modelo LC10 da Shimadzu Co, com as seguintes características:

- detector UV-Vis SPD-6A da Shimadzu Co., com comprimento de onda de 210 nm;
- coluna Shim-pack SCR-102H da Shimadzu Co.;
- ácido perclórico 10 mM como fase móvel com fluxo de 0,8 mL/min; temperatura da coluna de 60°C e volume de injeção de 20 µL.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 apresenta os valores médios da DQO e da DBO das diferentes amostragens dos pontos de coleta UNA, GG, GM, DP e EF, antes da irradiação com feixe de elétrons.

Tabela 2 - Valores médios de DQO e DBO dos pontos de coleta da ETE - Suzano

Ponto de coleta	DQO (mgO ₂ /L)	DBO (mgO ₂ /L)
UNA	1362 ± 445	853,6 ± 318,1
GG	1044 ± 547	544,6 ± 183,3
GM	663 ± 126	315,3 ± 67,9
DP	713 ± 396	410,3 ± 266,2
EF	153 ± 56	27,6 ± 15,1

Os valores de pH não apresentaram variações acentuadas nas amostragens entre si e nem entre os pontos de coleta. As médias foram: 8,2 ± 0,3 (UNA), 7,5 ± 0,2 (GG), 7,5 ± 0,5 (GM), 7,8 ± 0,5 (DP) e 7,7 ± 0,4 (EF).

A degradação dos compostos orgânicos pela radiação foi avaliada pelas análises de Carbono Orgânico Total (COT) e dos compostos orgânicos propriamente ditos.

O COT não representa somente os compostos orgânicos tóxicos, mas também a carga orgânica das águas residuárias como proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, etc. Este fato pode ser confirmado pelo aumento na concentração de COT nas amostras não irradiadas dos pontos de coleta GM e DP (que possuem maior quantidade de esgoto doméstico), com médias de 393,3 ± 274,1 e 429,5 ± 245,1, respectivamente, em relação aos pontos UNA e GG, com médias de 328,9 ± 69,7 e 183,4 ± 79,1, respectivamente.

Os pontos de coleta com maiores concentrações dos compostos orgânicos analisados em geral foram a UNA e a GG e os compostos orgânicos com as concentrações mais altas foram o dicloroetano (UNA3), o tolueno e o xileno (UNA6), o cloroetano (UNA8), o dicloroetano, o MIC e o xileno (UNA9). As concentrações mínimas e máximas encontradas destes compostos nos pontos de coleta são apresentados na Tabela 3 e as

percentagens de remoção após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses, estão presentes na Tabela 4.

Tabela 3 - Principais compostos orgânicos presentes nas amostras da ETE-Suzano e suas respectivas concentrações mínimas e máximas

Composto Orgânico	UNA	GG	GM	DP	EF
	Concentração (mg/L)				
MIC	1,00	1,30	0,22	0,98	<ld
	22,30	7,85	3,52	2,69	
Dicloroetano	1,30	1,10	1,86	0,98	0,40
	25,70	16,00	5,58	3,69	1,85
Tolueno	0,80	1,00	0,51	0,85	0,32
	12,00	72,00	2,57	1,60	1,97
Xileno	1,50	0,50	1,22	0,96	0,12
	67,00	25,70	3,51	1,82	4,00
Fenol	3,20	3,20	0,96	0,86	0,50
	7,80	16,40	2,00	1,60	0,86

ld = limite de detecção = 0,03 mg/L

variação = 10%

MIC = metilisobutilcetona

Um dos meios de avaliação da remoção de um composto orgânico é pelo cálculo de G de destruição (Gd), que é definido como o número de moléculas destruídas em um sistema pela absorção de 100 eV de energia, sendo dado por⁶:

$$Gd = \Delta RDNa / D(6,24 \times 10^{15})$$

onde:

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

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

D = dose em kGy

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

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

Os cálculos de Gd foram realizados para os compostos orgânicos selecionados, considerando a dose máxima de maior remoção detectável. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Metil isobutil cetona (MIC)

A MIC esteve presente em concentrações elevadas nos efluentes estudados e não foi encontrado na literatura nenhuma informação sobre sua degradação. O rendimento de degradação foi elevado, com uma dose de 20 kGy, 90% da concentração foi removida em amostras da UNA, GG, GM.

Dicloroetano

Mais de 90% do dicloroetano foi removido das amostras da UNA, GG e GM com uma dose de 20 kGy, em amostras do DP e EF uma dose de 10 kGy foi suficiente.

Tolueno

O radical OH[•] responde por cerca de 83,5% da remoção do tolueno e o e⁻_{aq} contribui com menos de 5% da remoção. Aumentando-se a concentração do poluente, o valor de Gd aumenta, porque em baixas concentrações, os radicais OH[•] são consumidos por reação entre eles^{4,6}.

Foi necessária uma dose de 50 kGy para remover cerca de 90% do tolueno das amostras da UNA, GG, GM e 10 kGy para as amostras do DP e do EF. As amostras provenientes da GG apresentaram o Gd maior e também as concentrações iniciais maiores.

NICKELSEN⁶, obteve valores de Gd de 68 x 10⁻³ para uma concentração inicial de cerca de 1 mg/L de tolueno em água potável, considerando as concentrações iniciais maiores das amostras estudadas no presente trabalho e a complexidade em relação à água potável, os rendimentos obtidos podem ser considerados equivalentes.

Xileno

O radical OH[•] responde por cerca de 93-97% da remoção do xileno⁷. As amostras coletadas na ETE-Suzano apresentaram resultados diferenciados. Para remoção de 90% do xileno foi necessária uma dose de 50 kGy para as etapas UNA e GG, uma dose de 20 kGy para a etapa GM e 10 kGy para as etapas DP e EF.

Os Gds calculados do xileno foram maiores que os do tolueno na maior parte das amostras da ETE-Suzano.

Fenol

Nos efluentes estudados foram necessárias doses mais elevadas para remoção do fenol do que dos demais compostos orgânicos e o rendimento de degradação foi negativo em virtude das concentrações elevadas dos compostos orgânicos aromáticos tolueno e xileno presentes na maior parte das amostras, que levaram à formação do fenol ao invés de sua destruição⁵. Nas amostras das etapas UNA e GG da ETE-Suzano, foi necessário uma dose de 100 kGy para remoção de 87% do fenol e o Gd calculado foi de $5,2 \times 10^{-3}$ e $10,7 \times 10^{-3}$, respectivamente (Tabela 5).

O mecanismo de formação de fenol pela irradiação envolve a reação destes compostos com radicais OH[•], formando radical hidroxíciclohexadienil (I). Os Fenóis alquil-substituídos seriam esperados da reação do radical com tolueno e xileno. O fenol reage 94,2% com o radical OH[•], 0,4% com e⁻_{aq} e 5,4% com o radical H[•]⁴.

Tabela 4 Remoção (%) dos principais compostos orgânicos presentes nos pontos de coleta da ETE-Suzano

Composto Orgânico (mg/L)	Dose (kGy)		
	10	20	50
UNA			
MIC	70,1±28,5	95,1±8,9	99,9±0,0
Dicloroetano	59,3±32,8	92,1±9,2	99,8±0,2
Tolueno	46,3±17,0	76,2±28,1	88,4±23,3
Xileno	53,4±30,8	82,7±15,9	96,6±5,5
Fenol	-17,3±57,7	-0,7±40,9	52,6±21,0
GRADE GROSSA			
MIC	79,9±18,6	93,3±10,4	98,4±1,5
Dicloroetano	55,6±28,5	95,3±8,9	99,9±0,0
Tolueno	70,6±21,8	80,6±22,7	95,0±6,6
Xileno	60,9±28,1	86,3±17,2	99,2±0,8
Fenol	-52,9±57,7	-55,0±40,9	59,5±35,1
GRADE MÉDIA			
MIC	89,1±13,4	97,8±0,9	99,9±0,1
Dicloroetano	85,0±16,7	93,4±7,1	99,1±0,0
Tolueno	71,7±40,0	76,1±16,8	95,3±0,0
Xileno	89,1±9,8	99,9±0,0	nd
Fenol	-35,2±98,7	-25,9±64,9	59,5±35,1
DECANTADOR PRIMÁRIO			
MIC	nd	nd	nd
Dicloroetano	87,8±17,7		
Tolueno	88,4±2,4		
Xileno	92,0±3,5		
Fenol	73,3±7,7		
EFLUENTE FINAL			
MIC	Nd	nd	nd
Dicloroetano	99,2±1,4		
Tolueno	97,4±3,6		
Xileno	99,9±0,0		
Fenol	42,5±30,3		

MIC = metilisobutilcetona

Tabela 5 Comparação dos valores de Gd obtidos no presente trabalho com os da literatura

Tolueno		
Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Referência
6,07	318,0	KURUCS ⁶
1,00	68,0	NICKELSEN ⁷
5,00	15,0	UNA
13,92	69,4	GG
1,04	10,2	EF
Xileno		
Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Referência
1,00	34,0	NICKELSEN ⁷
1,50	18,0	NICKELSEN ⁷
13,78	51,6	UNA
7,34	29,5	GG
1,63	19,9	EF
Fenol		
Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Referência
56,40	525,9	KURUCS ⁶
7650	2981	GETOFF ⁵
9,40	964,1	GETOFF ⁴
5,45	5,2	UNA
6,09	10,7	GG
6,60	11,0	EF

Os resultados das análises de ácidos orgânicos mostraram que houve um aumento significativo nas concentrações dos ácidos oxálico, tartárico, ascórbico e fórmico nas amostragens da UNA, da GG, da GM, do DP e do EF após a irradiação. Os níveis de concentrações atingidos pelos ácidos oxálico (300 mg/L) e ascórbico (600 mg/L) no UNA, após a irradiação com feixe de elétrons, foi bem mais elevado que os atingidos pelos ácidos fórmico (60 mg/L) e tartárico (60 mg/L).

O ácido acético, embora estivesse presente em todas as amostragens analisadas, não mostrou o mesmo comportamento que os demais ácidos orgânicos. Na maior parte dos experimentos, houve diminuição em sua concentração.

IV CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho demonstram a viabilidade técnica deste processo avançado de oxidação na remoção de compostos orgânicos e se apresenta como uma alternativa no tratamento de efluentes industriais de natureza complexa. Cabe salientar que, este processo não se apresenta como solução definitiva no tratamento de efluentes industriais, devendo ser combinado com outras técnicas, principalmente o tratamento biológico convencional.

Dos pontos de coleta de efluentes estudados na ETE-Suzano, a UNA foi a que apresentou os melhores

resultados, tornando-se potencialmente o local mais adequado para a utilização desta tecnologia, isto é, a instalação de um acelerador de elétrons neste ponto de coleta: com uma dose de 30 kGy houve uma remoção de cerca de 90% dos compostos orgânicos tóxicos, tintas e corantes presentes, o que pode levar a um desempenho melhor da estação. Atualmente, pelos métodos convencionais de tratamento, este desempenho tem sido afetado pelos efluentes industriais que recebe, os quais destroem todos os microorganismos do tratamento biológico, sendo necessário um longo tempo para recuperação

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Agência Internacional de Energia Atômica, AIEA, pelo financiamento do projeto BRA08/25 "Wastewater treatment using electron beam accelerator" e à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, SABESP, pela parceria.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17 ed. Washington, DC. APWA, AWWA, WPCF, 1997.
- [2] DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; OIKAWA, H.; CHERBAKIAN, E.H.; SENA, H.C.; ABE, H. Application of electron beam irradiation combined with conventional treatment to treat industrial effluents. In 11th International Meeting on Radiation Processing - IMRP, Melbourne, Australia, 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] KURUCS, C.N.; WAITE, T.D.; COOPER, W.J.; NICKELSEN, M.G. Empirical models for estimating the destruction of toxic organic compounds utilizing electron beam irradiation at full scale. *Radiat. Phys. Chem.*, 45(5):805-816, 1995.
- [6] 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.
- [7] SAMPA, M.H.O., BORRELY, S.I., VIEIRA, J.M.; RELA, P.R.; CALVO, W.A.P.; NIETO, R.C.; DUARTE, C.L.; PEREZ, H.E.B.; SOMESSARI, E.S. The use of electron beam accelerator for the treatment of

drinking water and wastewater in Brazil. *Radiat. Phys. Chem.*, 46 (4-6):1143-1146, 1995.

APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESS BY ELECTRON BEAM IRRADIATION IN THE ORGANIC COMPOUNDS DEGRADATION PRESENT IN INDUSTRIAL EFFLUENTS

ABSTRACT

A study to evaluate the Advanced Oxidation Process by electron beam irradiation to treat industrial effluent with high toxic organic compounds concentration was carried out. Experiments were conducted using a Radiation Dynamics Electron Beam Accelerator with 1,5 MeV energy and 37 kW power. The effluent samples from five steps of a Governmental Wastewater Treatment Plant from SABESP - ETE Suzano (Industrial Receiver Unit, Coarse Bar Screens, Medium Bar Screens, Primary Sedimentation and Final Effluent), were irradiated in a batch system. The electron beam irradiation showed be efficient on destroying the organic compounds delivered in these effluents mainly chloroform, dichloroethane, methyl isobutil ketone, benzene, toluene, xylene, phenol and in the decoloring of dyes present in some samples. To remove 90% of the most organic compounds was necessary a 20 kGy to 50 kGy dose for IRU, CBS and MBS and 10 kGy to 20 kGy for PS and FE.

V E NAN

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS PELO PROCESSO AVANÇADO DE OXIDAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS

*C.L. DUARTE, M.H.O. SAMPA, P.R.RELA, H. OIKAWA, BORRELY, S.I.; SILVEIRA, C.G.
**CHERBAKIAN E.H., ABE, H.

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN/CNEN - SP
Cidade Universitária - Travessa R. 400 - 05508-900 - São Paulo - SP - BRASIL
Fax: 55-11-816-9186
E-mail: clduarte@net.ipen.br

**Companhia de Saneamento Básico de São Paulo - SABESP - Divisão de Suzano

RESUMO

O Processo Avançado de Oxidação (PAO) por irradiação com feixe de elétrons foi utilizado no tratamento de efluentes industriais contendo concentrações elevadas de compostos orgânicos tóxicos, utilizando o acelerador industrial de elétrons da Radiation Dynamics de 1,5 MeV de energia e 37 kW de potência. Os estudos foram realizados em amostras de efluentes provenientes da Unidade de recebimento de efluente industrial-UNA da Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP - ETE-Suzano. A irradiação com feixe de elétrons mostrou-se eficiente na degradação dos compostos orgânicos presentes nestes efluentes, principalmente, dicloroetano, clorofórmio, metil isobutil cetona, benzeno, tolueno e xileno; assim como na degradação dos corantes presentes e clareamento global das amostras. Como subprodutos da degradação dos compostos orgânicos foram encontrados ácidos orgânicos de estrutura simples com o oxálico, o ascórbico, o fórmico e o tartárico. Para remover mais que 90% da maioria dos compostos orgânicos foi necessária uma dose média de 20 kGy a 50 kGy.