



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**APLICAÇÃO DO PROCESSO AVANÇADO DE OXIDAÇÃO
POR FEIXE DE ELÉTRONS NA DEGRADAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES EM
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

CELINA LOPES DUARTE

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Valdir Sciani**

**São Paulo
1999**



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO AVANÇADO DE OXIDAÇÃO
POR FEIXE DE ELÉTRONS NA DEGRADAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES EM
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

CELINA LOPES DUARTE

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:
Dr. Valdir Sciani

**São Paulo
1999**



*Às minhas fontes de energia com todo o
meu carinho:*

*Marcos, pelo apoio e dedicação,
Luísa, pela compreensão e paciência,
meu menininho, que está esperando para
nascer, pelo bom comportamento, que me
deu tanta disposição....*

*e à Teca, por me receber em casa com
tanta euforia e porque nenhuma alegria é
completa sem a companhia de um cão.*

Seria impossível a realização de um trabalho desta natureza sem o envolvimento de uma equipe numerosa e várias Instituições às quais eu gostaria de deixar os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço ao Dr Valdir Sciani pela orientação e amizade e à Dra Nélida Lúcia del Mastro pela orientação inicial.

À Drª Maria Helena Sampa e ao Engº Paulo Roberto Relá pela oportunidade, confiança, amizade e apoio irrestrito.

Ao Engº Arnaldo Azevedo e ao Dr. Wolfgang Ebertz pela confiança no projeto, colocando a indústria e os seus laboratórios ao nosso dispor.

À SABESP como Instituição por ter aberto suas portas sem restrições e em especial à Engª Eloisa Cherbakian, Hideki Abe, José Batista do Nascimento, Helvécio C. Sena e aos outros funcionários da SABESP-Suzano, que colaboraram nas coletas, transporte e análises físico-químicas das amostras.

À Agência Internacional de Energia Atômica, pelo financiamento do projeto e do estágio na Universidade de Miami e em especial ao Dr. Paulo Barreto e ao Dr. Qian Jihui pelo apoio fundamental ao Projeto.

À Engª Elizabeth Somessari e ao Engº Carlos Gaia, responsáveis pelo acelerador de elétrons, pela dedicação inesgotável e seriedade, que foram fundamentais na realização deste trabalho.

Ao MSc Hiroshi Oikawa pela dedicação e companheirismo nas análises de COT e nos momentos difíceis de espectros e cromatogramas.

À MSc Sueli Borrelly pela divisão das tarefas e discussões.

À Dna Helena e ao Reginaldo pelo auxílio nas irradiações e nos laboratórios.

Ao Marcos da Divisão de Transportes e aos motoristas da Indústria, SABESP e IPEN pelo vai e vem pontual de amostras e pessoas.

Ao MSc Hector Rocca pela amizade e elaboração das figuras no computador e ao Engº Pedro Aoki pela amizade e colaboração.

Aos amigos do TE: Edmilson, Fábio, Vladimir, Gilberto, Helinho, Bruzinga, Valdir e Samir, cuja colaboração, nas várias etapas de irradiação e montagem do LACCO, foram fundamentais na realização deste trabalho e aos outros amigos do TE pelo incentivo.

Aos meus amigos irmãos da Proteção Radiológica, pelos 20 anos de convivência, aos quais eu recorro nos momentos de dificuldade e com os quais posso dividir minha alegrias.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade.

APLICAÇÃO DO PROCESSO AVANÇADO DE OXIDAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Celina Lopes Duarte

RESUMO

Os danos ambientais causados pela liberação de efluentes industriais com concentrações elevadas de compostos orgânicos tóxicos e a adoção de leis mais restritivas de controle têm levado à procura por tecnologias alternativas e mais eficazes de tratamento. A irradiação da água é o Processo Avançado de Oxidação (PAO) mais eficiente de geração de radicais que mineralizam estes compostos. Realizaram-se estudos de avaliação do 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 coletados diretamente de um complexo industrial, utilizando a Planta Piloto de Irradiação de Efluentes Líquidos do IPEN e efluentes provenientes de cinco etapas da Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP - ETE-Suzano (Unidade de recebimento de efluente industrial, 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, metilisobutilcetona, benzeno, tolueno, xileno e fenol; assim como na degradação dos corantes presentes e clareamento global das amostras. Para remover mais que 90% da maioria dos compostos orgânicos foi necessária uma dose de 20 kGy para as amostras da ETE da indústria, uma dose de 20 kGy a 50 kGy, para o UNA, GG e GM e de 10 kGy a 20 kGy para DP e EF.

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

Celina Lopes Duarte

ABSTRACT

The inefficacy of conventional methods to destroy toxic organic compounds present in industrial effluent has taken the search for new technologies of treatment. The water irradiation is the most efficient process to generate radicals that mineralise these compounds. 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 a big industrial complex were irradiated using the IPEN's Liquid Effluent Irradiation Pilot Plant and 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, methil 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 dose for industry's ETE, 20 kGy to 50 kGy for IRU, CBS and MBS and 10 kGy to 20 kGy for PS and FE.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 FONTES DE RADIAÇÃO IONIZANTE.....	4
1.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA.....	4
1.3 MECANISMO DE RADIÓLISE.....	6
1.4 DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PELA RADIAÇÃO.....	8
1.4.1 <i>Degradação de hidrocarbonetos halogenados.....</i>	<i>11</i>
1.4.2 <i>Degradação de compostos aromáticos.....</i>	<i>19</i>
1.4.3 <i>Formação de subprodutos.....</i>	<i>22</i>
1.5 ACELERADORES DE ELÉTRONS E SISTEMAS DE IRRADIAÇÃO.....	24
1.6 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	26
1.6.1 <i>Projeto de tratamento de efluentes líquidos do IPEN.....</i>	<i>28</i>
1.6.2 <i>Técnicas utilizadas na caracterização de efluentes industriais e avaliação de sistemas de tratamento.....</i>	<i>30</i>
1.6.2.1 Características físicas.....	30
1.6.2.2 Características químicas.....	32
1.6.3 <i>Legislação ambiental.....</i>	<i>34</i>
1.7 OBJETIVO.....	38

2. PARTE EXPERIMENTAL	40
2.1 AVALIAÇÃO DA MELHORIA GLOBAL DE EFLUENTES PROVENIENTES DIRETAMENTE DE INDÚSTRIA	40
2.1.1 <i>Coleta de amostras</i>	41
2.1.2 <i>Irradiação</i>	43
2.1.3 <i>Avaliação da eficiência do processo</i>	44
2.2 AVALIAÇÃO DA MELHORIA GLOBAL DE EFLUENTES PROVENIENTES DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ESGOTOS - ETE.....	45
2.2.1 <i>Coleta de amostras</i>	46
2.2.2 <i>Irradiação</i>	49
2.3.3 <i>Avaliação da eficiência do processo</i>	51
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
3.1 AVALIAÇÃO DA MELHORIA GLOBAL DE EFLUENTES PROVENIENTES DIRETAMENTE DE INDÚSTRIA	54
3.1.1 <i>Parâmetros físico-químicos</i>	55
3.1.2 <i>Compostos orgânicos</i>	59
3.1.3 <i>Formação de subprodutos</i>	73
3.1.4 <i>Descoloração</i>	73
3.2 AVALIAÇÃO DA MELHORIA GLOBAL DE EFLUENTES PROVENIENTES DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS ETE - SUZANO.....	76
3.2.1 <i>Parâmetros físico-químicos</i>	76
3.2.2 <i>Compostos orgânicos</i>	83
3.2.3 <i>Subprodutos formados</i>	93
3.2.3 <i>Descoloração</i>	99
3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
3.3.1 <i>Parâmetros físico-químicos</i>	103
3.3.2 <i>Compostos orgânicos</i>	104
3.3.3 <i>Aplicação da tecnologia</i>	110

4. CONCLUSÕES 114

APÊNDICE 1

RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES DOS
DIFERENTES PONTOS DE COLETA DA INDÚSTRIA..... **115**

APÊNDICE 2

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DOS
EFLUENTES DOS DIFERENTES PONTOS DE COLETA DA INDÚSTRIA **117**

APÊNDICE 3

RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES DOS
DIFERENTES PONTOS DE COLETA DA ETE-SUZANO **123**

APÊNDICE 4

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO TOTAL, INORGÂNICO E
CARBONO ORGÂNICO TOTAL DOS EFLUENTES DOS DIFERENTES
PONTOS DE COLETA DA ETE-SUZANO **128**

APÊNDICE 5

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DOS
EFLUENTES DOS DIFERENTES PONTOS DE COLETA DA ETE-SUZANO..... **133**

APÊNDICE 6

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DOS EFLUENTES
DOS DIFERENTES PONTOS DE COLETA DA ETE-SUZANO **142**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 147

1. INTRODUÇÃO

O forte desenvolvimento industrial, aliado ao crescimento populacional, tem levado a uma agressão ao ambiente global, especialmente em relação às fontes de água, que é o fator mais importante para todos os sistemas vivos da terra. Estudos realizados mostram que 97% da água do planeta está nos oceanos, sendo que dos 3% restantes, 76% está sob a forma de gelo nas calotas polares. A maior parte da água doce restante é formada por águas subterrâneas profundas, de difícil acesso. A restante pequena porção de água é a que sofre todo tipo de agressão pela poluição⁴¹.

A disposição de grandes quantidades de resíduos químicos em rios, mares e oceanos tem contribuído para a destruição da vida aquática. A aplicação de pesticidas e fertilizantes na agricultura pode levar à poluição das águas subterrâneas e a cloração de água potável contendo substâncias húmicas leva à formação de compostos orgânicos clorados denominados trihalometanos (THMs) que, dependendo das concentrações ingeridas, podem causar danos à saúde⁹.

A atividade industrial, nas suas diferentes formas, tornou-se o principal agente causador da poluição do ambiente em virtude de efluentes nocivos que, muitas vezes, são jogados no meio ambiente sem nenhum tratamento.

A proximidade da população aos grandes centros urbanos e o aparecimento de danos à saúde, relacionados ao tratamento impróprio e disposição inadequada de resíduos, têm levado ao estabelecimento de leis de

proteção ambiental cada vez mais rígidas, tendo como consequência, a procura por técnicas mais eficazes de tratamento de efluentes.

A cidade de São Paulo, a mais industrializada da América do Sul, é atravessada pelo rio Tietê, que recebe esgoto industrial a uma vazão de 40 m³/s, que representa 60% da vazão natural durante o período de seca. A região metropolitana de São Paulo têm uma população de 17,4 milhões de habitantes e 40.000 indústrias registradas; 1.250 destas indústrias são responsáveis por 90% da poluição. Usando os dados de caracterização qualitativa e quantitativa de efluentes líquidos industriais, pode se estimar em 450 toneladas por dia, o potencial de carga orgânica e em 6 toneladas por dia, o de carga inorgânica, incluindo metais, cianetos e fluoretos⁴¹.

O Governo do Estado de São Paulo implantou em 1992 um programa para o tratamento de água do rio Tietê, cujo principal objetivo era reduzir substancialmente a poluição deste rio, que foi transformado num "esgoto a céu aberto" no meio de uma área urbana. O programa investiu em novos sistemas de tratamento de esgotos e coletores e até o ano de 1998 foram instaladas cinco plantas novas de tratamento de esgotos⁴¹.

As variáveis envolvidas nos processos de recuperação do ambiente são inúmeras, a começar pela multiplicidade de produtos químicos e matérias primas manipuladas pela indústria. Atualmente, os efluentes industriais que mais preocupam são os que contêm grande quantidade de compostos orgânicos, especialmente os sintéticos, pela dificuldade de degradação pelos métodos já implantados⁴¹.

A quantidade e a concentração dos despejos de uma determinada indústria variam dentro de amplos limites, dependendo dos processos e materiais empregados. As técnicas de tratamento têm por objetivo principal a redução da toxicidade do efluente. As principais técnicas utilizadas incluem coprecipitação química, adsorção em carvão ativo ou em resinas, oxidação, flotação e biodegradação^{16,41}.

Um método muito utilizado para tratamento de efluentes com altas concentrações de compostos orgânicos é a adsorção em carvão ativo, mas este processo somente transfere o problema da fase líquida para a sólida, pois estes compostos não são degradados e o carvão tem que ser tratado para reutilização posterior ou ser armazenado^{2,11}.

O processo de oxidação tem atraído vários pesquisadores em virtude da sua capacidade de mineralizar os compostos orgânicos. O caminho mais eficiente para a oxidação é por ataque com radicais hidroxila (OH^\cdot). Existem vários processos para gerar radicais hidroxila em água, que são conhecidos como Processos Avançados de Oxidação (PAO) e utilizam o ozônio, o peróxido de hidrogênio, a radiação ultravioleta (UV) e a radiação ionizante^{11,17}.

Para a geração da radiação UV utilizam-se lâmpadas fluorescentes de vapor de mercúrio, sendo a mais eficiente a do tipo com baixa pressão de vapor. A radiação ultravioleta atua na degradação de compostos quando a luz incidente (luz UV de comprimento de onda maior que 200nm) é absorvida pelo poluente em questão. A luz UV é utilizada em tratamento de água potável, como bactericida^{2,33}.

O ozônio é um gás de alto potencial de oxidação, somente excedido por radicais OH^\cdot de vida curta, altamente reativo e instável, o que impede o seu armazenamento e transporte, devendo ser produzido no local de aplicação. A produção de ozônio se dá pela passagem de ar ou oxigênio através de uma descarga elétrica voltaica (efeito corona). O ozônio também pode ser usado na desinfecção de água potável e em combinação com radiação UV^{7,33}.

A irradiação da água é o método mais eficiente de geração de radicais OH^\cdot *in situ* e vários pesquisadores têm estudado o efeito da irradiação na degradação de compostos orgânicos tóxicos^{11,19,22,32,38,39} e corantes^{15,29} em soluções aquosas. O estudo das trocas químicas produzidas em materiais pela absorção da radiação ionizante é denominado química da radiação.

1.1 Fontes de radiação ionizante

No processo avançado de oxidação utilizando radiação ionizante empregam-se, basicamente, dois tipos de irradiadores: aqueles que utilizam radioisótopos artificiais emissores gama como Cobalto-60 e Césio-137 e os aceleradores de elétrons.

As fontes gama requerem blindagens especiais de concreto com paredes espessas e são usadas principalmente na esterilização de produtos médicos e irradiação de alimentos, onde a penetração maior da radiação é uma vantagem. Os aceleradores de elétrons são geralmente preferidos como fonte de radiação para aplicações ambientais.

As vantagens do acelerador de elétrons são: taxa de dose alta, rendimento maior de energia, licenciamento similar às máquinas de Raios-X e o sistema liga-desliga que cessa a emissão da radiação ionizante. As desvantagens são: a penetração baixa dos elétrons e a necessidade de operadores especializados^{2,39}.

1.2 Interação da radiação com a matéria

Todas as formas de radiação ionizante interagem com a matéria transferindo sua energia para átomos e moléculas presentes. Na primeira fase de interação ocorre um efeito físico, que consiste na ionização e excitação dos átomos, resultante da troca de energia entre a radiação e a matéria. Este efeito se processa num intervalo de tempo muito curto da ordem de 10^{-13} s a 10^{-12} s. Na segunda fase de interação, ocorrem os efeitos químicos, ou seja, ruptura de ligações nas moléculas e formação de radicais livres. Esta ação química processa-se num intervalo de tempo estimado em 10^{-9} s⁵⁵.

Os efeitos químicos de interação da radiação com a matéria podem dar-se por dois mecanismos que são o direto, no qual a radiação interage diretamente na molécula em questão e o efeito indireto, no qual a radiação interage com a molécula de água, gerando espécies químicas muito reativas e difusíveis e que vão interagir no material estudado. A radiólise da água é o mecanismo mais importante no processo de irradiação de materiais em solução aquosa.

Os íons carregados positivamente, os elétrons e as espécies excitadas são os precursores das alterações químicas observadas no material irradiado.

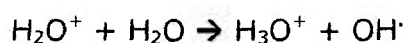
Os processos de transferência de energia para a matéria são diferentes para radiação eletromagnética (gama e X) e partículas carregadas (feixe de elétrons e partículas carregadas positivamente). Os fótons com energia acima de 10 MeV, podem interagir no núcleo do átomo e ejetar um próton ou neutron (reação nuclear), induzindo radioatividade no material absorvedor. Esta é a razão pela qual aceleradores comerciais são limitados a energia de 10 MeV e máquinas de raio-X a 5 MeV⁵⁵.

A quantidade de energia transferida da radiação ionizante para a matéria num determinado volume dividida pela massa contida neste volume é definida como dose absorvida. Esta grandeza definida em 1953, abrange todos os tipos de radiação ionizante e é válida para qualquer tipo de material absorvedor. A unidade definida pelo Sistema Internacional de Unidades para dose absorvida é joule por quilograma (Jkg^{-1}), a qual é dado o nome especial de gray (Gy), previamente chamado de rad ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ Jkg}^{-1} = 100 \text{ rad}$)⁵⁵.

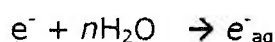
O rendimento de produtos químicos ou íons produzidos pela radiação é expresso como a razão da quantidade de produtos produzidos pela dose absorvida. Em química da radiação este rendimento é denominado G cuja unidade é mol/J e significa o número de radicais, moléculas ou íons que são formados (ou destruídos) em uma solução pela absorção de 100 eV de energia incidente^{22,55}.

1.3 Mecanismo de radiólise^{22,24,25,26,55}

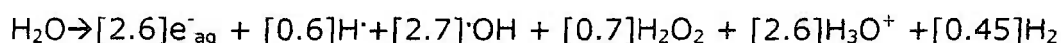
A água e sistemas aquosos têm sido muito estudados em química da radiação; desse modo, os mecanismos básicos de interação da radiação em moléculas de água têm sido bem estabelecidos. A exposição da água à radiação produz moléculas ionizadas, excitadas e elétrons livres. As moléculas ionizadas reagem rapidamente (10^{-14} a 10^{-9} s) para formar radicais hidroxila:



enquanto os elétrons tornam-se hidratados:

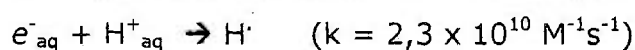


Vários compostos intermediários e produtos moleculares são formados como consequência da interação entre a radiação ionizante e a água. Os principais transientes e produtos moleculares são formados nas seguintes proporções^{7,8}:

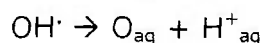
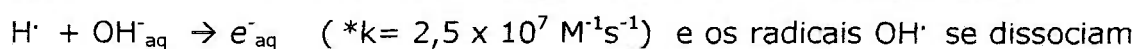


Os números em colchetes referem-se ao valor de G, valores estes que dependem do pH da solução aquosa:

- em meio ácido o e^-_{aq} é convertido em átomo de hidrogênio

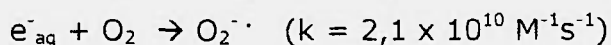
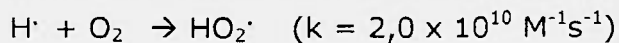


- em meio básico os átomos de hidrogênio são transformados em e^-_{aq}



*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

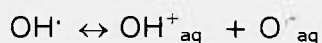
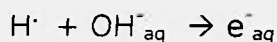
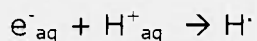
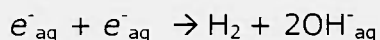
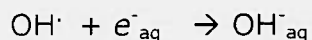
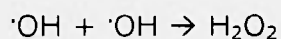
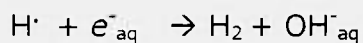
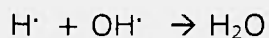
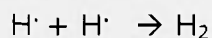


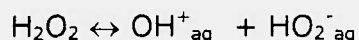
A quantidade estimada de espécies reativas geradas em várias doses usando irradiação com elétron de energia 1,5 MeV é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidade (mol/J) estimada de espécies reativas geradas em várias doses usando irradiação com elétron de energia de 1,5 MeV²⁶

Dose (kGy)	e^-_{aq}	H^\cdot	OH^\cdot	H_2O_2
0,1	0,27	0,06	0,28	0,07
0,5	1,40	0,30	1,40	0,40
1,0	2,70	0,60	2,80	0,70

Os radicais formados pela ação da radiação ionizante na molécula de água reagem entre si e essas reações são chamadas reações primárias. As principais são²⁶:





Estes radicais interagem com compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que os produtos resultantes destas reações dependerão dos compostos presentes na solução^{10,19}.

1.4 Degradação de compostos orgânicos pela radiação

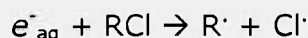
A radiólise dos compostos orgânicos pode se dar pela interação direta da radiação ionizante na molécula ou pela interação indireta com os produtos da radiólise da água. A ação direta da radiação é insignificante, mesmo em casos de concentrações altas do composto orgânico. Na radiólise indireta a molécula do composto orgânico reage com os radicais e^-_{aq} , H^\cdot , OH^\cdot e o produto molecular H_2O_2 , e a dose necessária para degradação de um composto orgânico específico vai depender de sua reatividade com estes radicais e com o produto molecular H_2O_2 .

Nos últimos anos, alguns grupos interdisciplinares de cientistas têm estudado o efeito da irradiação com feixe de elétrons de alta energia na degradação de compostos orgânicos tóxicos em soluções aquosas. Os grupos que se destacam são o de Seisberdorf na Áustria, que tem concentrado seus estudos na degradação de pequenas quantidades de trihalometanos, tricloroetileno e percloroetileno em água potável; e o grupo da Universidade da Flórida e da Universidade de Miami (Electron Beam Research Facility), que estuda a remoção de vários metanos, etanos e etenos halogenados, fenóis e compostos aromáticos polinucleares em baixas concentrações em água e solos^{8,9,10,17,20,23,26,29,31,38,39,40}.

As reações químicas básicas dos compostos orgânicos com estas espécies são²⁶:

Elétron hidratado (e^-_{aq})

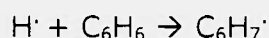
O e^-_{aq} é um potente redutor e atua na transferência de um elétron. As reações com compostos orgânicos são as típicas de um agente nucleofílico. Compostos alifáticos halogenados (RCl, RBr ou RI) sofrem dehalogenação quantitativa, como é mostrada abaixo de forma generalizada:



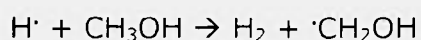
Os nitrocompostos são também altamente reativos, como são os policloro e polinitrometanos. Entre os compostos aromáticos, o benzeno, o fenol e a anilina regem lentamente, mas o ácido benzóico e o benzeno halogenados e nitrosubstituídos reagem mais rapidamente³⁰.

Radical hidrogênio ($H\cdot$)

O único processo avançado de oxidação que forma este radical é o de irradiação com feixe de elétrons. O $H\cdot$ reage com os compostos orgânicos pela adição ou pela subtração de hidrogênio. Com compostos orgânicos saturados, o $H\cdot$ geralmente abstrai o hidrogênio para dar um radical orgânico e a molécula H_2 , enquanto que reações de adição ocorrem com compostos insaturados e aromáticos. Um exemplo de adição é a reação com a molécula de benzeno:

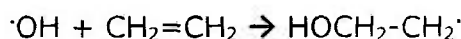


Como exemplo de subtração tem-se a reação com metanol:

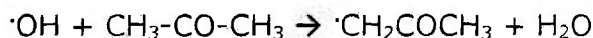


Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)

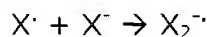
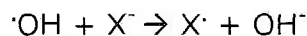
O $\cdot\text{OH}$ é o principal radical oxidante formado quando soluções aquosas são irradiadas. Ele pode reagir de várias formas com compostos orgânicos em solução aquosa e os tipos mais comuns de reação são: adição, subtração de hidrogênio, transferência de elétrons e recombinação radical-radical. Reações de adição ocorrem prontamente com compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno (BTX) e compostos alifáticos insaturados:



Reações de subtração ocorrem com compostos orgânicos saturados, incluindo compostos contendo grupos carbonilas, como aldeídos e cetonas:



Reações de transferência de elétrons são também comuns e ocorrem quando soluções aquosas são irradiadas com elétrons de alta energia. Por exemplo, reações envolvendo íons halogênios (X^-):

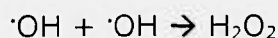


O $\text{X}_2\cdot^-$ pode reagir com moléculas orgânicas formando compostos orgânicos halogenados. Os halogênios de maior interesse são o Cl^- e o Br^- .

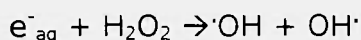
A vantagem adicional do radical hidroxila é que sua recombinação resulta na formação de peróxido de hidrogênio.

Peróxido de hidrogênio

A principal reação para formação de H_2O_2 é a recombinação radical-radical envolvendo $\cdot\text{OH}$. O valor de G para a formação de H_2O_2 é $0,7 \mu\text{mol/J}$ e concentrações significantes permanecem em solução promovendo uma desinfecção residual:



Pode ocorrer também a dissociação do peróxido de hidrogênio, fornecendo mais radicais oxidantes para o meio:



1.4.1 Degradação de hidrocarbonetos halogenados

Os hidrocarbonetos halogenados têm sido estudados intensivamente por vários grupos de pesquisa^{9,10,20,25,32,42,43}. Os mais importantes do ponto de vista de poluição ambiental são os clorados e bromados, entre eles os Trihalometanos (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio), o tetracloroetileno (PCE), o tricloroetileno (TCE), o tetracloreto de carbono e o dicloroetano.

Os hidrocarbonetos halogenados são encontrados em águas naturais, águas subterrâneas e solos, como resultado de sua disposição indevida no ambiente. A maioria destes compostos são quimicamente estáveis e assim resistentes à degradação natural.

Os compostos halogenados têm sido frequentemente usados em química da radiação para produzir radicais bem definidos, em virtude da clivagem da ligação carbono-halogênio pelo ataque do radical e^-_{aq} ³⁷.

GETOFF²⁷ obteve as constantes de taxas de reações do e^-_{aq} com as substâncias apresentadas na Tabela 2, por radiólise de pulso, usando o metanol como inibidor do radical OH^\cdot e pH de 9,2. Para valores de pH abaixo de 4,0, o e^-_{aq} é capturado pelo H^+_{aq} e o átomo de hidrogênio resultante é convertido em HO_2^\cdot .

Tabela 2 – Constantes de taxas de reação (k) do e^-_{aq} obtidas por GETOFF²⁷, para alguns compostos halogenados

Composto halogenado	$k(e^-_{aq} + RX)$ ($mol^{-1}s^{-1}$)
Fluorobenzeno	$3,0 \times 10^7$
Clorobenzeno	$5,0 \times 10^8$
Bromobenzeno	$1,0 \times 10^{10}$
2,Cloroanilina	$5,4 \times 10^8$
3,Cloroanilina	$5,3 \times 10^8$
4,Cloroanilina	$5,0 \times 10^8$

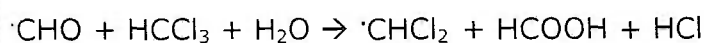
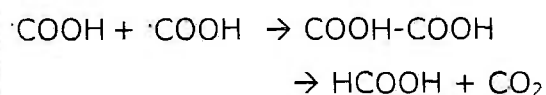
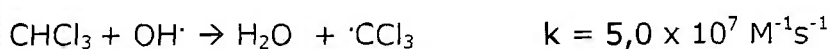
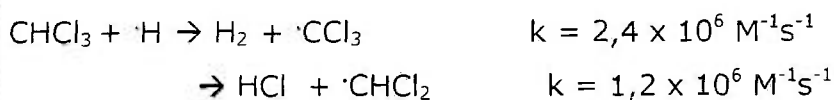
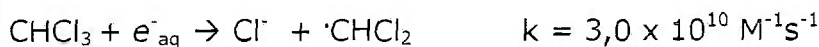
Trihalometanos

A cloração de água potável para desinfecção e controle de odor e sabor é uma prática utilizada em todo o mundo. Quando a água, contendo substâncias húmicas naturais e mesmo traços de íons brometo, é clorada, pode ocorrer a formação de Trihalometanos (THMs). Um dos meios de destruir os THMs é pela ozonização combinada com luz ultravioleta ou peróxido de hidrogênio; mas, para se conseguir alta eficiência é necessário um tempo de reação longo em relação à irradiação. ARAI³ mostrou que a irradiação com

feixe de elétrons de alta energia, combinado com ozonização, é eficaz na remoção de THMs de água potável.

COOPER e colaboradores⁹ realizaram estudos de degradação de THMs utilizando fonte gama de Co-60 e acelerador industrial de elétrons com energia de 1,5 MeV, em sistema de escala piloto (380-450L/min). Para tanto, foi utilizada uma solução de THMs em água potável com concentração de 80 ppb, a qual foi irradiada com doses de 0,5 kGy, 1 kGy, 2 kGy e 3 kGy. Uma redução de 99% com uma dose de 1,7 kGy foi obtida, sendo que o clorofórmio necessitou de doses maiores para sua degradação do que os outros THMs e a dose necessária para cada componente individualmente foi menor que para a mistura.

O mecanismo de degradação do clorofórmio, proposto por GETOFF²⁵, é apresentado na Figura 1. De acordo com o mecanismo apresentado, pode ocorrer a recombinação radical-radical levando à formação de produtos halogenados, mas nas doses estudadas, estes subprodutos também foram degradados, não tendo sido encontrados em amostras irradiadas. Das constantes de taxa de reação obtidas, foi calculada a porcentagem relativa de remoção de clorofórmio pelos transientes reativos. O elétron aquoso é responsável por 99% da remoção, o radical hidroxila por menos de 0,2% e o radical hidrogênio por menos de 0,01%. No caso do bromofórmio, a reatividade relativa segue a seguinte ordem: $e_{aq}^- > H^{\cdot} > OH^{\cdot}$.

CLOROFÓRMIO (CHCl₃)

Em soluções com concentrações altas de solutos, algumas reações de combinação foram deduzidas:

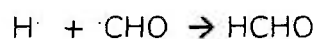
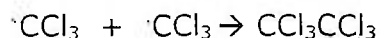
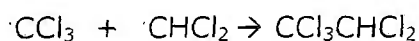
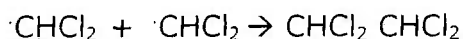
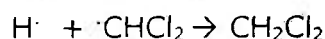
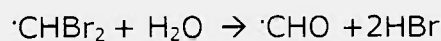
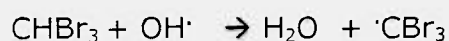
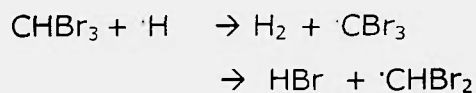
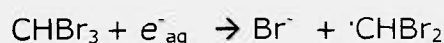


FIGURA 1 – Mecanismo de degradação do clorofórmio²⁵

A radiólise do bromofórmio não foi estudada tão intensamente como a do clorofórmio. No entanto, LAL e MAHAL³⁰ sugerem um mecanismo, que é apresentado na Figura 2.

Nenhum estudo do mecanismo de radiólise de clorodibromometano e bromodiclorometano foi estabelecido até agora.

BROMOFÓRMIO (CHBr₃)

E em soluções oxigenadas:

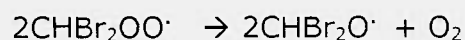
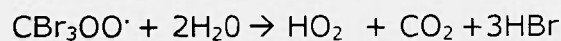
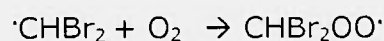


FIGURA 2 – Mecanismo de degradação do Bromofórmio proposto por LAL e MAHAL³⁰

Tricloroetileno e Percloroetileno

O tricloroetileno (TCE) e percloroetileno (PCE) têm sido utilizados desde a década de 40 como solventes desengraxante industrial, solvente para limpeza a seco, no manufaturamento de materiais plásticos, processamento de metais, fabricação têxtil, produção eletrônica e processamento de café. Portanto, desde essa época estes compostos têm sido espalhados pelo meio ambiente, mas na década de 70 seu uso diminuiu, quando estudos demonstraram sua carcinogenicidade²¹.

MATTHEWS³⁵ realizou estudos de tratamento de águas subterrâneas para degradação de TCE, clorofórmio e tetracloreto de carbono utilizando

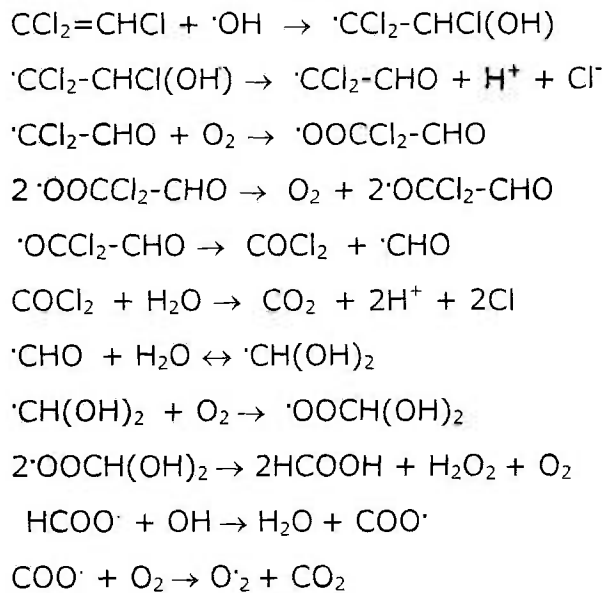
radiação ionizante proveniente de uma fonte de Co-60. Os resultados mostraram que a concentração de TCE, de centenas de partes por bilhão (ppb), foi reduzida a algumas partes por bilhão com doses entre 0,5 kGy a 1 kGy. O clorofórmio e o tetracloreto de carbono demonstraram mais resistência à degradação radiolítica do que o TCE, necessitando-se de uma dose de cerca de 2 kGy a 4 kGy, respectivamente, para reduzir as suas concentrações à metade do seu valor inicial.

Em outra experiência de MATTHEWS³⁵, uma solução aquosa com 262 ppb de TCE, marcado com C-14 e tamponada com 0.01 molar de solução fosfato, foi irradiada com uma dose de 1,5 kGy em fonte de Co-60. No precipitado de carbonato resultante foi encontrado 65% do carbono do TCE. Este grupo também realizou estudos de tratamento de solo contaminado com gasolina pela extração do vapor de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), e irradiação com acelerador de elétrons.

COOPER e colaboradores¹⁰ realizaram estudos da degradação de TCE e PCE, irradiando soluções em água potável com cerca de 100 µg/L destes compostos com e sem metanol (3,3 mM) e adição de 3% de argila para determinar o efeito de sólidos suspensos. Estas amostras foram irradiadas com várias doses em um acelerador industrial de elétrons e os resultados mostraram que a remoção de TCE foi mais eficaz, apresentando um valor maior que 99,9% para uma dose de 5 kGy. A remoção de PCE requer maior dose em condições equivalentes. Isto é consistente com a taxa de reação do radical OH[•] para os dois compostos. A ausência de metanol levou a um aumento na remoção de cerca de 20 vezes no caso do TCE e 4 vezes no caso do PCE. Este fato se deve à absorção das espécies reativas, principalmente radicais OH[•], pelo metanol.

Os mecanismos de decomposição de TCE e PCE em solução aquosa foram estudados intensivamente^{10,42,43}. Destes estudos, o mecanismo de radiólise proposto para o TCE é apresentado na Figura 3 e um mecanismo similar de radiólise é proposto para o PCE.

Reação do TCE com radical OH[•]



TCE com e⁻_{aq}

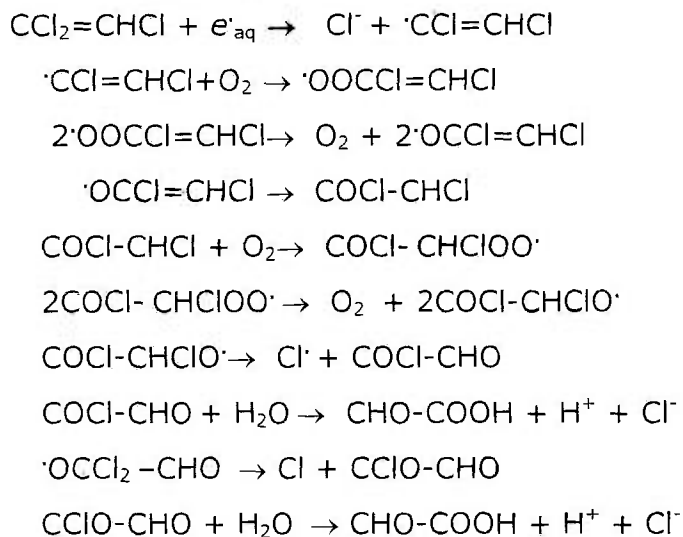


FIGURA 3 – Mecanismo de radiólise do TCE¹⁰

A Tabela 3 apresenta um resumo dos estudos da eficiência de remoção de compostos orgânicos halogenados em solução de água potável com irradiação de feixe de elétrons, realizados por vários pesquisadores^{9,10,24,25,26,27}.

Tabela 3 - Eficiência de remoção de compostos orgânicos halogenados em solução de água potável após irradiação com feixe de elétrons^{9,10,24,25,26,27}

Composto orgânico	Fórmula	Porcentagem de remoção	Dose requerida (kGy)
Clorofórmio	CHCl ₃	83-99	0,5-0,6
Bromodiclorometano	CHCl ₂ Br	>99	0,08
Dibromoclorometano	CHClBr ₂	>99	0,08
Bromofórmio	CHBr ₃	>99	0,08
Tetracloroeto de carbono	CCl ₄	>99	0,08
Tetracloroetileno	Cl ₂ C=CCl ₂	>99	0,2-0,5
Tricloroetileno	Cl ₂ C=CHCl	>99	0,06-0,5
Dicloroetileno	ClC=CH ₂ Cl	>99	0,8
Hexacloroetano	Cl ₃ C-CCl ₃	>99	0,8
Diclorometano	Cl ₂ CH ₂	77	0,8
1,1,2,2,-Tetracloroetano	Cl ₂ CH-CHCl ₂	88	0,65
1,1,1-Tricloroetano	Cl ₃ C-CH ₃	89	0,65

1.4.2 Degradação de compostos aromáticos

Os efeitos da radiação ionizante em compostos aromáticos, entre eles benzeno, tolueno, xileno, fenóis, fenóis clorados, anisóis e bifenilas, que aparecem como poluentes frequentes em efluentes industriais e em alguns casos mesmo em água potável, têm sido amplamente estudados^{28,32,34,36,38,50}.

MICIC³⁶, em experimentos de degradação de fenol, relatou que o rendimento de degradação do fenol aumentou cerca de 100 vezes com a redução da taxa de dose de 100 Gy/h para 13 Gy/h. Este efeito é explicado pela reação em cadeia iniciada pelo radical $\text{OH}\cdot$ e $\text{O}_2\cdot^-$ e propagada principalmente pelo $\text{O}_2\cdot^-$. Observações similares foram feitas por PIKAEV³⁹.

WAITE⁵² usou feixe de elétrons de alta energia (1,5 MeV, 50 mA) para decomposição de fenol em solução aquosa com concentração de $0,75 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. A decomposição completa foi alcançada com uma dose de 7 kGy e embora o fenol tenha sido degradado, houve pouca redução de Carbono Orgânico Total (COT), indicando a formação de polímeros.

O mecanismo de degradação do fenol proposto por GETOFF²⁶ é apresentado na Figura 4. A decomposição é iniciada pelo ataque do radical $\text{OH}\cdot$, resultando na formação de hidroxiciclohexadienil. Todas as etapas de reação apresentadas são favorecidas em concentrações baixas de substrato e taxas de doses baixas. Em concentrações e taxa de doses mais altas, os transientes fenólicos reagem preferencialmente com fenol, levando à formação de oligômeros.

Um resumo da eficiência de remoção de compostos orgânicos aromáticos em solução aquosa com irradiação em feixe de elétrons é apresentado na Tabela 4^{24,28,31,34,36,38}.

Tabela 4 - Eficiência da remoção de compostos orgânicos aromáticos em solução de água potável após irradiação por feixe de elétrons^{24,28,31,34,36,38}

Composto orgânico	Porcentagem de remoção	Dose requerida (kGy)
Benzeno	>99	0,04-0,65
Etilbenzeno	92	0,65
Fenol (total)	88	0,88
Tolueno	97	0,045-0,65
m-Xileno	91	0,65
o-Xileno	92	0,65
Clorobenzeno	97	0,65
1,2-Diclorobenzeno	88	0,65
1,3-Diclorobenzeno	86	0,65
1,4-Diclorobenzeno	84	0,65

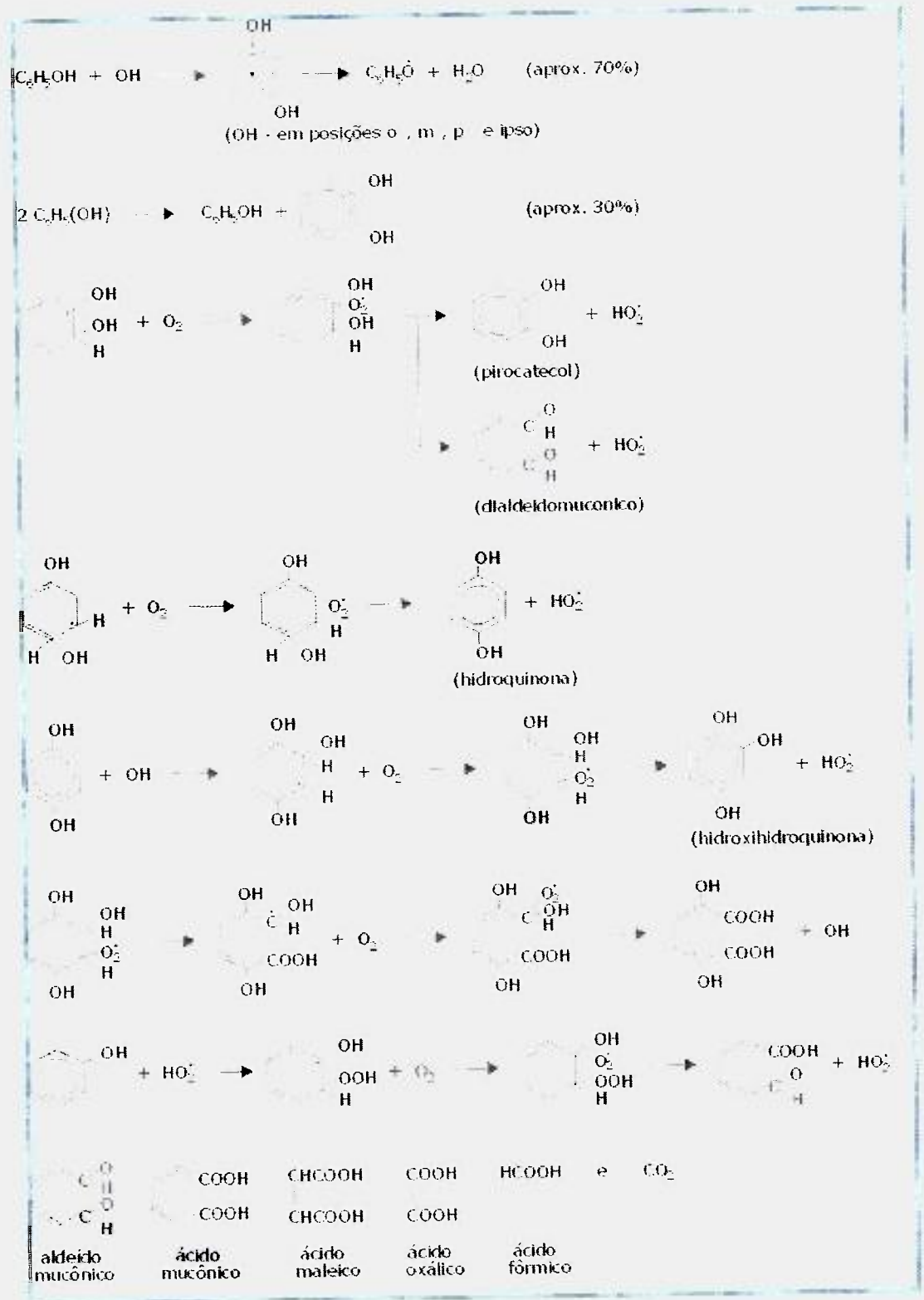


FIGURA 4 – Mecanismo de degradação do fenol, proposto por GETOFF ²⁶

1.4.3 Formação de subprodutos

Quando novos processos de tratamento estão sendo estudados, não só a remoção dos poluentes é importante, também deve ser considerada a formação de subprodutos de reação. Para determinar os subprodutos que podem ser formados, é necessário o estudo do mecanismo de destruição do composto.

Na irradiação com feixe de elétrons os produtos da radiólise da água tendem a reagir com os grupos funcionais presentes nas moléculas orgânicas, preferencialmente à molécula como um todo. Alguns grupos funcionais, como os tióis e aqueles contendo múltiplas insaturações, são atacados preferencialmente se estiverem presentes¹⁹.

A irradiação leva à quebra dos compostos em moléculas mais simples e radicais e estes últimos podem se recombinar formando outras moléculas. Várias reações de subprodutos têm sido identificadas em soluções irradiadas. GETOFF²¹, em estudo de degradação de clorofórmio, encontrou, principalmente, aldeído como um estágio de degradação.

GEHRINGER¹⁸, encontrou pequenas quantidades de ácidos fórmico e acético, formados na degradação de tricloroetileno (TCE).

COOPER¹⁰, em estudos de degradação de TCE e PCE (tetracloroetileno), encontrou pequenas quantidades de formaldeído, acetaldeído, glioxal e ácido fórmico.

Os fenóis são formados na reação de radicais OH[·] com tolueno e xileno. É esperado que a concentração de fenol aumente para baixas doses e então diminua para doses mais altas. Outras espécies mais oxidadas têm sido encontradas, como glioxal, formaldeído e acetaldeído provenientes da irradiação de benzeno, mas todos em concentrações muito baixas^{18,26,38}.

O clorofórmio também foi encontrado como um produto da degradação do tricloroetano e diclorometano em doses baixas²⁷.

Em solução de 100 µg/L de THMs encontrou-se formaldeído; a concentração de acetaldeído e acetona foram as mesmas antes e após a irradiação. Os haletoes (Cl^- e Br^-) são quantitativamente transformados em ácidos (HCl e HBr) e nenhum oxihalogênio foi encontrado (ClO_2 , ClO_3 ou BrO_3)²⁷.

Os mecanismos de degradação propostos para o TCE predizem a formação de compostos orgânicos polares estáveis. Estes compostos consistem de ácidos, aldeídos e possivelmente ácidos haloacéticos. COOPER¹⁰ encontrou pequenas quantidades de formaldeído, acetaldeído (menos que 1% do total de carbonos) e ácido fórmico (cerca de 10% do total de carbonos), após a degradação de TCE e PCE. A formação relativa de ácido fórmico da degradação de PCE foi maior que do TCE. Estes resultados são provavelmente em virtude da menor taxa de reação de PCE com e^-_{aq} e $\cdot\text{OH}$, comparado ao TCE.

WAITE⁵², em estudos de radiólise de fenol com doses baixas, encontrou como subprodutos o catecol, a hidroquinona e o resorcinol. No entanto, quando se continuou o processo de oxidação com o aumento da dose, ocorreu a formação de formaldeído, acetaldeído, glioxal e ácido fórmico.

1.5 Aceleradores de elétrons e sistemas de irradiação

Um acelerador de partículas pode ser definido como um equipamento que transfere energia a partículas carregadas por um processo físico que emprega uma combinação de campos elétricos e magnéticos, gerando íons de alta velocidade e alta energia cinética. Por outro lado quando se estabelece um potencial de alta voltagem entre cátodo e anodo no vácuo, no cátodo por efeito termelétrico, ocorre a emissão de raios catódicos que são feixe de elétrons. Estas partículas são aceleradas, seguindo o mesmo princípio do tubo de televisão; a diferença fundamental é que este último utiliza cerca de 25.000 volts de energia enquanto que o acelerador utiliza da ordem de milhões de volts (Figura 5)^{4,44}.

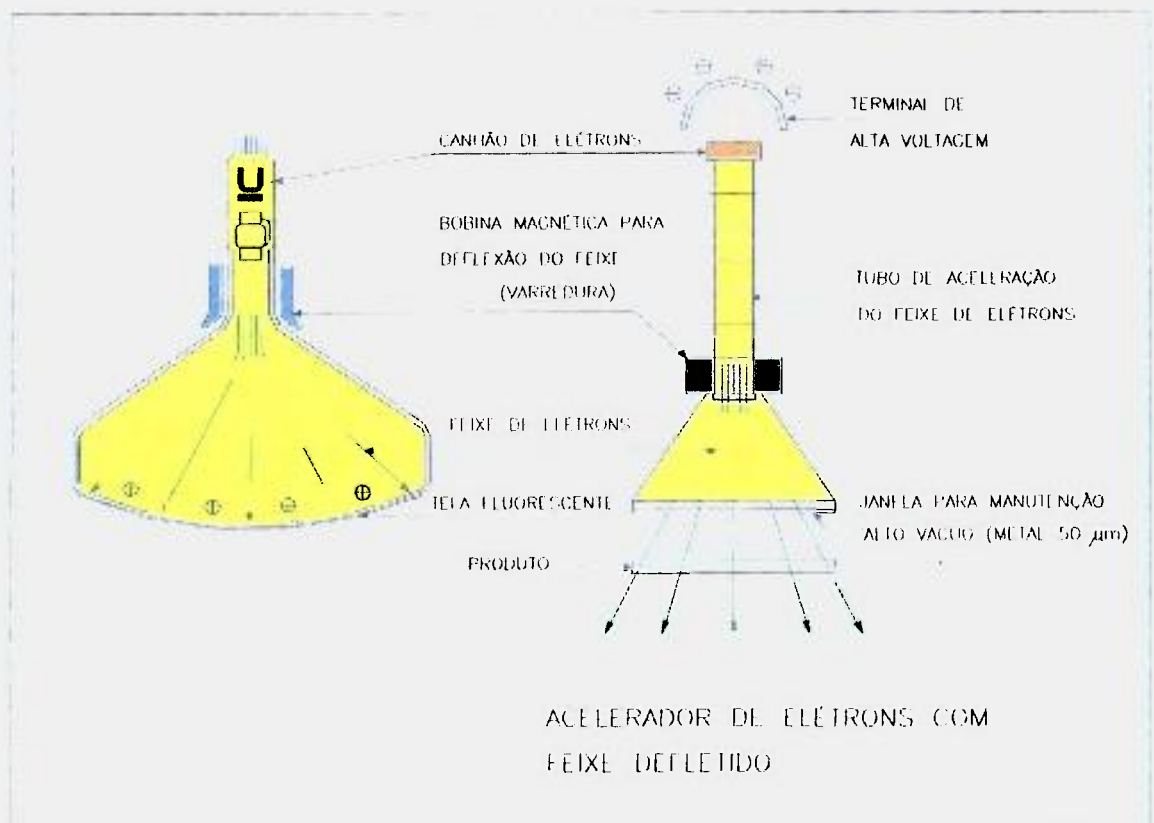


Figura 5 - Comparação entre acelerador de elétrons e o tubo de televisão⁴⁴

Alguns autores classificam os aceleradores de elétrons de acordo com sua faixa de energia, outros os classificam de acordo com a estrutura de aceleração do feixe. Os principais tipos de aceleradores de elétrons disponíveis comercialmente são^{2,4}:

- acelerador Van der Graaff: tem baixa potência, opera entre 0,4 MeV a 4.0 MeV com corrente de 1,0 mA;
- aceleradores com transformador de núcleo isolado (insulating core transformer): operam até 0,5 MeV com correntes altas, da ordem de centenas de mA;
- aceleradores lineares por microondas (LINACS): possuem voltagem e potência elevados, entre 10 kW e 100 kW;
- aceleradores tipo Dynamitron: seguem o princípio dos aceleradores Cockcroft-Wolton (1,0 MeV-100 mA; 1,5 MeV-70 mA, 3.0 MeV-50 mA; 4,5 MeV - 34 mA), são apropriados para aplicações industriais e oferecem um custo por kW relativamente baixo.

Os aceleradores lineares industriais possuem um sistema de varredura onde se processa a deflexão oscilante do feixe de elétrons, deflexão esta provocada por um campo eletromagnético que oscila em torno de 100 ciclos por segundo. O sistema de varredura logo após o tubo de aceleração opera em condições de alto vácuo. Sua extremidade está fechada hermeticamente por uma janela fina, de alta resistência mecânica e térmica, que produz um mínimo de atenuação na intensidade do feixe incidente, geralmente, esta janela é de titânio⁴.

O campo de aplicação dos aceleradores está delimitado tecnicamente por dois parâmetros: voltagem de aceleração dos elétrons e corrente na saída. A voltagem determina a energia cinética dos elétrons e, portanto, a penetração dos elétrons no material irradiado. O alcance máximo dos elétrons é diretamente proporcional à sua energia e inversamente proporcional à densidade do absorvente. A corrente de saída é proporcional à quantidade de elétrons que incide no material a ser irradiado e está diretamente relacionada com a dose. O produto da voltagem de aceleração pela corrente do feixe eletrônico define a potência do acelerador⁴.

Aceleradores de energia intermediária de 0,5 MeV a 5,0 MeV e potência do feixe de 300 kW a 350 kW são utilizados em muitas áreas de processamento por radiação como reticulação de polímeros, vulcanização de elastômeros e cura de tintas e vernizes. Aceleradores de alta energia, de 5 MeV a 10 MeV e potência do feixe acima de 100 kW, são usados na esterilização de produtos médico-cirúrgicos e no processamento de alimentos³⁹.

O acelerador de elétrons é uma alternativa no tratamento de efluentes, porque funciona a base de eletricidade e, de acordo com a finalidade, máquinas de pequeno porte podem ser construídas, facilitando o manuseio e o transporte para uso em diferentes locais podendo ser usado em associação com outras técnicas. A distribuição não homogênea da dose na camada irradiada tem sido resolvida com o desenvolvimento de sistemas de irradiação adequados^{39,45,52}.

1.6 Tratamento de efluentes industriais

A primeira planta de irradiação com ^{60}Co em escala comercial foi a "Geiselbulach Gamma Sludge Irradiator", construída na Alemanha em 1973, com o objetivo de desinfetar o lodo proveniente da estação de tratamento de esgotos, para então utilizá-lo como fertilizante, com capacidade de processar 150 m³/dia de lodo com até 5% de sólidos. O irradiador de "Bhabha Atomic Research Center" na Índia (SHRI), também com ^{60}Co , foi o segundo a ser construído em 1987, com capacidade de processar 110 m³/dia de lodo com 3% de sólidos para desinfecção^{2,39}.

Em 1988 foi construída em Miami, Flórida, EUA, uma planta para pesquisa em tratamento de água e lodos, utilizando como fonte de radiação um acelerador de elétrons (1,5 MeV, 75 kW de potência do feixe), com capacidade para processar 400L/min. Esta planta é operada pela Universidade

de Miami e Universidade da Flórida com o objetivo de pesquisar a desinfecção de água potável e a degradação de compostos orgânicos².

Em 1987, o "Austrian Research Centre" na Áustria iniciou as pesquisas de remoção de etilenos clorados (TCE e PCE) em água potável por irradiação utilizando um acelerador de elétrons e posteriormente construiu-se uma planta piloto para combinação de irradiação com ozônio^{18,20}.

Outros institutos de pesquisa na área estão em Takasaki (Japan Atomic Energy Agency) e Tóquio (Tokio Metropolitan Isotope Research Centre) no Japão e Universidade de Viena, Áustria.

As vantagens do processamento por feixe de elétrons são²:

- não é seletivo na destruição de compostos orgânicos
- as reações de compostos orgânicos com as espécies reativas é muito rápida, o que permite projetos de sistemas de irradiação em fluxo, com boa flexibilidade de processo
- a formação das espécies reativas é independente do pH na faixa de 3 a 11,
- o processo pode ser utilizado para tratar líquidos, solos, sedimentos e lodos,
- o processo é independente da temperatura,
- nenhum lodo orgânico é produzido no processo,
- nenhum gás é liberado para o ambiente, se o sistema de irradiação for fechado e
- o processamento por feixe de elétrons pode servir como pré-tratamento para degradação microbiológica (tratamento biológico convencional).

1.6.1 Projeto de tratamento de efluentes líquidos do IPEN

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), está desenvolvendo um programa de pesquisa que inclui aplicação da radiação ionizante para tratamento de efluentes industriais. Este programa teve início em 1992 e nos primeiros trabalhos realizados utilizou-se o acelerador tipo industrial de elétrons de 1,5 MeV de energia e 37kW de potência, e as amostras eram irradiadas em sistema estático. Os trabalhos iniciais incluíram a aplicação da radiação ionizante para desinfecção de esgotos domésticos e lodos e degradação de TCE e PCE em água potável^{5,46,49}.

Em setembro de 1993 concluiu-se a construção de uma planta piloto para tratamento de efluentes líquidos (Figura 6). Esta planta piloto foi projetada para tratar cerca de 3m³/h de efluentes líquidos. É constituída de tanques de armazenagem para produtos não processados e beneficiados, de um sistema de bombeamento para homogeneização e para o transporte do efluente e de uma câmara de irradiação. A câmara de irradiação foi construída em uma geometria tal que permite a interação do feixe de elétrons no contra fluxo do efluente a ser irradiado. Esta configuração aumenta o tempo de exposição do efluente no campo de bombardeamento com feixe de elétrons^{13,14,45,46,47,48}.

Um sistema dosimétrico especial foi desenvolvido para a realização da dosimetria em tempo real, que permite obter a dose absorvida usando o princípio da calorimetria. A dose absorvida é calculada pela medida da diferença de temperatura da lâmina de água antes e após a irradiação¹².

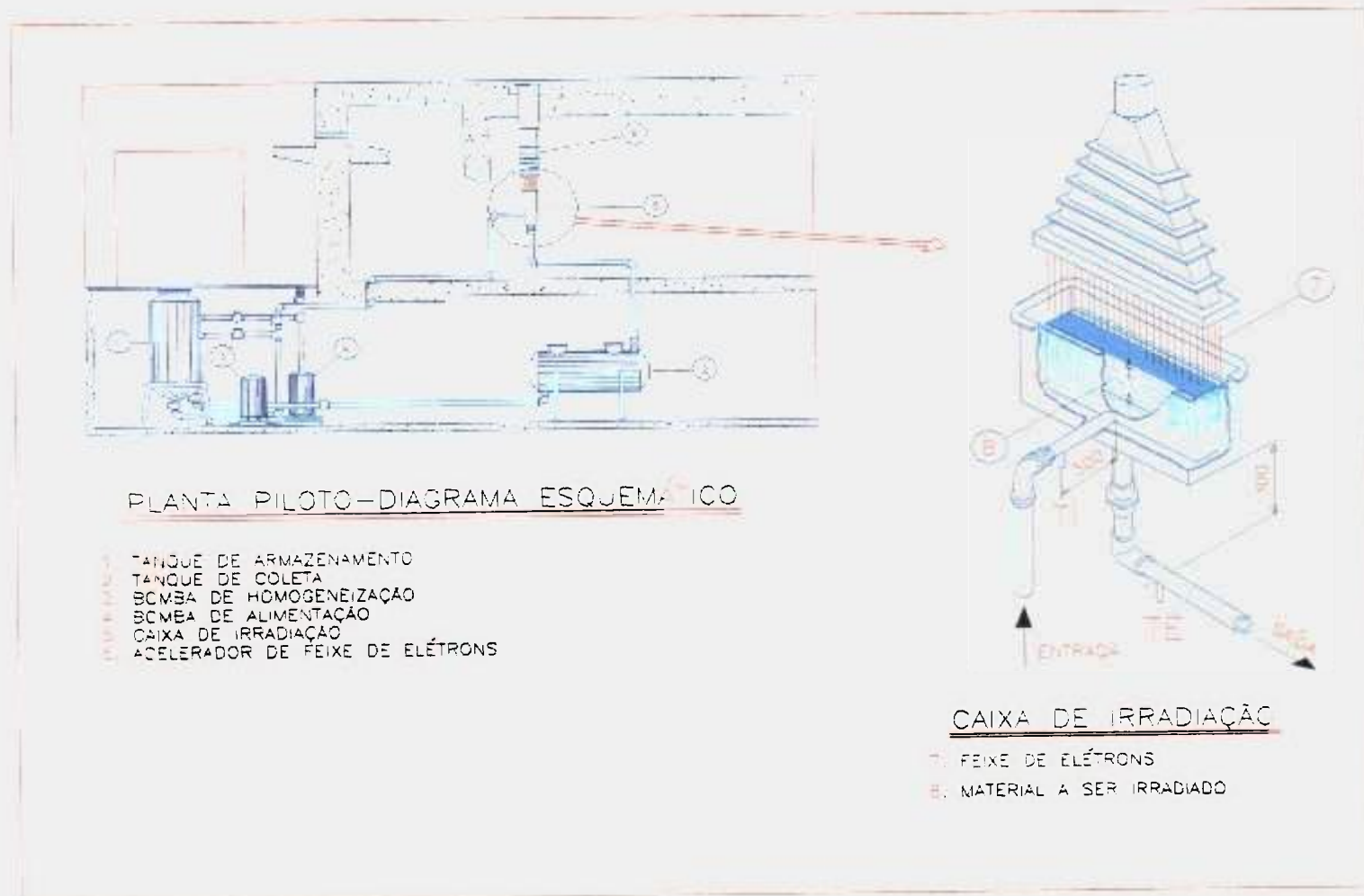


FIGURA 6 – Diagrama esquemático da Planta Piloto de Tratamento de Efluentes Líquidos do IPEN⁴⁸

1.6.2 Técnicas utilizadas na caracterização de efluentes industriais e avaliação de sistemas de tratamento

As análises que identificam as características dos esgotos domésticos não podem ser plenamente aplicadas aos despejos industriais, a não ser que sejam feitas com o conhecimento de suas limitações e interferências e que sejam complementadas por outras, que determinem mais especificamente as propriedades dos despejos.

Para avaliação de uma técnica de tratamento, além do estudo da degradação de compostos orgânicos isoladamente, as características do efluente precisam ser bem definidas e sua influência no sistema de tratamento deve ser considerada. Estes dados podem fornecer informações para ajudar na interpretação de análises químicas, na determinação da extensão da poluição e na interpretação da capacidade de purificação do sistema em questão. Assim, é essencial um entendimento dos parâmetros físicos, químicos e biológicos^{1,7,54}.

1.6.2.1 Características físicas

As características físicas mais importantes são os sólidos, a cor, a turbidez, a temperatura:

Sólidos

Sólidos referem-se à matéria suspensa ou dissolvida em efluentes e podem afetar a qualidade da água.

Os sólidos podem ser classificados em totais, dissolvidos e não filtráveis ou suspensos. O conteúdo de sólidos totais é definido como toda a matéria que permanece como resíduo após evaporação à temperatura de 103°C a 105°C; o material que possui significativa pressão de vapor nesta temperatura é perdido durante a evaporação e não é definido como sólido.

Cada uma das categorias de sólidos pode ser classificada com base em sua volatilidade a 600°C: a fração orgânica se oxidará a esta temperatura e será eliminada como gás e a fração inorgânica permanecerá como cinza. Deste modo os termos sólidos em suspensão voláteis e sólidos em suspensão fixos, referem-se ao conteúdo orgânico e inorgânico dos sólidos em suspensão, respectivamente.

Sólidos suspensos são definidos como a matéria que pode ser removida por filtração em membranas apropriadas. Os sólidos suspensos voláteis, para a maior parte das águas residuárias, representa a matéria orgânica e podem afetar as fontes de oxigênio; no entanto não é uma medida direta dos orgânicos.

Cor

A cor de esgotos domésticos é normalmente um indicativo de idade: águas limpas são normalmente verdes, águas velhas ou sépticas são enegrecidas. O termo cor verdadeira é usado para águas cuja turbidez foi removida e o termo cor aparente inclui não apenas a cor relativa à substâncias dissolvidas, como também ao material suspenso.

A cor em efluentes industriais pode ser provocada por corantes orgânicos ou inorgânicos, dependendo das características de produção e deve ser removida pelo sistema de tratamento.

1.6.2.2 Características químicas

As características químicas mais importantes são o conteúdo de matéria orgânica e inorgânica presentes. O conteúdo orgânico é um indicativo importante de poluição. O principal grupo de substâncias orgânicas presentes em efluentes domésticos são proteínas, carboidratos, gorduras e óleos. Os efluentes de origem industrial podem conter grande número de diferentes moléculas orgânicas sintéticas, cujas estruturas variam de simples a extremamente complexas, como os surfactantes, os fenóis, pesticidas, etc. A presença de matéria orgânica não biodegradável ou dificilmente degradável, reduz as fontes de oxigênio da água e dificulta os processos de tratamento^{1,54}.

Os constituintes inorgânicos mais comuns presentes em esgotos domésticos e efluentes industriais incluem os cloretos, os íons hidrogênio e compostos que causam alcalinidade como hidróxidos e carbonatos.

Além da caracterização e quantificação de compostos orgânicos propriamente ditos, a presença de orgânicos pode ser avaliada por testes como Demanda Bioquímica de Oxigênio, Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO foi desenvolvida para refletir a diminuição de oxigênio que pode ocorrer em um sistema. Sua determinação envolve a medida do oxigênio dissolvido utilizado pelos microrganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica durante um período específico de incubação e também usado para oxidar material inorgânico como sulfeto e íons ferroso. Embora seja um método analítico muito usado, seu bioensaio está sujeito a muito ceticismo em virtude da baixa precisão e do tempo de análise requerido (5 dias)^{1,54}.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO mede os orgânicos não biodegradáveis e os levemente biodegradáveis. A maior parte da matéria orgânica é oxidada por fervura com mistura de ácidos sulfúrico e crômico. A amostra é refluxada em solução fortemente ácida com um excesso conhecido de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Após digestão, o $K_2Cr_2O_7$ remanescente não reduzido é titulado com sulfato ferroso amoniacal e a matéria orgânica oxidável é calculada em termos de equivalente de oxigênio¹.

A DQO é mais reprodutível e consome menos tempo de análise (cerca de 2 horas) que a DBO. Uma troca na razão de orgânicos biodegradáveis e não biodegradáveis afeta a correlação entre DQO e DBO.

Alguns compostos orgânicos presentes em efluentes industriais levam a uma DQO alta e DBO baixa, ou seja, possuem baixa biodegradabilidade. Após a irradiação, como as moléculas de compostos orgânicos são degradadas formando compostos orgânicos intermediários, espera-se um aumento na biodegradabilidade e assim a DQO diminui e a DBO aumenta. Estas trocas de valores de DQO e DBO causam uma alteração na razão DQO/DBO para valores menores. No caso do esgoto doméstico esta razão normalmente está compreendida entre 2,0 e 2,5 e no caso dos efluentes industriais com alta concentração de compostos orgânicos, esta relação sobe para valores maiores^{53,54}.

Carbono Orgânico Total (COT)

O COT é composto de uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos podem ser oxidados por processos químicos ou bioquímicos (DQO e DBO). O COT é um método mais conveniente de expressão direta do conteúdo de orgânicos, mas não fornece o mesmo tipo de informação dos outros testes⁵⁴.

O método baseia-se na medida do dióxido de carbono (CO₂) formado após calcinação química e o CO₂ é medido diretamente por analisador infravermelho. A interferência do carbono inorgânico (CI) é eliminada acidificando-se a amostra a pH 2 para convertê-lo em CO₂ que também é medido por detector de infravermelho. Quando a amostra é filtrada em filtro de 0,45 µm de diâmetro de poro antes da análise, obtém-se o Carbono Orgânico Dissolvido (COD)¹.

Óleos e graxas (OG)

Óleos e graxas são materiais flotáveis e sua presença é evidência de poluição elevada. As formas mais simples de tratamento são, geralmente, eficazes na remoção. O conteúdo de óleos e graxas representa o material extraível de uma amostra por um solvente polar⁷.

1.6.3 Legislação ambiental

A água potável é definida como aquela com qualidade adequada ao consumo humano e em São Paulo os padrões de qualidade para o estabelecimento da potabilidade da água são a Portaria 36 do Ministério da Saúde, publicada em 19/01/90, e a norma paulista NTA-60, da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que consta do Decreto Estadual nº 12.486, de 20/10/78. A Tabela 5 apresenta os valores máximos permissíveis dos componentes orgânicos e inorgânicos da água potável conforme as regulamentos citados.

A Portaria 36 indica em seu capítulo 2, parágrafo 22, a utilização das técnicas de coleta e análise descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*¹. Trata-se de um compêndio preparado e editado por um conjunto de três instituições americanas, que são: a *American Public Health Association (APHA)*, *American Water Works Association (AWWA)* e *Water Environment Federation (WEF)*.

No caso de efluentes industriais, as exigências formuladas estabelecem os padrões de emissão que devem ser atingidos pelos efluentes líquidos da indústria e, quando for o caso, os padrões de qualidade do corpo receptor que devem ser mantidos. Para lançamento em corpos d'água os limites são estabelecidos pelo Artigo 18 do Regulamento da Lei do Estado de São Paulo 997 de 31/05/76 e simultaneamente pelo Artigo 21 da Resolução Federal CONAMA 20 1986, sendo aplicado sempre o mais restritivo. Para lançamento em sistemas públicos de esgotos os limites são estabelecidos no Artigo 19A do Regulamento da Lei 997 de 31/05/76, aprovada pelo Decreto 8468 de 08/09/76 e alterado pelo Decreto 15.425 de 23.07.80). Estes limites são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 - Valores Máximos Permitidos de componentes orgânicos e inorgânicos em água potável conforme Portaria 36 do Ministério da Saúde e norma NTA-60 da Cetesb

Parâmetros	Portaria 36	Cetesb NTA - 60
Componentes Inorgânicos (mg/L)		
sólidos totais	1000	
sulfatos	400	250
arsênio	0,05	0,05
bário	1,0	1,0
cádmio	0,005	0,01
chumbo	0,05	0,05
cianetos	0,1	0,2
cromo total	0,05	
fluoretos	0,8	1,0
mercúrio	0,001	
nitratos (como N)	10	10
nitritos (como N ₂)		0,05
prata	0,05	
selênio	0,01	0,01
cromo VI		0,05
Componentes Orgânicos (µg/L)		
aldrin e dieldrin	0,03	
benzeno	10	
benzopireno	0,01	
carbamatos e fosforados	10	
clordano (total de isômeros)	0,3	
DDT (p-p'DDT; o-p'DDT; p-p'DDE;o-p'DDE	1	Não são tolerados
endrin	0,2	resíduos
heptacloro e heptacloro epóxido	0,1	
hexaclorobenzeno	0,01	de pesticidas e
lindano	3	
metoxicloro	30	outras
pentaclorofenol	10	
tetracloroeto de carbono	3	substâncias
tetracloroeteno	10	
toxafeno	5,0	estranhas
tricloroeteno	30	
trihalometanos	100	
1,1 - dicloroetano	0,3	
1,2 - dicloroetano	10	
2,4,6 -triclorofenol	10	

- os espaços em branco indicam não haver referência de valores

Tabela 6 - Valores Máximos Permitidos para lançamentos de efluentes em corpos d'água (Artigo 18 e 21) para lançamento de efluentes em sistemas públicos de esgotos (Artigo 19A)

Parâmetros	Artigo 18 (mg/L)	Artigo 21 (mg/L)	Artigo 19-A (mg/L)
Resíduos sedimentáveis mL/L	<1,0	<1,0	<20
Óleos e graxas	100	-	150
DBO	60*	-	-
Amônia	-	5,0	-
Arsênio	0,2	0,5	1,5
Bário	5,0	5,0	-
Boro	5,0	5,0	-
Cádmio	0,2	0,2	1,5
Chumbo	0,5	0,5	1,5
Cianeto	0,2	0,2	0,2
Cobre	1,0	1,0	1,5
Cromo hexavalente	0,1	0,5	1,5
Cromo trivalente	-	2,0	-
Cromo total	5,0	-	5,0
Estanho	4,0	4,0	4,0
Fenol	0,5	0,5	5,0
Ferro (Fe ²⁺)	15,0	15,0	15,0
Fluoretos	10,0	10,0	10,0
Manganês (Mn ²⁺)	1,0	1,0	-
Mercúrio	0,01	0,01	1,5
Níquel	2,0	2,0	2,0
Prata	0,02	0,1	1,5
Selênio	0,02	0,05	1,5
Sulfato	-	-	1000,0
Sulfeto	-	1,0	1,0
Sulfito	-	1,0	-
Zinco	5,0	5,0	5,0
Organofosforados e carbamatos totais	-	1,0	-
Sulfeto de carbono	-	1,0	-
Tricloroeteno	-	1,0	-
Clorofórmio	-	1,0	-
Tetracloroeto de carbono	-	1,0	-
Dicloroeteno	-	1,0	-
Organoclorados não listados	-	0,05	-

• os espaços em branco indicam não haver referência de valores

* este valor poderá ser ultrapassado, desde que o tratamento reduza no mínimo 80% da carga em termos de DBO

1.7 Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência e a viabilidade técnica da utilização do processo avançado de oxidação por feixe de elétrons para tratamento de efluentes industriais reais, que contenham compostos orgânicos e entre eles, os corantes.

Para tanto, foram estudados os efeitos da interação do feixe de elétrons, produzido por um acelerador tipo industrial de 1,5 MeV e 37kW de potência, no processo de irradiação de efluentes industriais reais, de composição complexa. Os estudos concentraram-se na avaliação da degradação de compostos orgânicos e melhoria global dos efluentes em função da dose de radiação aplicada.

Este trabalho é parte do projeto "Wastewater treatment using electron beam radiation", número BRA/8/025, patrocinado pela Agência Internacional de Energia Atômica.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

Os trabalhos realizados nesta área foram concentrados, principalmente, ao estudo de química da radiação e cinética de degradação de compostos orgânicos específicos em sistemas limpos, preparados em laboratório e em concentrações muito baixas, o que é importante em estudos de relação dose-efeito e cinética de reação. Porém, estes dados não podem ser diretamente extrapolados para efluentes reais, porque os compostos orgânicos e inorgânicos presentes podem interagir com as espécies transientes reativas formadas durante a irradiação e levar a reações colaterais não observadas em água pura.

Os estudos com efluentes industriais, que são misturas mais complexas e envolvem muitas variáveis, são escassos na literatura. O Brasil tem uma realidade diferente da dos países desenvolvidos, onde existem leis mais rígidas e maior controle de emissão de poluentes pelas indústrias, além do mais, muitos produtos que são produzidos aqui, não o são em outros países, gerando efluentes com diferentes composições, o que torna inviável a utilização de dados da literatura diretamente para solução dos nossos problemas. Assim, este projeto é pioneiro em nosso meio no estudo da degradação de compostos orgânicos por ação da radiação ionizante, visando a melhoria global de efluentes industriais e conseqüentemente a despoluição ambiental.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi desenvolvido considerando-se duas situações distintas que, embora tratem do mesmo tema e possuam o mesmo objetivo final, serão descritas separadamente para melhor entendimento das atividades desenvolvidas:

- avaliação da melhoria global em efluentes provenientes diretamente da indústria, após a irradiação na Planta Piloto e
- avaliação da melhoria global em amostras coletadas em diferentes etapas de um sistema de tratamento de esgoto doméstico por lodo ativados, após a irradiação em sistema estático.

2.1 Avaliação da melhoria global de efluentes provenientes diretamente de indústria

Foram realizados experimentos com efluentes de um complexo industrial com cerca de 25 plantas diferentes e que produz uma grande variedade de produtos químicos, farmacêuticos, tintas, pesticidas, etc e que, conseqüentemente, gera efluentes com diferentes características. Esta empresa possui uma estação de tratamento primário de esgotos (ETE) que recebe os efluentes de todas as unidades e onde é feita a neutralização do pH e a sedimentação de sólidos. O efluente final desta estação é lançado na

rede coletora de esgotos da SABESP, que o transporta até a Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano.

2.1.1 Coleta de amostras

Na primeira etapa de avaliação da eficiência da técnica, os efluentes foram coletados por sucção diretamente da ETE do complexo industrial, em um caminhão especial com tanque de capacidade de 1.000 L. A seguir, foram transportados para o IPEN no mesmo caminhão e transferidos para a Planta Piloto de Irradiação de Efluentes Líquidos (PPIEL). As operações de coleta, transporte e irradiação foram realizadas no mesmo dia. Na primeira etapa deste trabalho, foram realizadas 5 experiências com efluentes da ETE (ETE1, ETE1 com ar, ETE2, ETE3, ETE4, ETE5).

A segunda etapa de avaliação da eficiência da técnica foi realizada coletando-se efluentes diretamente da unidade industrial geradora, sem o tratamento primário dado pela indústria que são o acerto do pH e a deposição de sólidos. Para tanto, foram selecionadas as unidades que liberavam os efluentes com as maiores concentrações de poluentes orgânicos. Estas 9 unidades estão relacionadas e caracterizadas na Tabela 7.

As amostras foram coletadas em grupos de três, diretamente da unidade industrial, em bombonas de 1.000 L, transportadas até o IPEN e transferidas para a PPIEL. Nesta campanha, foram irradiadas três unidades por dia por três dias, de modo a garantir que cada amostra fosse coletada, transportada e irradiada no mesmo dia.

Tabela 7 - Identificação e características principais das diferentes unidades do complexo industrial

UNIDADE INDUSTRIAL	MATÉRIAS PRIMAS USADAS NA LINHA DE PRODUÇÃO	PRINCIPAIS ÍTENS PRODUZIDOS	PRINCIPAIS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NO EFLUENTE
PRODUTOS ORGÂNICOS INTERMEDIÁRIOS (POI)	cloreto de tionila, diclorodibenzotrifluoretano, anidrido acético, xileno, anilina, hidróxido de cálcio, ácido sulfúrico, ácido clorosulfínico, bissulfito de sódio	Corantes, pigmentos, tintas, produtos agroquímicos e farmacêuticos, princípios ativos para inseticida e herbicida	dicloroetano, fenol, óleos e graxas, organoclorados, solventes, sulfato e tricloroetano
POLI VINIL ACETATO (PVA)	monômeros de vinil acetato, acrilato de etila, monômeros de estireno, butil acrilato, tolueno e xileno	dispersante para tintas domésticas, adesivos para indústrias têxtil e de couro	fenol, óleos e graxas, organoclorados, solventes e sulfatos
RESINAS (RES)	monômeros de estireno, xileno, tolueno, anidrido ftálico, clorofórmio, acetona, álcool etílico, álcool n-butílico, álcool isopropílico, ácido sulfúrico, mono etilenoglicol	resina poliéster, fibra de vidro, resinas acrílicas para demarcação de estradas, resinas eletroforéticas e aditivos para tintas automotivas, revestimentos anticorrosivos	fenol, óleos e graxas, organoclorados e solventes
PRODUTOS ESPECIAIS (PE)	óxido de etileno, óxido de propilenoglicol, álcool graxo, fenol, formol, lorol, ácido etílico, amins terciárias	produtos diferentes para cosméticos, detergentes, pesticidas, extratos de petróleo e fungicidas	fenol, óleos e graxas, organoclorados, solventes e sulfato
DETERGENTE (DET)	amins secundárias, álcool etílico, álcool metílico, tolueno, xileno, soda cáustica, óleo de arroz sulfatado	matérias primas para indústria cosmética, fungicidas e produtos sanitários	fenol, óleos e graxas, organoclorados, solventes e sulfato
SULFONAÇÃO (SULF)	Enxofre, alquilados pesados, óleo de arroz, álcool graxo, dodecilbenzeno, lauril	matéria prima para fabricação de sabão, xampu, espuma de banho, creme dental, detergente líquido, sabão em pó, etc	fenol, óleos e graxas, organoclorados, solventes e sulfato
THIODAN (THIO)	álcool, xileno e cloreto de tionila	princípios ativos para fabricação de Thiodan (AGREVO)	clorofórmio, dicloroetano, fenol, óleos e graxas, organoclorados, solventes, sulfato, tetracloreto de carbono e tricloroetano
AZO COMPOSTOS (AZO)	ácido clorídrico, ácido acético glacial, fenol, hipoclorito de sódio, nitrito de sódio, monoetileno glicol, naftol, óleos naturais, resinas, sulfeto de sódio, soda cáustica, nitro 4-amina toluol, 3-toluidina	pigmento para fabricação de tintas, vernizes e resinas	dicloroetano, fenol, óleos e graxas, organoclorados, organofosforados, sulfato e tricloroetano
AMINAS (AMI)	álcool graxo, ácido graxo, amônia, dimetilamina	amins primárias, secundárias e terciárias para emulsões asfálticas, tintas e pesticidas	fenol, óleos e graxas, organoclorados, solventes e sulfato

2.1.2 – Irradiação

Para irradiação dos efluentes desse complexo industrial utilizou-se a Planta Piloto do IPEN descrita no ítem 1.6.1 e apresentada na Figura 6. Na Tabela 8 apresentam-se as condições de irradiação utilizadas na PPIEL para esta etapa do presente trabalho.

Tabela 8 - Condições de irradiação da Planta Piloto de Irradiação de Efluentes Líquidos do IPEN

Energia do feixe de elétrons (MeV)	Vazão (L/min.)	Corrente (mA)	Dose (kGy)
1,4	25 a 30	1,3	2,0
1,4	25 a 30	2,2	5,0
1,4	25 a 30	5,1	10,0
1,4	25 a 30	7,3	15,0
1,4	25 a 30	10,6	20,0
1,4	25 a 30	16,0	30,0

As amostras para análises de avaliação da eficiência do processo foram coletadas em duplicata. Na Tabela 9 é apresentado um resumo dos tipos de amostras utilizadas e das doses de radiação aplicadas em cada uma delas.

Tabela 9 - Doses de radiação aplicadas em amostras provenientes diretamente da indústria

TIPO DE AMOSTRA	DOSE DE RADIAÇÃO APLICADA (kGy)								
	01	02	05	10	15	20	25	30	50
ETE1		X			X	X			
ETE1 c/ ar			X	X	X	X			
ETE2	X	X	X						
ETE3		X	X	X	X	X		X	
ETE4				X		X			X
ETE5			X	X		X			X
POI				X	X	X	X	X	
PVA				X	X	X	X	X	
RESINAS				X	X	X	X	X	
PE				X	X	X	X	X	
DETERGENTE				X	X	X	X	X	
SULFONAÇÃO				X	X	X	X	X	
THIODAN				X	X	X	X	X	
AZO				X	X	X	X	X	
AMINAS				X	X	X	X	X	

Efluente final da ETE1 a ETE5 = cinco amostragens do efluente final da ETE da indústria

2.1.3 - Avaliação da eficiência do processo

A avaliação da eficiência do processo foi realizada através das análises físico-químicas, que são a DQO, os Sólidos Suspensos (SS) e a cor, e das análises de caracterização e quantificação de compostos orgânicos:

- as análises físico-químicas foram realizadas pela equipe do IPEN com métodos baseados no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"¹.
- as análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos (organoclorados, benzeno, tolueno, xileno e fenol) foram realizadas pela indústria por cromatografia a gás após extração dos compostos orgânicos com pentano.

2.2 Avaliação da melhoria global em amostras coletadas de efluentes provenientes de uma estação de tratamento convencional de esgotos - ETE

Esta etapa do presente trabalho foi realizada na Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP em Suzano, a qual tem capacidade de tratamento de 1,5 m³/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.

O processo de tratamento por lodo ativado é constituído por duas fases:

FASE LÍQUIDA	FASE SÓLIDA
<p>Tratamento Preliminar</p> <p>Grade grosseira</p> <p>Grade média mecanizada</p> <p>Grade fina</p> <p>Caixa de areia aerada</p>	<p>Tratamento Preliminar</p> <p>Grade fina de lodo</p> <p>Tratamento do Lodo</p> <p>Digestor primário (degradação biológica anaeróbia)</p> <p>Digestor secundário</p>
<p>Tratamento Primário</p> <p>Decantador primário</p>	<p>Desidratação Mecânica do Lodo</p> <p>Filtro prensa</p>
<p>Tratamento Secundário</p> <p>Tanque de aeração (degradação biológica aeróbia)</p> <p>Decantador secundário</p>	

2.2.1 Coleta de amostras

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).

Estes pontos foram escolhidos porque:

- como a UNA e a GG recebem efluentes de origem basicamente industrial, espera-se uma concentração elevada de compostos orgânicos tóxicos e no efluente da GG os sólidos grosseiros foram retirados;
- como na GM ocorre a chegada de grande quantidade de efluentes domésticos há, portanto, uma diluição dos compostos orgânicos mais tóxicos;
- o efluente do DP já é um efluente “mais limpo”, isto é, com menor quantidade de sólidos e carga orgânica que foram retirados pela grade fina e tanque de areia;
- o efluente final, é o efluente tratado onde espera-se encontrar apenas alguns compostos orgânicos residuais que resistiram ao tratamento biológico aeróbio.

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 pela SABESP, em frascos com volume de dois litros cada um, no mesmo dia do término das coletas.

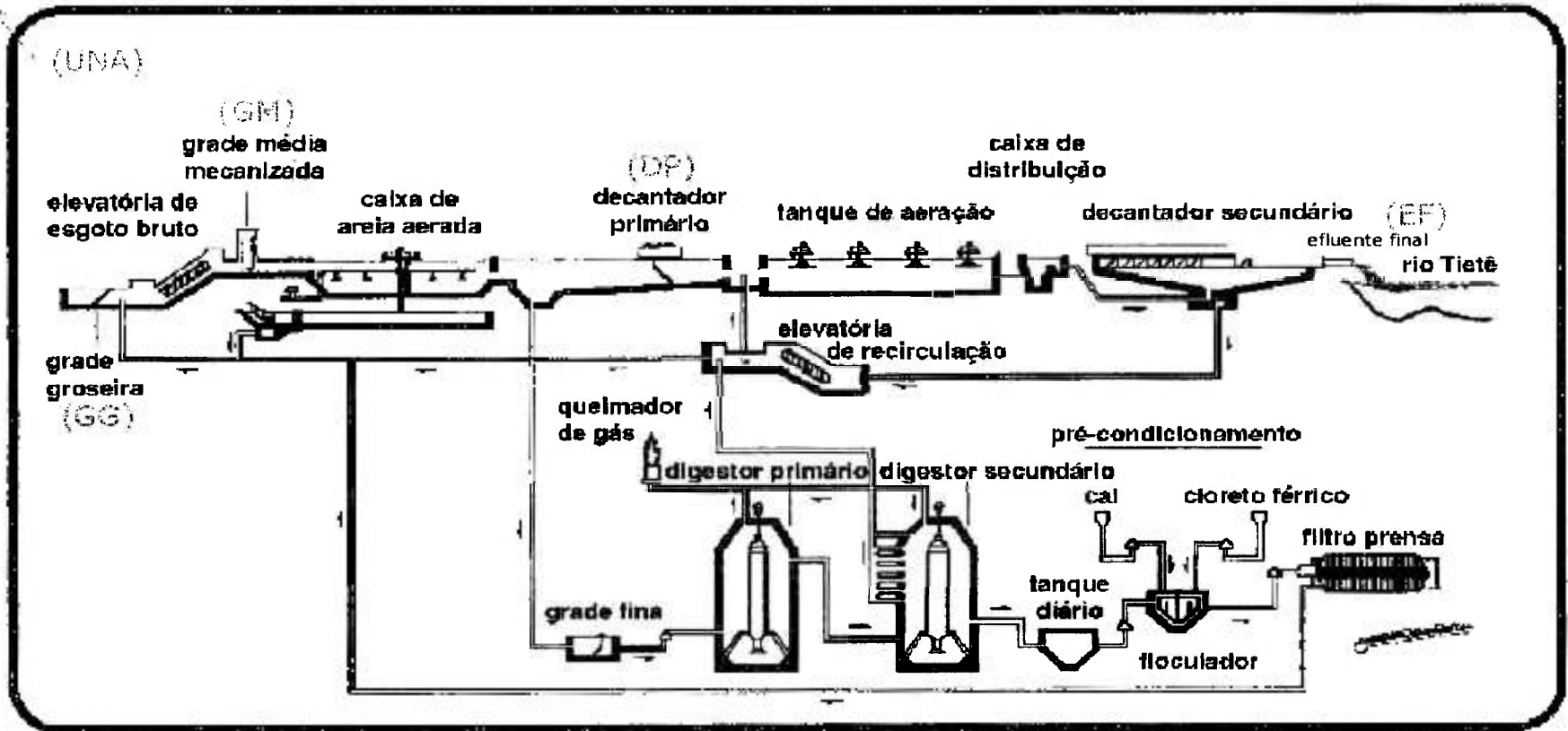


FIGURA 7 - Esquema de tratamento da ETE-Suzano com identificação dos pontos de coleta de amostras

2.2.2 Irradiação

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 (Figura 8). Os parâmetros do acelerador industrial de elétrons para irradiação com o sistema estático são apresentados na Tabela 10.

Na Tabela 11 apresentam-se as doses de irradiação aplicadas nas diferentes etapas e a quantidade de amostras de cada uma delas.

Tabela 10 - 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 = 100,7 μ A)
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

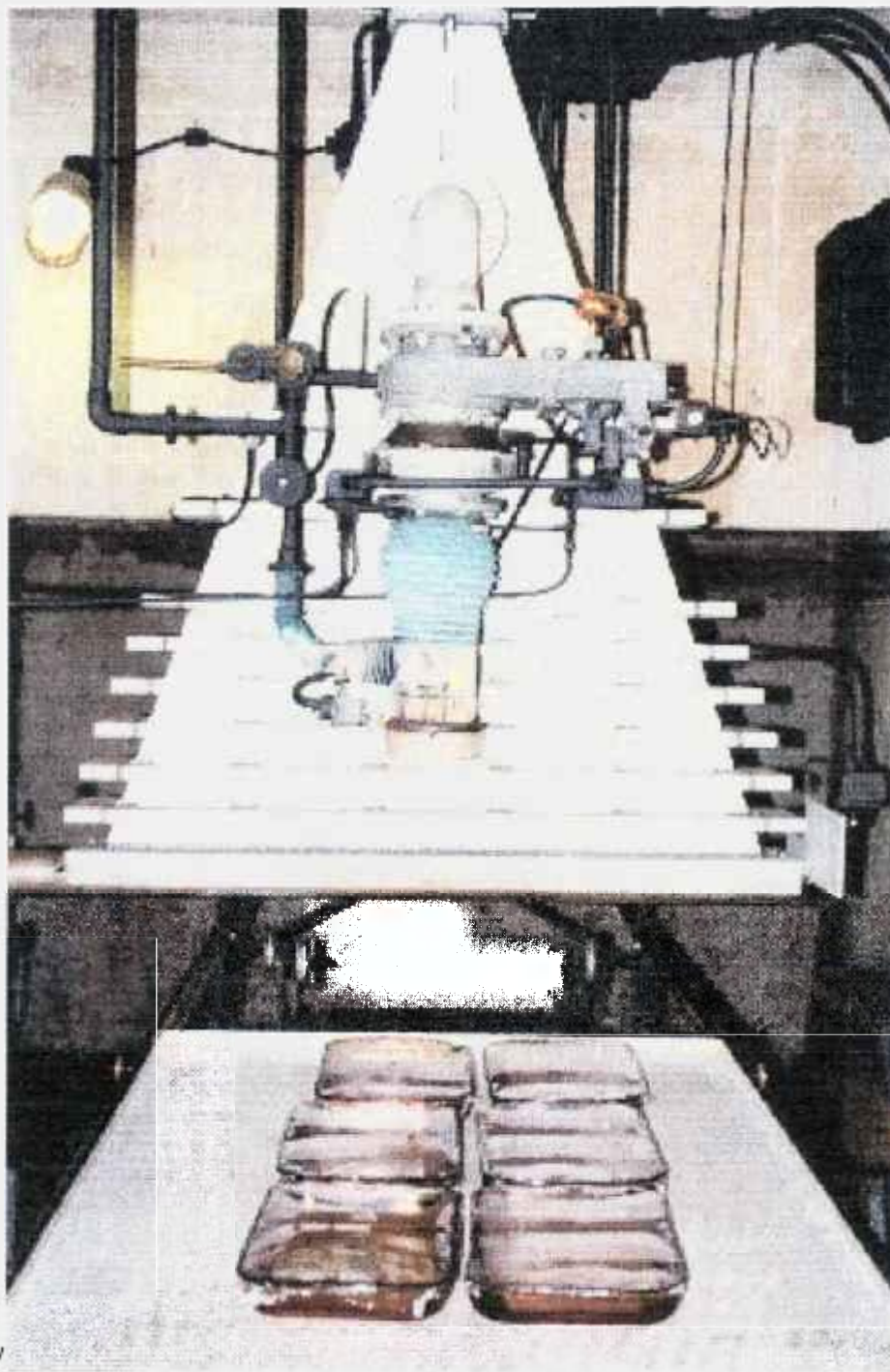


Figura 8 - Foto do sistema de irradiação em sistema estático de bateladas com a esteira e os recipientes de amostras

Tabela 11 - Resumo das irradiações feitas com amostras provenientes das várias etapas de tratamento da ETE - Suzano

TIPO DE AMOSTRA	NÚMERO DE COLETAS	DOSES DE IRRADIAÇÃO APLICADAS (kGy)						
		02	05	10	20	50	100	200
AFLUENTE DA UNA (UNA)	09	x		x	x	x	x	x
EFLUENTE DA GRADE GROSSA (GG)	08	x		x	x	x	x	x
EFLUENTE DA GRADE MÉDIA (GM)	09	x	x	x	x	x		
EFLUENTE DO DECANTADOR PRIMÁRIO (DP)	06	x	x	x				
EFLUENTE FINAL (EF)	08	x	x	x	x			

2.2.3 Avaliação da eficiência do processo

A avaliação da eficiência da técnica foi feita pelas análises dos parâmetros físico-químicos convencionais, realizadas na ETE-Suzano e pelas análises qualitativa e quantitativa dos compostos orgânicos, conduzidas no IPEN.

As análises, os procedimentos e os equipamentos utilizados são descritos a seguir:

DQO, DBO e Sólidos Totais, Fixos e Voláteis e Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis

Estas análises foram realizadas com métodos baseados no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"¹.

Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico (CI) e Carbono Orgânico Total (COT)

Estas análises foram realizadas diretamente nas amostras após sedimentação dos sólidos por 24 horas, utilizando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total, o TOC modelo 5000 da Shimadzu Co.

Organoclorados

As análises dos organoclorados trihalometanos (THMs), percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) e dicloroetano, foram realizadas, após extração com pentano, no Cromatógrafo a Gás modelo CG-90 da Ciola & Gregori Ltda, nas condições seguintes:

- detector de captura de elétrons (DCE) da Ciola & Gregori Ltda,
- coluna DB-5 megabore de sílica fundida, 30 m x 0,53 de diâmetro interno x 0,5 μm de espessura de filme, J&W Scientific, Folsom, CA, USA;
- nitrogênio com grau de pureza de 5,0 analítico, como gás de arraste e com fluxo de 30mL/min;
- temperaturas ajustadas para 250^oC (detector), 80^oC (injetor) e 40^oC (coluna).

Compostos orgânicos aromáticos e outros

As análises quantitativas de compostos orgânicos (benzeno, tolueno, xileno, metilisobutilcetona e fenol) e qualitativas de outros compostos orgânicos presentes antes e após a irradiação 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^oC;
- temperatura da interface GCMS ajustada para 240^oC;
- as análises realizadas em modo contínuo (SCAN);
- volume de injeção de 1 µL.

Ácidos orgânicos

As análises de ácidos orgânicos (acético, oxálico, tartárico, fórmico) 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^oC
- volume de injeção de 20 µL.

Espectrofotometria

As análises espectrofotométricas foram realizadas diretamente nas amostras que apresentavam coloração evidente, após sedimentação dos sólidos por 24 horas no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu Co., modelo UV-1601 em modo de varredura no comprimento de onda de 300 nm a 700 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos assim como sua discussão, serão apresentados em dois tópicos: o primeiro, consistindo na avaliação da melhoria global de efluentes provenientes diretamente da indústria e o segundo, na avaliação da melhoria global em efluentes provenientes das várias etapas de tratamento da estação de tratamento de esgotos da ETE-Suzano da SABESP.

3.1 Avaliação da melhoria global de efluentes provenientes diretamente de indústria

Na avaliação da melhoria global destes efluentes foram considerados os parâmetros físico-químicos como Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos suspensos, óleos e graxas, sulfatos e pH; os compostos orgânicos como os aromáticos benzeno, tolueno, xileno e fenol e os clorados THMs (clorofórmio, bromofórmio, diclorobromometano, e clorodibromometano), dicloroetano, diclorometano e tetracloreto de carbono.

Os resultados de caracterização físico-química das amostras coletadas diretamente da indústria são apresentados na Tabela 12 . A média da DQO das amostras coletadas na ETE foi de $1562 \pm 595,2$ mgO₂/L. Nas amostragens coletadas diretamente nas diferentes unidades industriais, a DQO variou de 466 mgO₂/L (THIO) a 29.000 mgO₂/L (DET) e as maiores concentrações encontradas foram nas unidades industriais POI, DET e AMI.

Pelos gráficos apresentados na Figura 9, pode-se verificar que a segunda e a terceira amostragens coletadas da ETE da indústria (ETE2 e ETE3) apresentaram concentrações elevadas de sólidos suspensos e no caso das amostras coletadas de unidades separadas, as que apresentaram concentrações mais significativas deste parâmetro foram PVA, RES, SULF e THIO. As unidades que liberam quantidades elevadas de sulfatos são POI e AZO; óleos e graxas são RES, DET e AMI e o pH esteve próximo de 7 na maioria das amostragens, as que apresentaram pH acima de 10 foram a AMI, AZO e RES e as mais ácidas foram a POI e a PVA .

Tabela 12 – Caracterização físico-química das amostras de efluentes provenientes diretamente da indústria

AMOSTRA	pH	DQO (mgO ₂ /L)	SULFATOS (mg/L)	ÓLEOS E	SÓLIDO
				GRAXAS (mg/L)	SUSPENSOS (mg/L)
ETE 1	9,60	951	584	100	182
ETE 2	7,83	1.728	482	na	353
ETE 3	8,12	1.254	352	na	254
ETE 4	8,29	na	na	na	151
ETE 5	7,93	2.315	1.644	21	181
POI	1,40	8.349	18.080	43	92
PVA	4,17	2.524	250	65	110
RES	12,20	1.618	117	279	118
PE	6,72	2.912	70	78	276
DET	7,61	29.000	302	285	268
SULF	6,66	1.320	110	94	58
THIO	7,54	466	233	69	64
AZO	12,80	1.844	22.780	56	494
AMI	10,00	5.728	174	382	710

na=não analisado

Desvios Padrões das medidas: pH = ± 5%

DQO = ± 10%

Sólidos Suspensos = ± 20%

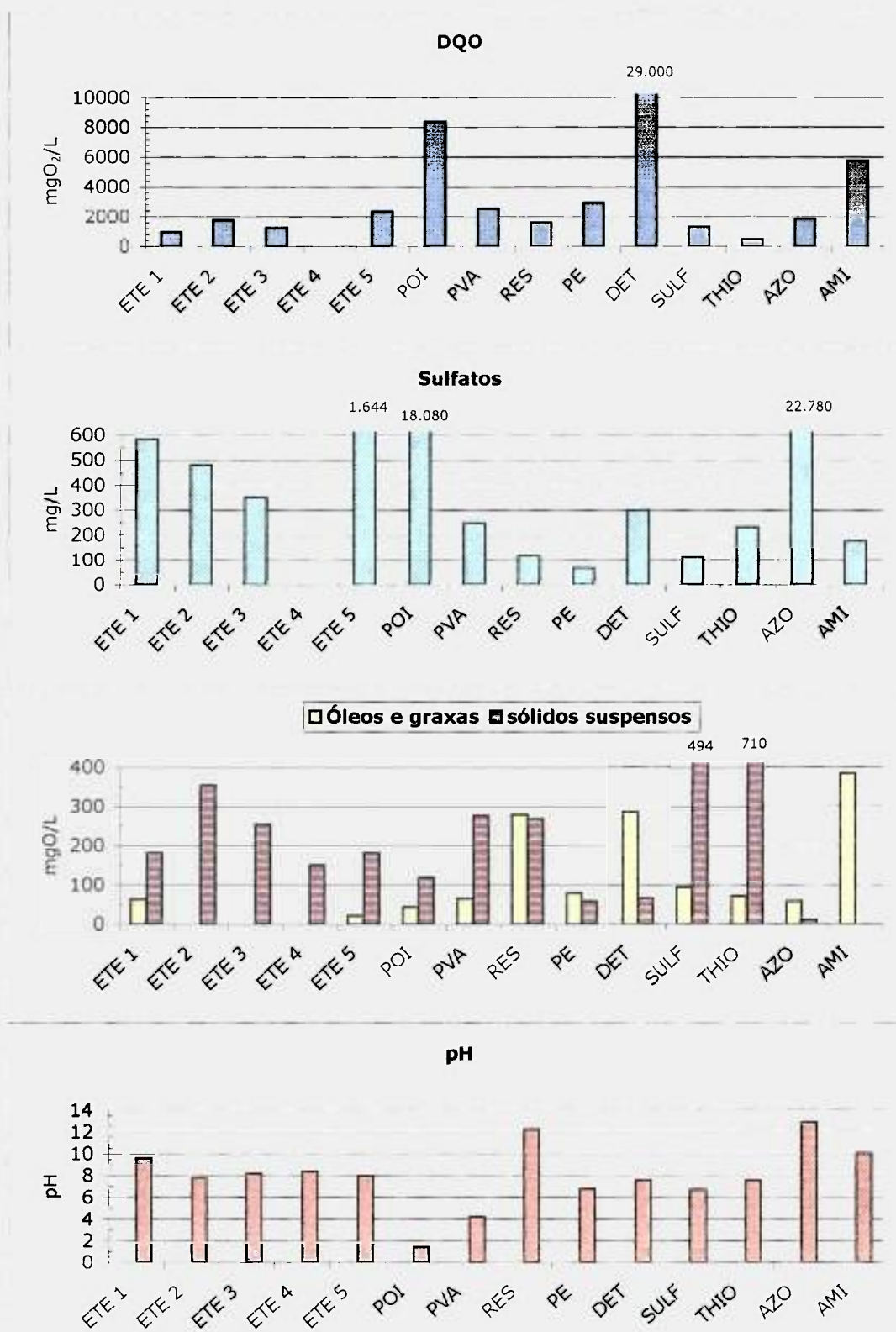


FIGURA 9 Variação nos parâmetros físico-químicos nas amostras das diferentes unidades da indústria

Após a irradiação dos efluentes, os parâmetros físico-químicos foram determinados e os resultados estão no Apêndice 1, onde são apresentadas as concentrações de DQO, óleos e graxas, sulfatos, sólidos suspensos e pH, respectivamente, das diferentes amostragens nas doses aplicadas.

A DQO que é um parâmetro de grande importância na avaliação de um processo de tratamento de efluentes industriais, só apresentou redução significativa no caso da ETE1 com valores de 42% sem ar e de 34% com ar durante a irradiação para uma dose de 20 kGy. Nas amostras ETE2 e ETE3 a eficiência foi menor (Figura 10), provavelmente em virtude da alta concentração de sólidos suspensos presentes nestas amostras, o que dificultou tanto o processo de irradiação como o de análise, na ETE5 houve uma redução de 28% com uma dose de 50 kGy. No caso das unidades separadas, merecem destaque a AZO que apresentou uma redução de 28%, a SULF com redução de 50% com dose de 30 kGy, a POI com redução de 16% com uma dose de 30 kGy. Nas demais não houve nenhuma alteração significativa nos valores da DQO.

Os valores de pH sofreram uma leve redução com a irradiação na maior parte das amostras, mas as reduções mais significativas ocorreram nas amostragens das unidades PVA e THIO.

Não houve alterações significativas nos valores dos demais parâmetros físico-químicos analisados (óleos e graxas, sulfatos e sólidos suspensos) após a irradiação com feixe de elétrons, mas estes parâmetros são importantes na caracterização dos efluentes e no entendimento de sua complexidade, para que se possa avaliar se, mesmo com essas características, a irradiação será eficiente na degradação dos compostos orgânicos tóxicos.

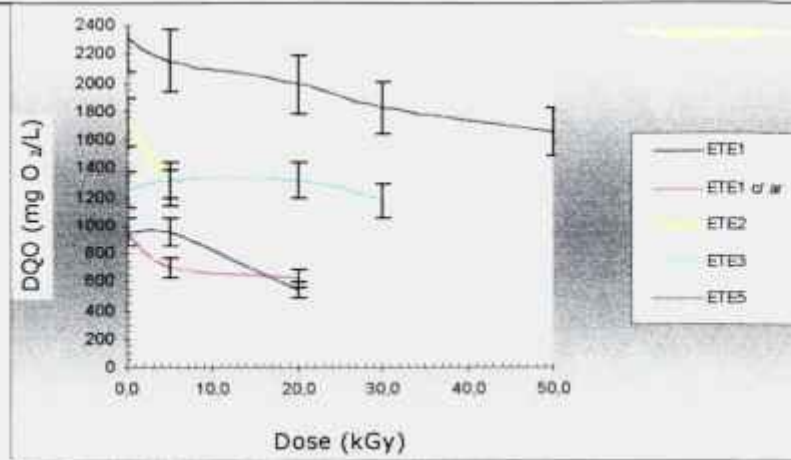


FIGURA 10 Variação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) com a dose de radiação aplicada nas amostragens da ETE da indústria

3.1.2 Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos presentes nas diferentes amostragens e as concentrações encontradas são apresentados no Apêndice 2 e no gráfico da Figura 11. As amostras da ETE contêm uma mistura dos compostos das várias unidades e em concentrações maiores.

Os compostos orgânicos encontrados em concentrações maiores em mais de uma unidade são dicloroetano, metil isobutil cetona, tolueno, xileno e fenol. As unidades que merecem destaque em termos de presença marcante de compostos orgânicos são a POI com dicloroetano, a AZO com concentrações elevadas de dicloroetano, metil isobutil cetona, tolueno, xileno e fenol, a RES com concentração elevada de tolueno. Nas amostras coletadas na ETE, os compostos com concentrações maiores foram o TCE, tetracloreto de carbono, diclorometano, dicloroetano, benzeno, tolueno, xileno e fenol na ETE1, dicloroetano na ETE2, dicloroetano, tolueno, xileno, MIC e fenol na ETE4, dicloroetano, tolueno, xileno, MIC e fenol na ETE5.

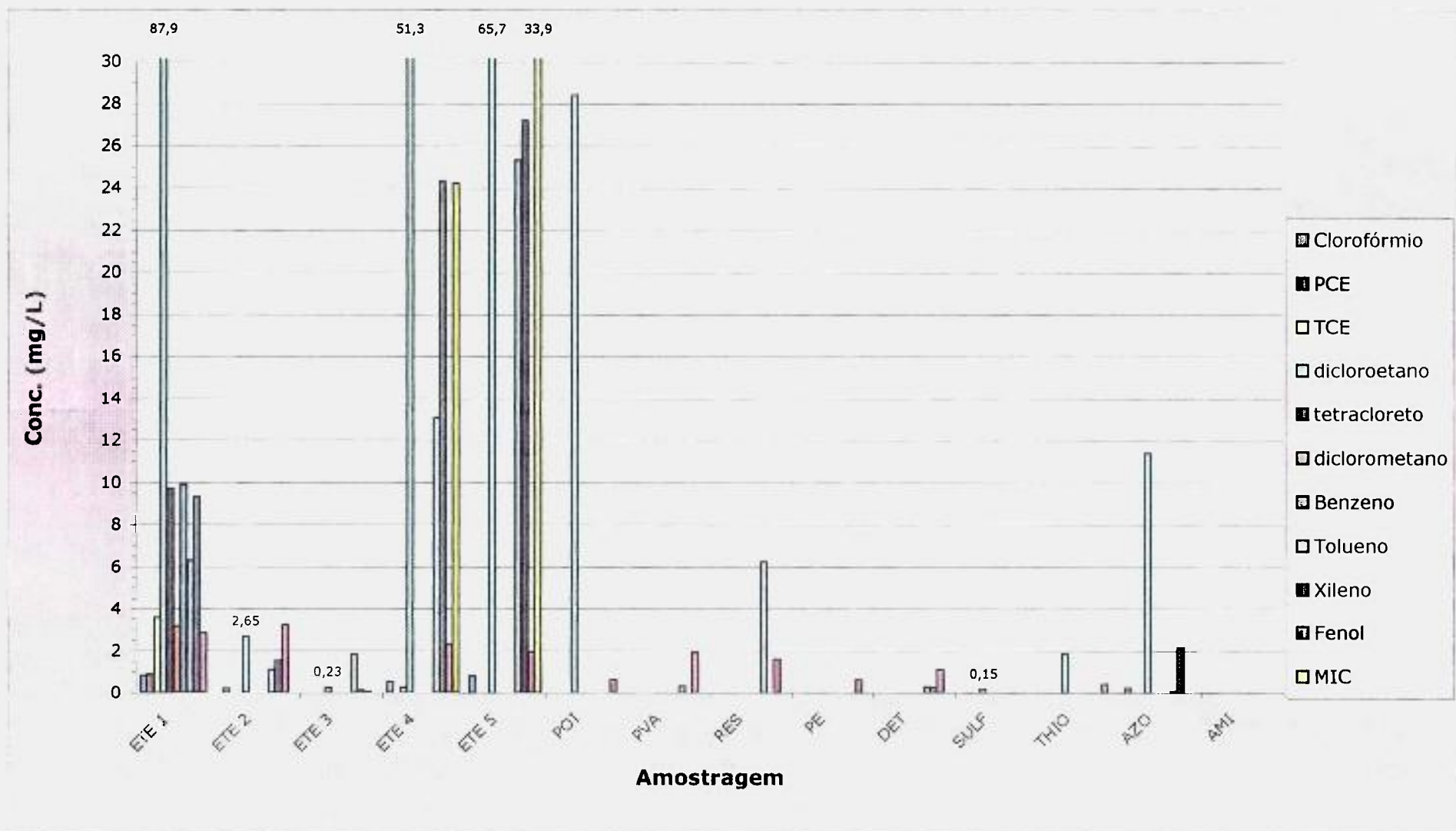


FIGURA 11 Principais compostos orgânicos presentes nas diferentes amostragens de efluentes coletadas diretamente na indústria

Após a irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses, as análises químicas dos compostos orgânicos foram realizadas novamente e os resultados são apresentados no Apêndice 2.

A degradação dos compostos orgânicos presentes nas amostras coletadas na ETE (ETE1), foi significativa em todos os compostos analisados. Esta redução na concentração pode ser visualizada pelos gráficos da Figura 12, que apresentam a fração remanescente em relação à dose de irradiação aplicada para clorofórmio, tolueno, xileno, dicloroetano e benzeno, com e sem o borbulhamento de ar, durante a irradiação. Quando o ar foi borbulhado durante a irradiação a eficiência de degradação foi menor.

A eficiência de degradação dos compostos orgânicos presentes nas amostras ETE2 e ETE3 foi menor do que a ETE1 em relação à dose de radiação aplicada, como pode ser observado pelos gráficos da fração remanescente em função da dose de radiação aplicada para o clorofórmio, dicloroetano, tolueno, xileno e fenol apresentados na Figura 13. Este fato pode ser atribuído à presença elevada de sólidos suspensos naquelas amostras.

Os compostos orgânicos presentes nas amostras coletadas diretamente da unidade de fabricação e as suas concentrações após irradiação em feixe de elétrons são mostrados no Apêndice 2. Estas amostras eram de natureza diversa com grande variação em suas características físico-químicas, dificultando a etapa de irradiação e análise, mas, mesmo assim, ocorreu degradação dos compostos orgânicos com a irradiação.

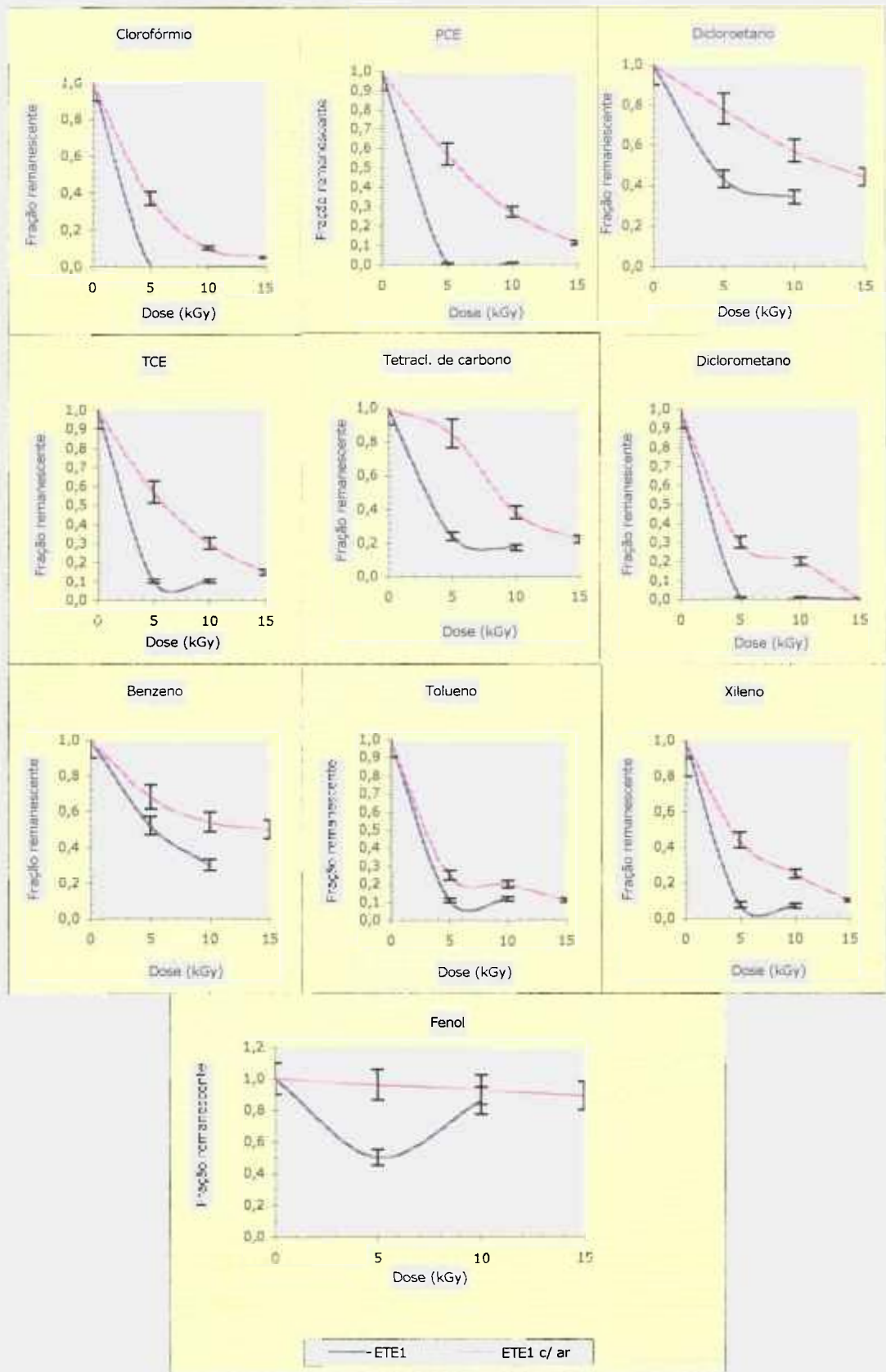


FIGURA 12 - Fração remanescente dos compostos orgânicos presentes nos efluentes coletados na ETE da indústria após irradiação com feixe de elétrons com e sem borbulhamento de ar

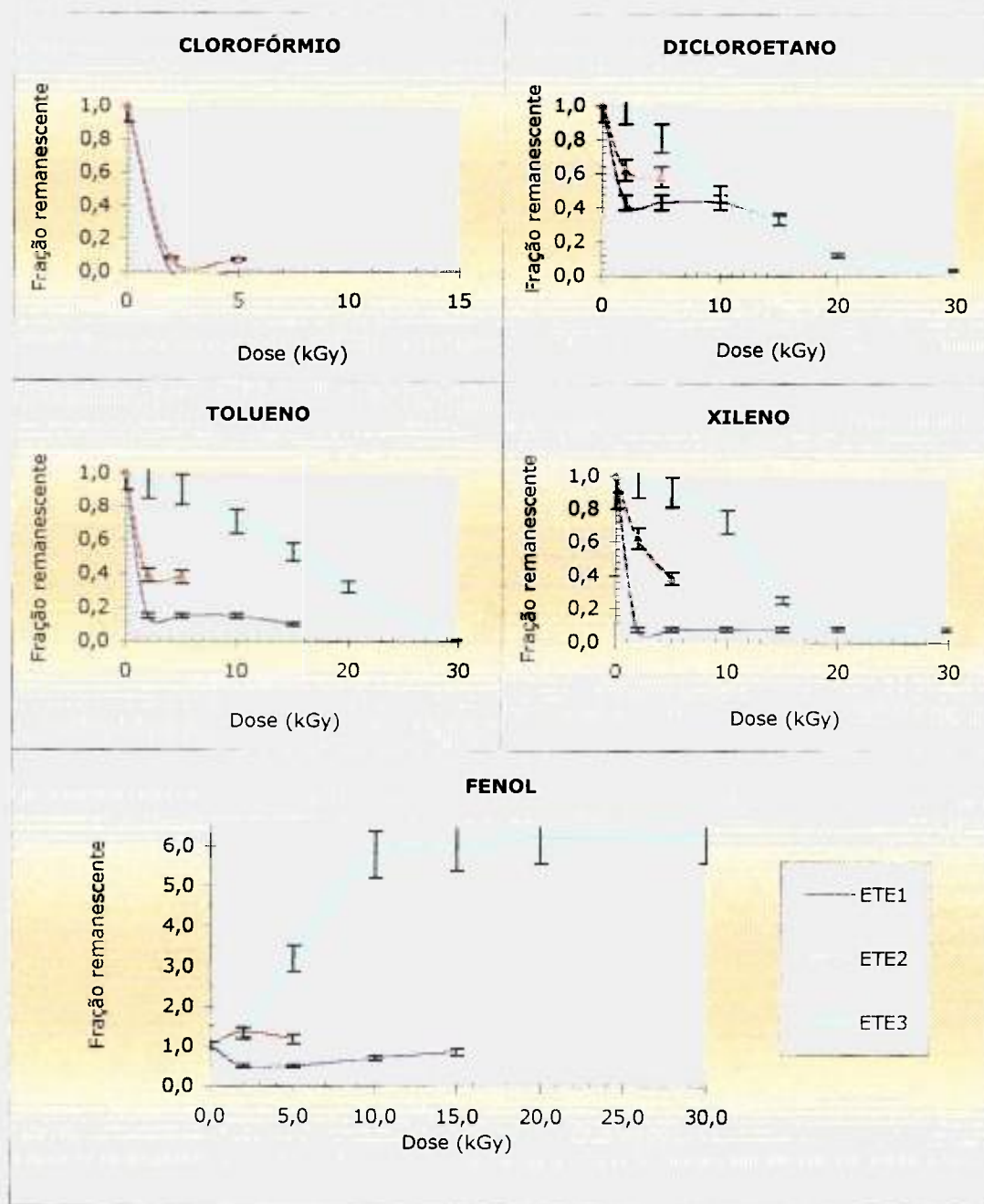


FIGURA 13 - Fração remanescente de compostos orgânicos presentes em efluentes coletados diretamente na ETE da indústria após irradiação com feixe de elétrons em diferentes campanhas

As frações remanescentes e a concentração nas diferentes unidades com a dose de radiação aplicada dos principais compostos orgânicos presentes na maioria das unidades, que são o dicloroetano, o tolueno, o xileno e o fenol são apresentados nas Figuras 14a, 14b, 14c, e 14d, respectivamente. Pode-se verificar que, nos casos de efluentes industriais reais apresentados, a eficiência de degradação não está diretamente relacionada à concentração inicial dos compostos orgânicos. Embora as amostras da ETE tenham apresentado as concentrações mais elevadas de compostos orgânicos, a eficiência de degradação foi maior.

Outros componentes presentes nas amostras podem interferir na eficiência de remoção como os sólidos suspensos, a matéria orgânica dissolvida, alguns álcalis como (carbonato e bicarbonato) que sequestram o radical OH, o pH, etc.

Trabalhos da literatura^{32,39} citam que os pHs na faixa de 3 a 9 não afetam a eficiência de remoção dos compostos orgânicos, mas amostras mais alcalinas podem alterar a degradação de compostos que reagem primariamente com radical OH[•] (TCE, tolueno, xileno, fenol) e compostos que reagem primariamente com o radical e⁻_{aq} (clorofórmio). As unidades que estão fora desta faixa de pH são AZO (12,80), POI (1,40), RES (12,20) e AMI (10,00).

Comparando-se a porcentagem de remoção apresentada nas Tabelas de 13 a 16 e os gráficos de fração remanescente em função da dose de radiação aplicada, apresentados nas Figuras 15a e 15b, pode-se verificar que as menores remoções de dicloroetano foram da POI (pH=1,40) e da AZO (pH=12,80), a RES (pH=12,20) apresentou a mais baixa remoção de tolueno e a DET, embora com pH neutro (pH=7,67), apresentou a mais baixa remoção de tolueno e xileno, o que pode ter ocorrido em virtude da presença de compostos orgânicos complexos, mostrada pelo valor elevado de DQO (29.000).

A ETE5 que apresentou a concentração mais alta de tolueno, também foi a que apresentou o maior aumento da concentração de fenol.

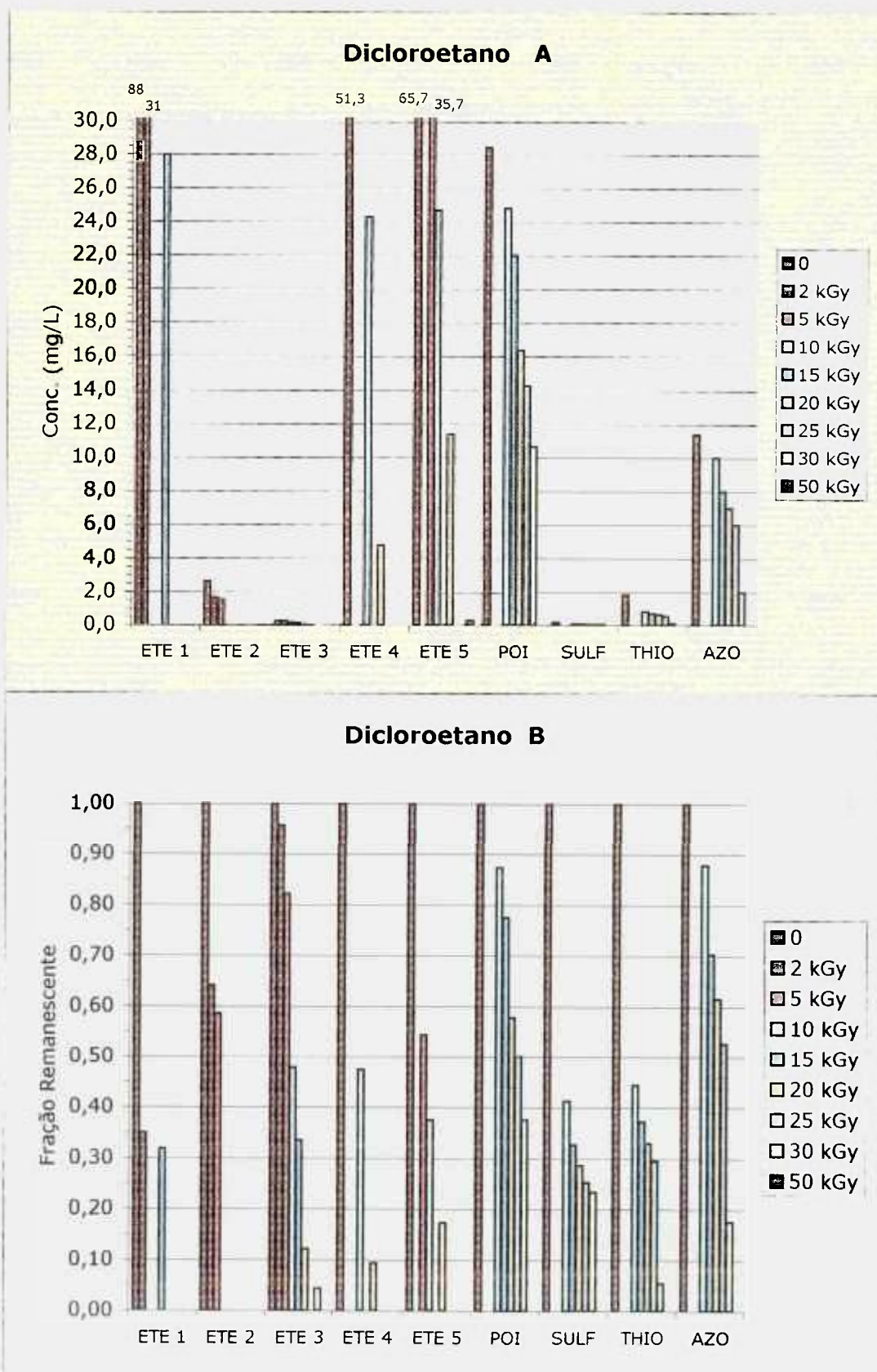


FIGURA 14a Concentração de dicloroetano (A) e fração remanescente (B) nas diferentes amostragens da indústria antes e após irradiação com feixe de elétrons

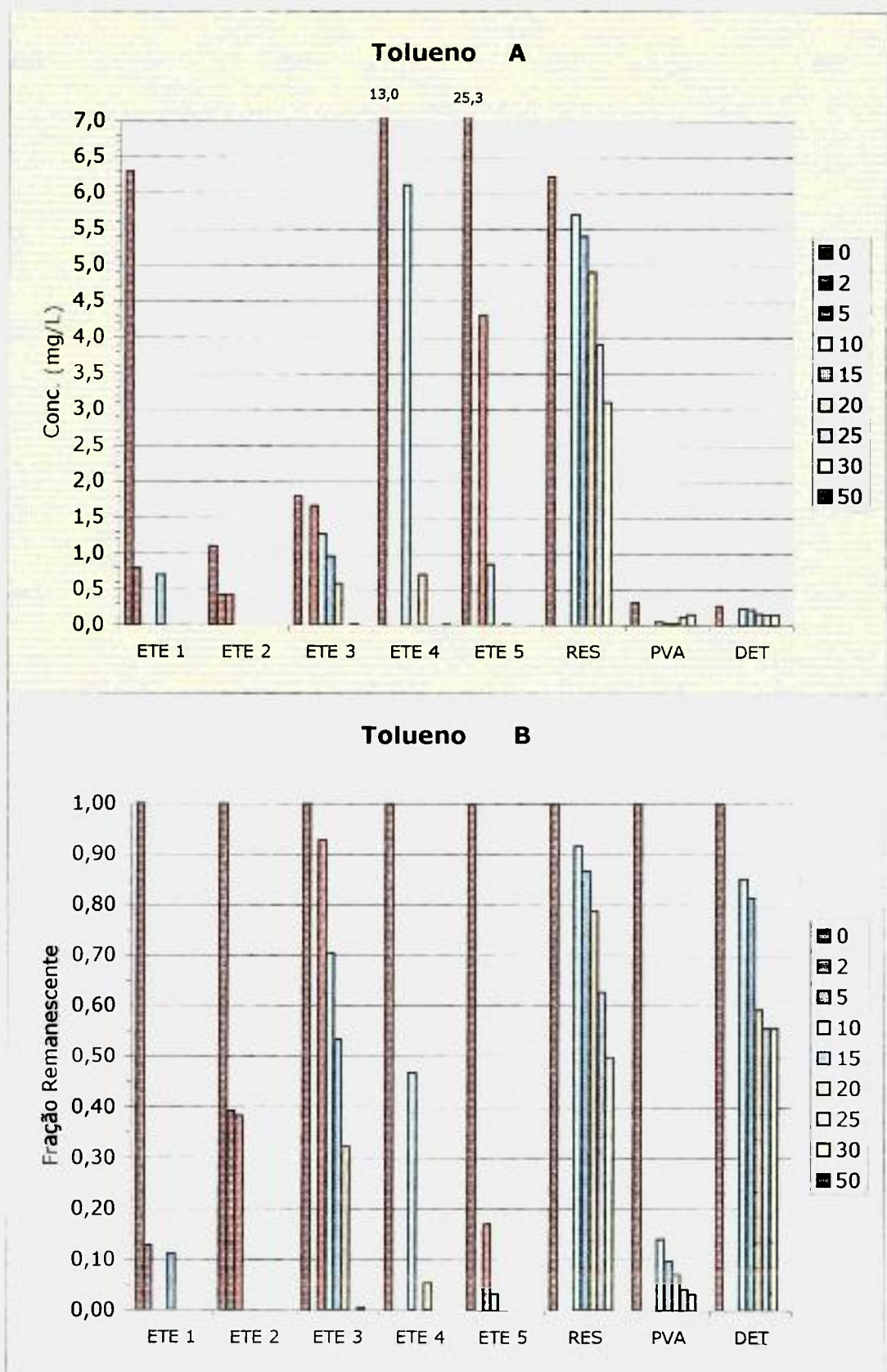


FIGURA 14b Concentração de tolueno (A) e fração remanescente (B) nas diferentes amostragens da indústria antes e após irradiação com feixe de elétrons

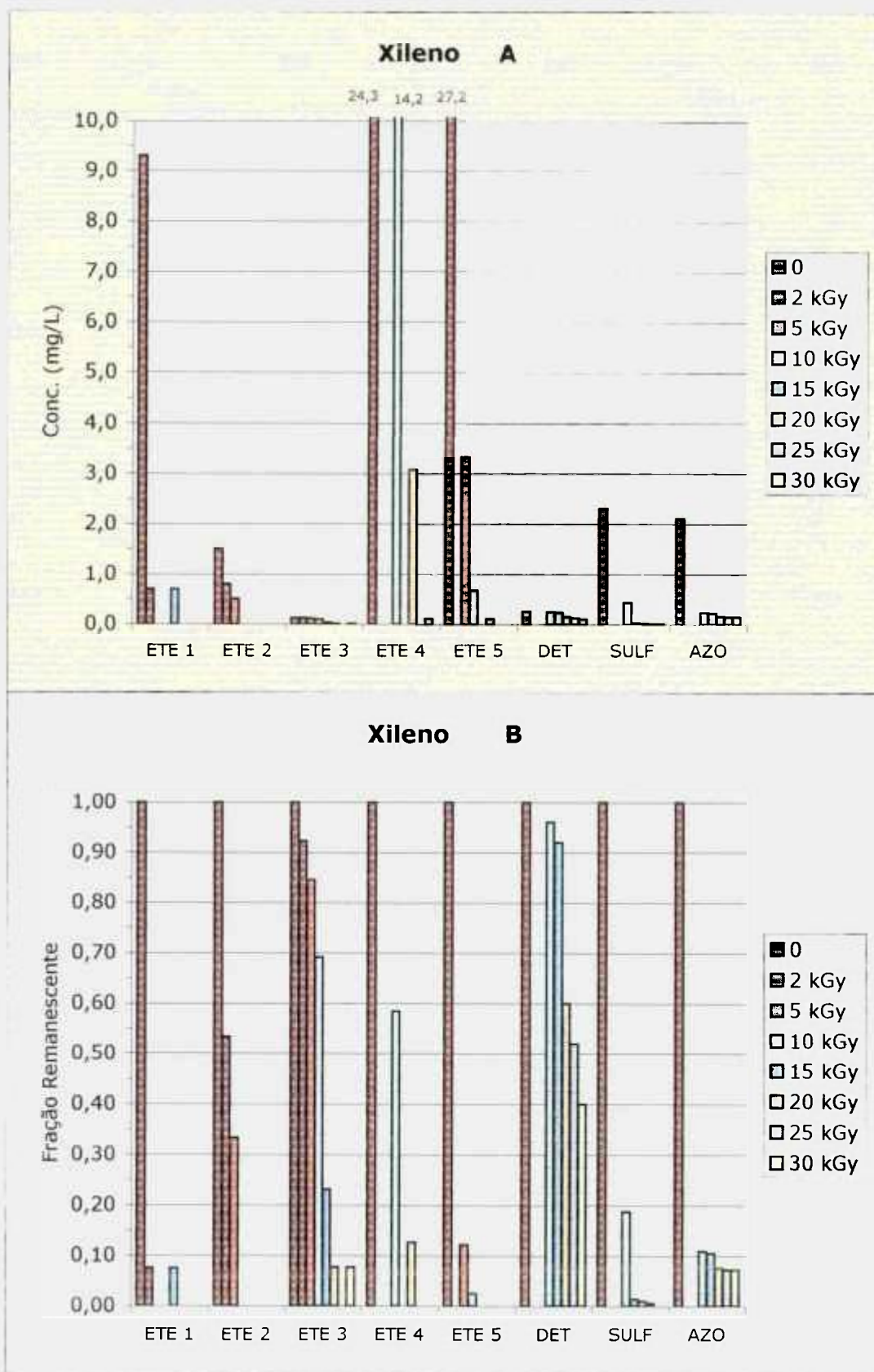


FIGURA 14c Concentração de xileno (A) e fração remanescente (B) nas diferentes amostragens da indústria antes e após irradiação com feixe de elétrons

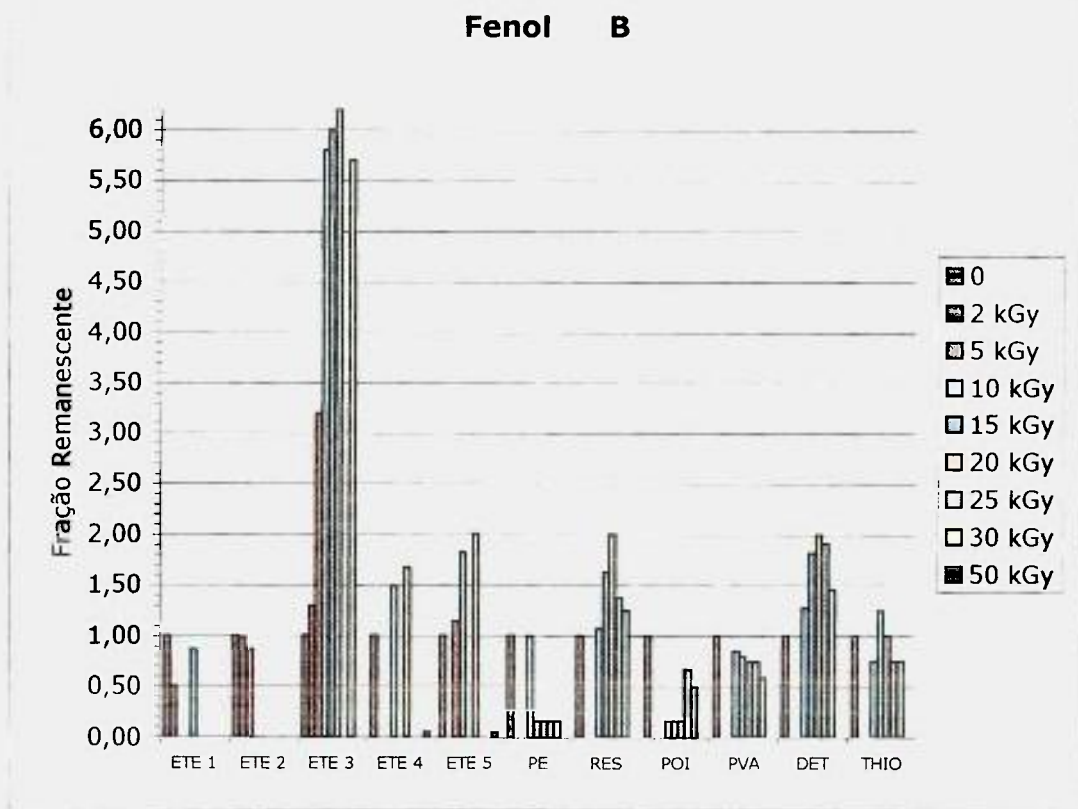
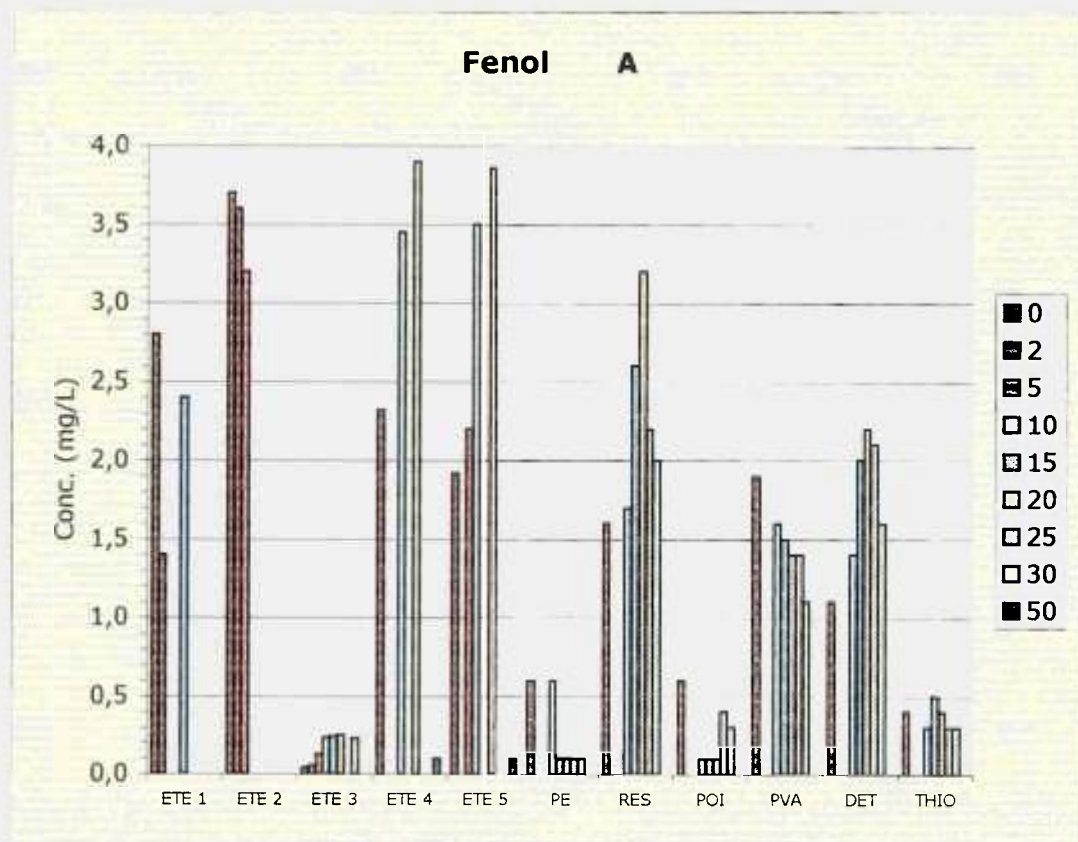


FIGURA 14d Concentração de fenol (A) e fração remanescente (B) nas diferentes amostragens da indústria antes e após irradiação com feixe de elétrons

Tabela 13 - Remoção (%) do **dicloroetano** presente nos efluentes das diferentes unidades da indústria após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	ETE1	ETE2	ETE3	ETE4	ETE5	AZO	POI	SULF	THIO
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	65,00	35,85	5,17						
5		41,51	18,53		45,63				
10			52,59	52,59	62,45	12,13	12,68	58,11	55,57
15	68,18		66,81			29,70	22,54	66,89	62,81
20			87,93	90,65	82,69	38,49	42,25	70,95	66,97
25						47,28	49,89	74,32	70,49
30			95,69			82,43	62,46	76,35	94,59
50				99,98	99,50				

Tabela 14 - Remoção (%) do **tolueno** presente nos efluentes das diferentes unidades da indústria após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	ETE1	ETE2	ETE3	ETE4	ETE5	RES	DET
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	87,30	60,91					
5		61,82	7,22		83,01		
10			29,44	53,29	96,64	8,36	14,81
15	88,89		46,67			13,18	18,52
20			67,78	94,57	99,96	21,22	40,74
25			99,44			37,30	44,44
30			99,44			50,16	44,44
50				99,92	100		

Tabela 15 - Remoção (%) do **xileno** presente nos efluentes das diferentes unidades da indústria após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	ETE1	ETE2	ETE3	ETE4	ETE5	DET	SULF	AZO
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	92,47	46,67	7,69					
5		66,67	15,38		87,80			
10			30,77	41,51	97,50	4,00	81,30	89,05
15	94,62		76,92			8,00	98,70	89,52
20			99,23	87,38	99,63	40,00	99,04	92,38
25						48,00	99,43	92,86
30			99,23			60,00	99,57	92,86
50				99,59	100,00			

Tabela 16 - Remoção (%) do **fenol** presente nos efluentes das diferentes unidades da indústria após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	ETE1	ETE2	ETE3	ETE4	ETE5	NBS	DOI	PVA	DET	THIO	AZO
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	50,0	-12,5	-30								
5		0,0	-220		-14,6						
10			-480	-48,7	-82,3	-6,2	83,3	15,8	-27,3	25,0	-1,8
15	14,3		-500			-62,5	83,3	26,3	-81,8	-25,0	-28,4
20			-520	-68,1	-101	-100,0	83,9	26,3	-45,4	25,0	-43,7
25						-37,5	33,3	42,1	-100,0	25,0	-30,9
30			-470			-25,0	50,0	21,0	-90,9	25,0	-14,6
50				95,7	94,8						

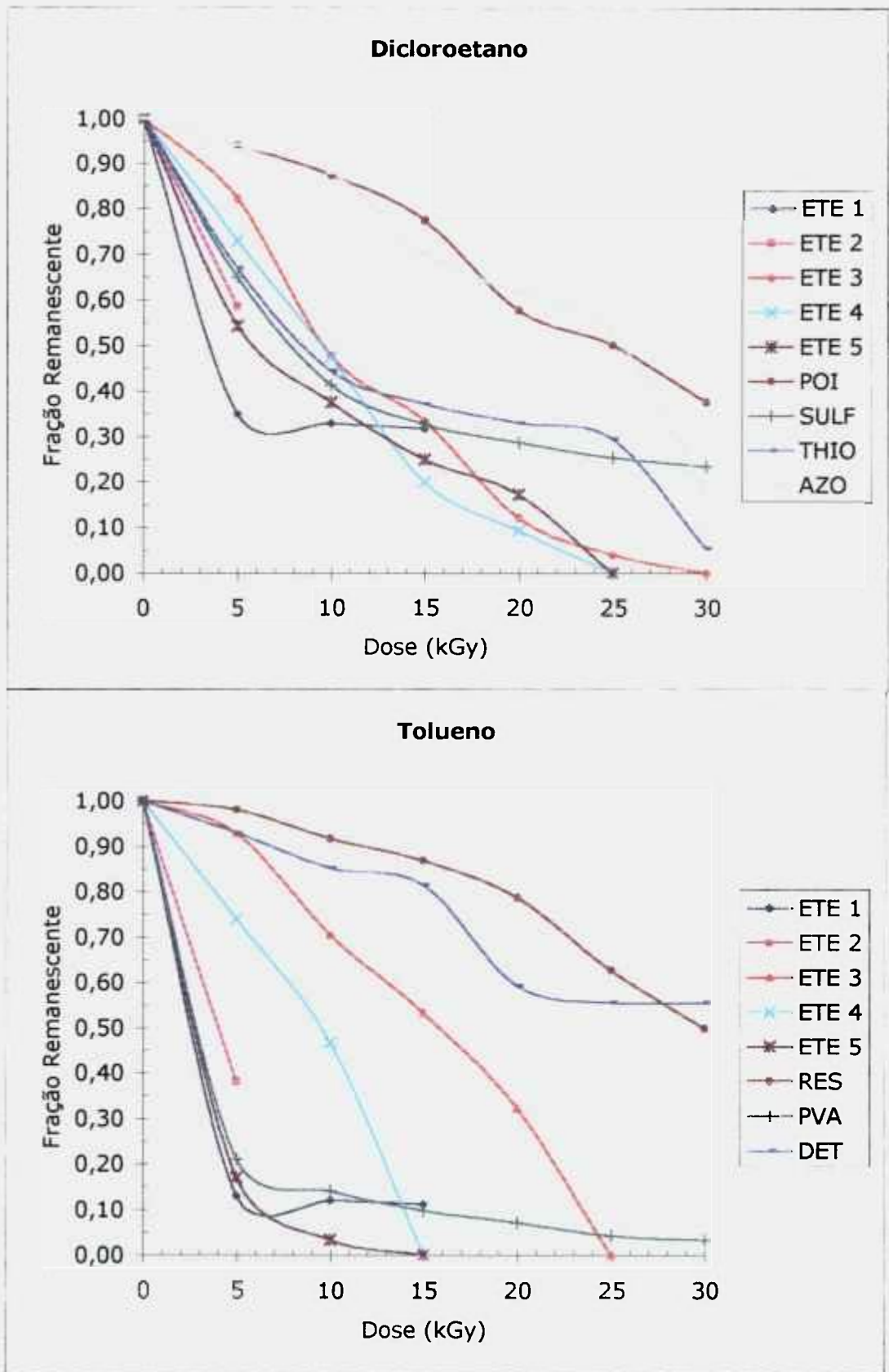


FIGURA 15a - Fração remanescente de dicloroetano e tolueno nas amostragens da indústria após irradiação com feixe de elétrons

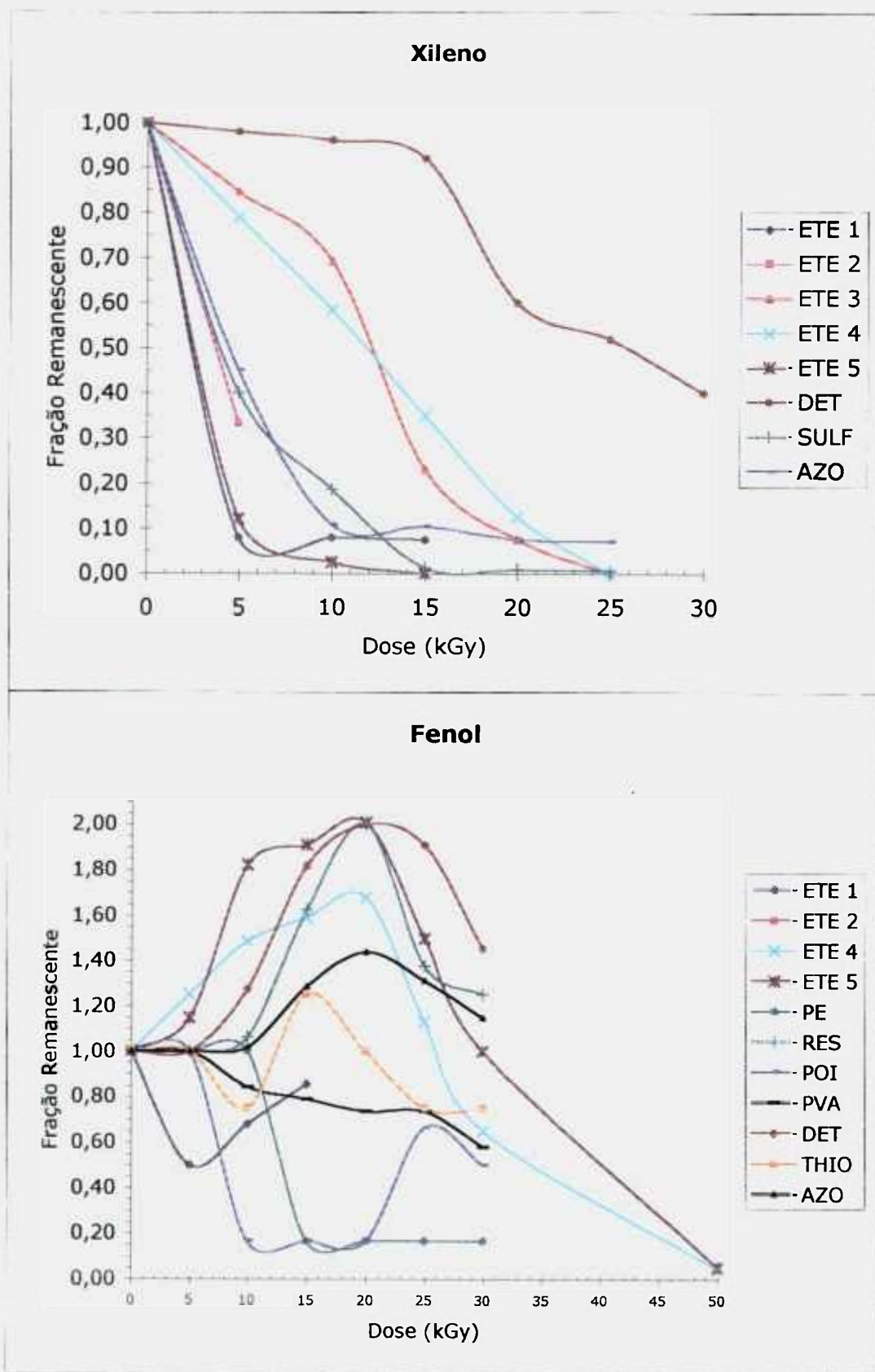


FIGURA 15b - Fração remanescente de xileno e fenol nas amostragens da indústria após irradiação com feixe de elétrons

3.1.3 Formação de subprodutos

Pela análise de espectrometria de massa foi possível verificar, além da presença de outros compostos orgânicos que não foram quantificados, a formação de subprodutos após a irradiação. Além dos compostos analisados e quantificados, foi verificada a presença de outros compostos orgânicos, cujas concentrações mais altas foram encontradas nas unidades DET, AMI e THIO. Por esta análise não foi verificada a presença de nenhum outro composto orgânico novo, que não estivesse presente na amostra não irradiada.

3.1.4 Descoloração

As amostras da indústria que apresentaram coloração mais evidente foram as da ETE1, ETE4 e ETE5 e todas apresentaram descoloração significativa após a irradiação com feixe de elétrons. A descoloração da amostra da ETE1 pode ser verificada pela análise espectrofotométrica em comprimento de onda de 300 nm a 700 nm, apresentada na Figura 16, na qual houve um clareamento significativo, quando uma dose de 20 kGy foi aplicada, como pode ser visualizado pela foto das amostras bruta e irradiada, apresentadas na Figura 17.

Nas amostras coletadas diretamente da unidade industrial, a única que apresentou coloração forte foi a AZO, mas com um corante insolúvel em água que não foi removido com a irradiação.

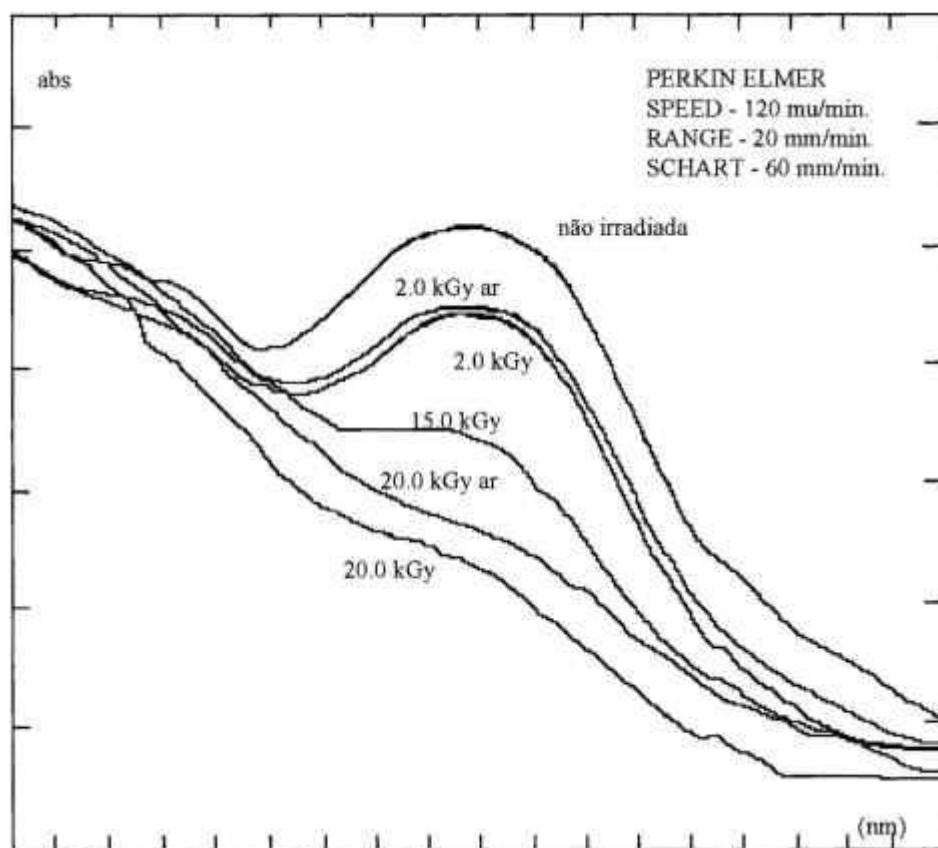


FIGURA 16 – Espectros de absorvância na região de comprimento de onda de 300 nm a 700 nm da amostra ETE1 antes e após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

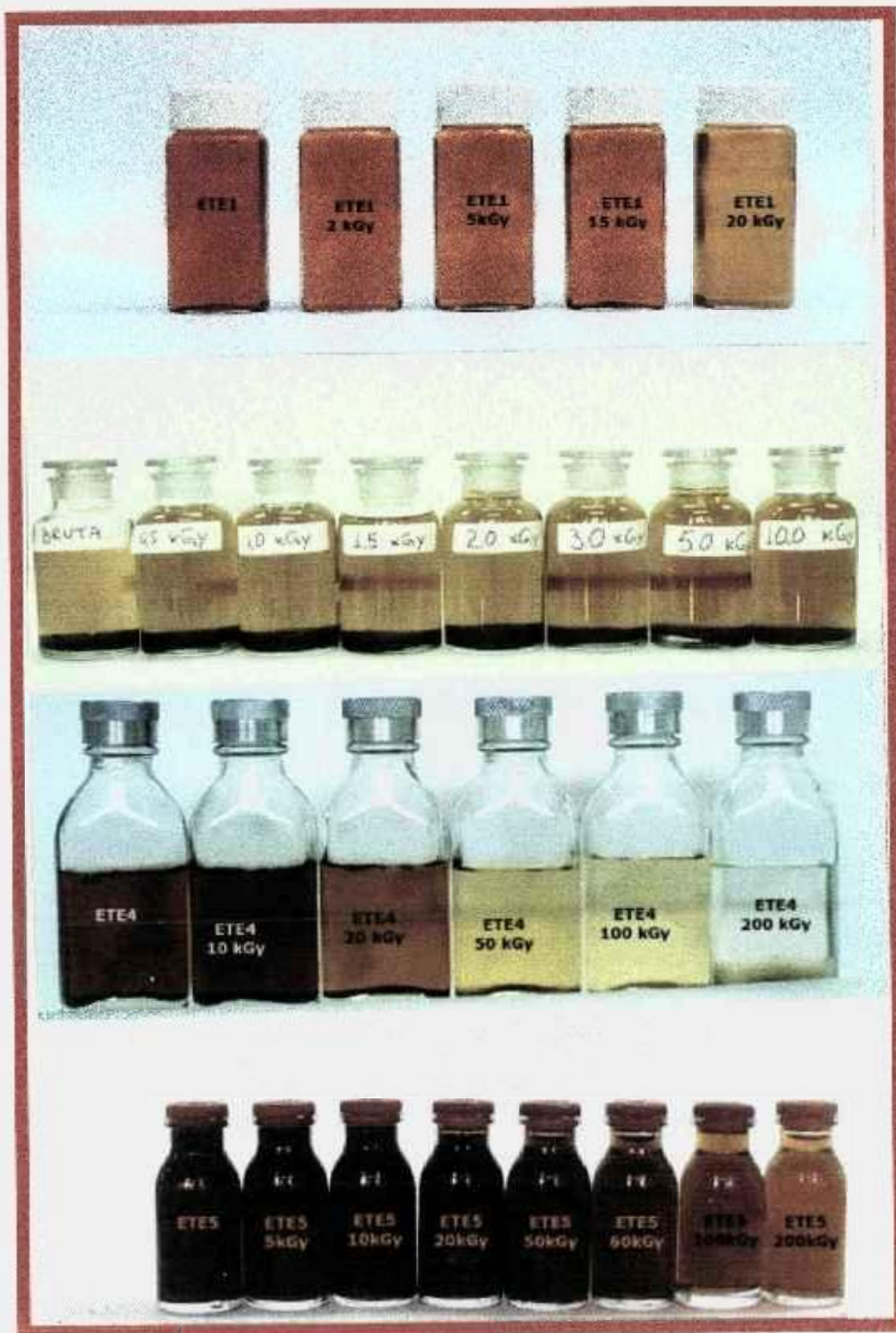


FIGURA 17 – Fotos dos efluentes da ETE da indústria antes e após irradiação com feixe de elétrons

3.2 Avaliação da melhoria global em amostras coletadas de efluentes proveniente da estação de tratamento de esgotos - ETE - Suzano

Na avaliação da melhoria global dos efluentes coletados na ETE – Suzano, foram considerados os parâmetros físico-químicos como DQO, DBO, Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e pH. Para avaliação dos compostos orgânicos, foram considerados o Carbono Orgânico Total (COT), os compostos orgânicos propriamente ditos, os subprodutos formados após a irradiação e a descoloração.

3.2.1 Parâmetros físico-químicos

No Apêndice 3 apresentam-se as Tabelas com os resultados dos parâmetros convencionais (DQO, DBO, sólidos e pH) das amostragens do Efluente da UNA (UNA), Efluente da Grade Grossa (GG), Efluente da Grade Média (GM), Efluente do Decantador Primário (DP) e Efluente Final (EF), antes e após a irradiação com feixe de elétrons.

DQO e DBO

A Figura 19 apresenta os valores 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. Os valores médios e os desvios padrões estão na Tabela 17.

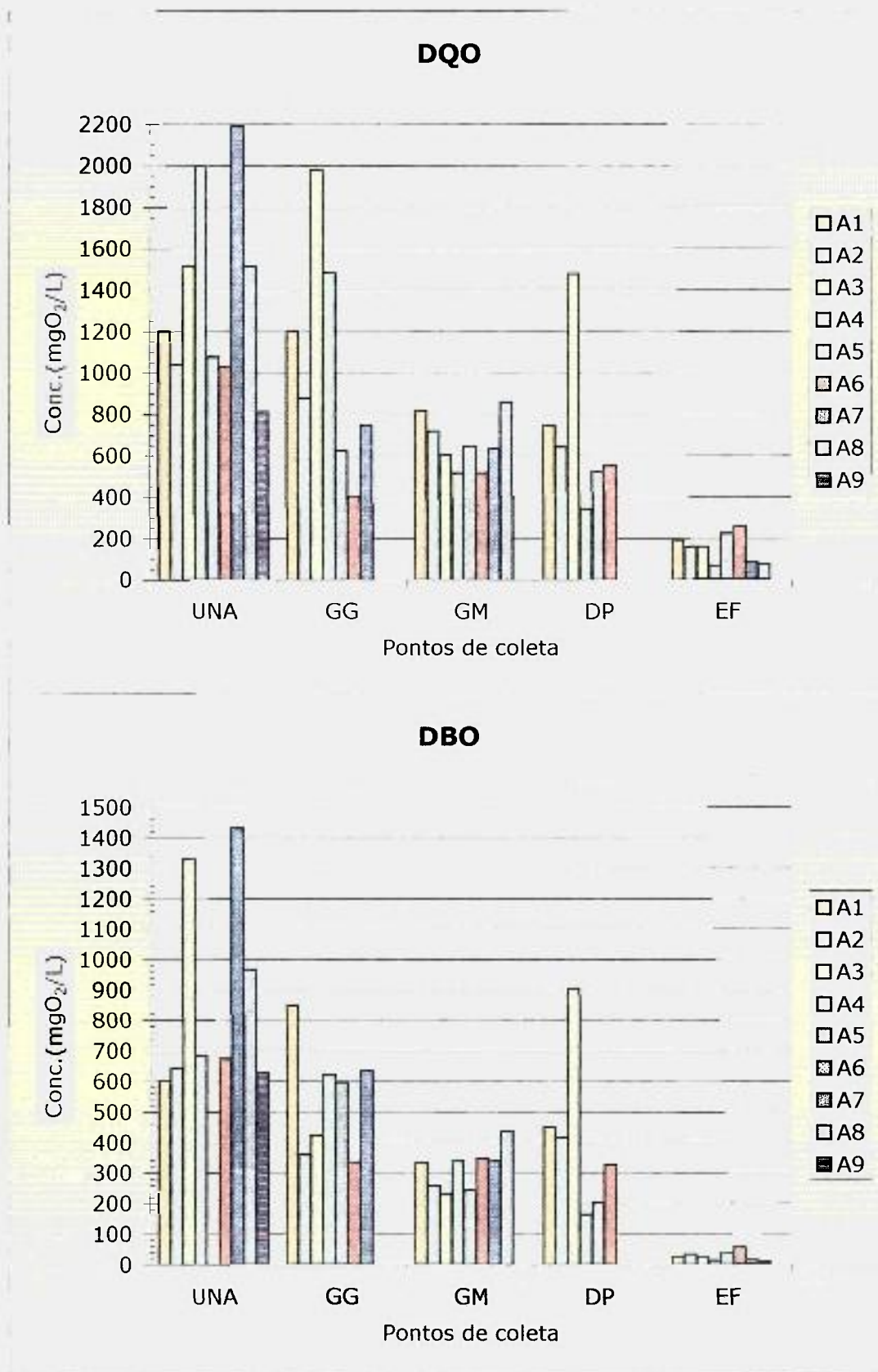


FIGURA 18 - Concentrações da DQO e da DBO das diferentes amostragens dos pontos de coleta ETE-Suzano

Tabela 17 – Resultados médios e desvios da DQO e DBO nos diferentes pontos de coleta da ETE-Suzano

Ponto de coleta	DQO	DBO
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

No Apêndice 3 são apresentadas as tabelas com os resultados das análises de DQO e DBO dos efluentes dos diferentes pontos de coleta da ETE-Suzano, após a irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas.

Observou-se uma redução nos valores de DQO nas seguintes amostragens: UNA2 (20%) com uma dose de 2kGy, UNA4 (20%) com uma dose de 10kGy, UNA6 (62%) com 50kGy e UNA8(19%) com 200kGy e UNA9 (16%) com uma dose de 100 kGy; não havendo variação nas amostragens UNA1 e UNA5 e as amostragens UNA3 e UNA7 apresentaram um aumento nos valores deste parâmetro.

Observou-se redução nos valores de DQO de todas as amostragens da Grade Grossa após a irradiação, sendo a maior de 30% (A4) com uma dose de 10 kGy e a menor de 13% (A1). Todas as amostragens apresentaram uma redução significativa da DBO, em torno de 30% a 60%, nas doses de irradiação estudadas.

O efluente da Grade Média apresentou redução nos valores de DQO com uma dose de 10 kGy nas amostragens 1 (26%), 2 (11%), 5 (8%), 7 (6%) e 8 (10%), sendo que na quarta e sexta amostragens houve aumento nos valores de DQO. Os valores de DBO apresentaram redução com a irradiação na

primeira, sexta e oitava amostragens, para doses de 10 kGy e nas outras os valores aumentaram.

Os valores de DQO da amostragem 3 do Decantador Primário apresentaram redução significativa de 44% para dose de 5 kGy e 58% para dose de 10 kGy, nas outras amostragens não se observou uma variação significativa nos valores. Os valores de DBO apresentaram, com uma dose de 5 kGy, reduções de 31%, 30%, 70%, 13%, 13% e 13% para as amostragens de 1 a 6, respectivamente.

No Efluente Final não houve alteração nos valores de DQO em nenhuma das amostragens e a DBO somente não aumentou na quinta amostragem, para todas as doses de irradiação estudadas.

As análises de DBO são muito susceptíveis a erros, em virtude da grande variabilidade de fatores que interferem nos resultados, um deles é a adição de sementes, que é necessário nas amostras irradiadas e não o é nas amostras sem irradiação.

Geralmente os compostos orgânicos presentes em efluentes industriais exibem DQO alta e DBO baixa, ou seja, possuem biodegradabilidade baixa. Após a irradiação, como as moléculas de compostos orgânicos são destruídas, formando matéria orgânica intermediária mais biodegradável, espera-se que as trocas de valores de DQO e DBO causem uma alteração na razão DQO/DBO para valores menores, mas nos casos estudados este comportamento não foi observado. Todas as amostragens dos pontos de coleta apresentaram uma tendência ao aumento na razão DQO/DBO para todas as doses de irradiação estudadas como pode ser observado nos gráficos apresentados na Figura 20.

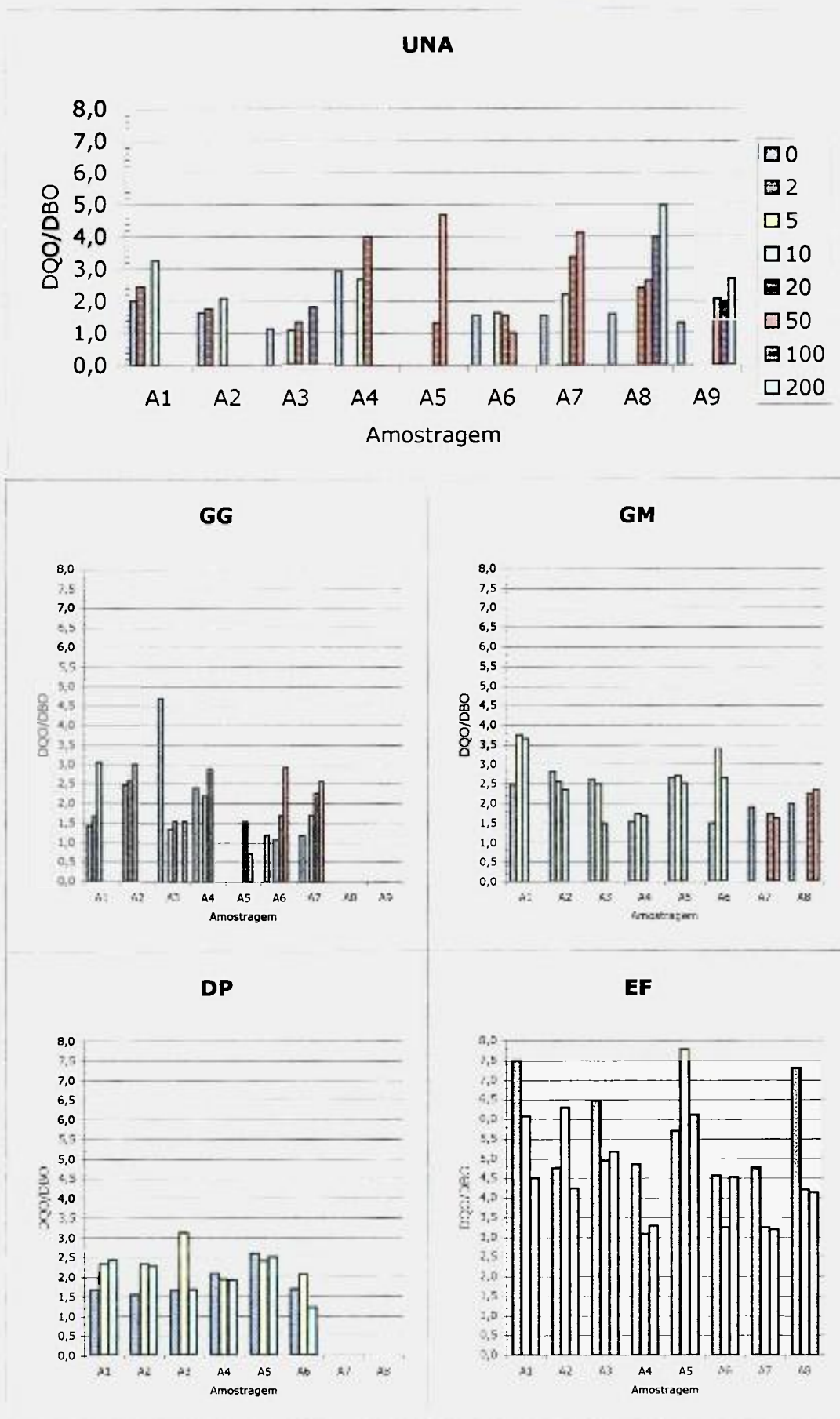


Figura 19 - Variação da relação DQO/DBO com a dose (kGy) de radiação aplicada nas diferentes amostragens de cada ponto de coleta da ETE - Suzano

Sólidos e pH

As concentrações de SST, SSV e pH, por amostragem nos diferentes pontos de coleta, estão no Apêndice 3 e, pelos gráficos da Figura 21 pode-se visualizar as variações encontradas antes da irradiação com feixe de elétrons. No caso de SST, as amostras com concentrações elevadas foram a A7 (UNA), A3 (GG), A1, A3, e A6 (GM) e A3 e A6 (DP). E no caso do SSV os valores mais elevados foram a A7 (UNA), A3(GG) e A1 e A6 (GM)

Os resultados do SST nas diferentes amostragens apresentaram variações elevadas entre os valores, as médias foram: $281,5 \pm 204,5$ mg/L (UNA), $173,0 \pm 103,4$ mg/L (GG), $351,0 \pm 128,2$ mg/L (GM), $195,3 \pm 139,2$ mg/L (DP), $35,6 \pm 28,9$ mg/L (EF). As médias de SSV foram: $179,3 \pm 122,5$ mg/L (UNA), $149,3 \pm 93,4$ mg/L (GG), $275,3 \pm 97,4$ mg/L (GM), $128,3 \pm 73,1$ mg/L (DP), $24,8 \pm 22,3$ mg/L (EF).

As médias das concentrações de SST e SSV das amostras do efluente da Grade Média foram maiores que as demais, porque, como já foi dito anteriormente, nesta etapa ocorre a recepção de esgoto doméstico e, embora haja um aumento de sólidos, estes não representam compostos orgânicos tóxicos, mas sim aumento da carga orgânica.

O valores de pH das diferentes amostragens de cada ponto de coleta da ETE-Suzano são apresentados nas tabelas do Apêndice 3. Os valores de pH não apresentaram variações acentuadas nas amostragens entre si e nem entre os pontos de coleta. As médias foram: $8,2 \pm 0,3$ (UNA), $7,5 \pm 0,2$ (GG), $7,5 \pm 0,5$ (GM), $7,8 \pm 0,5$ (DP) e $7,7 \pm 0,4$ (EF).

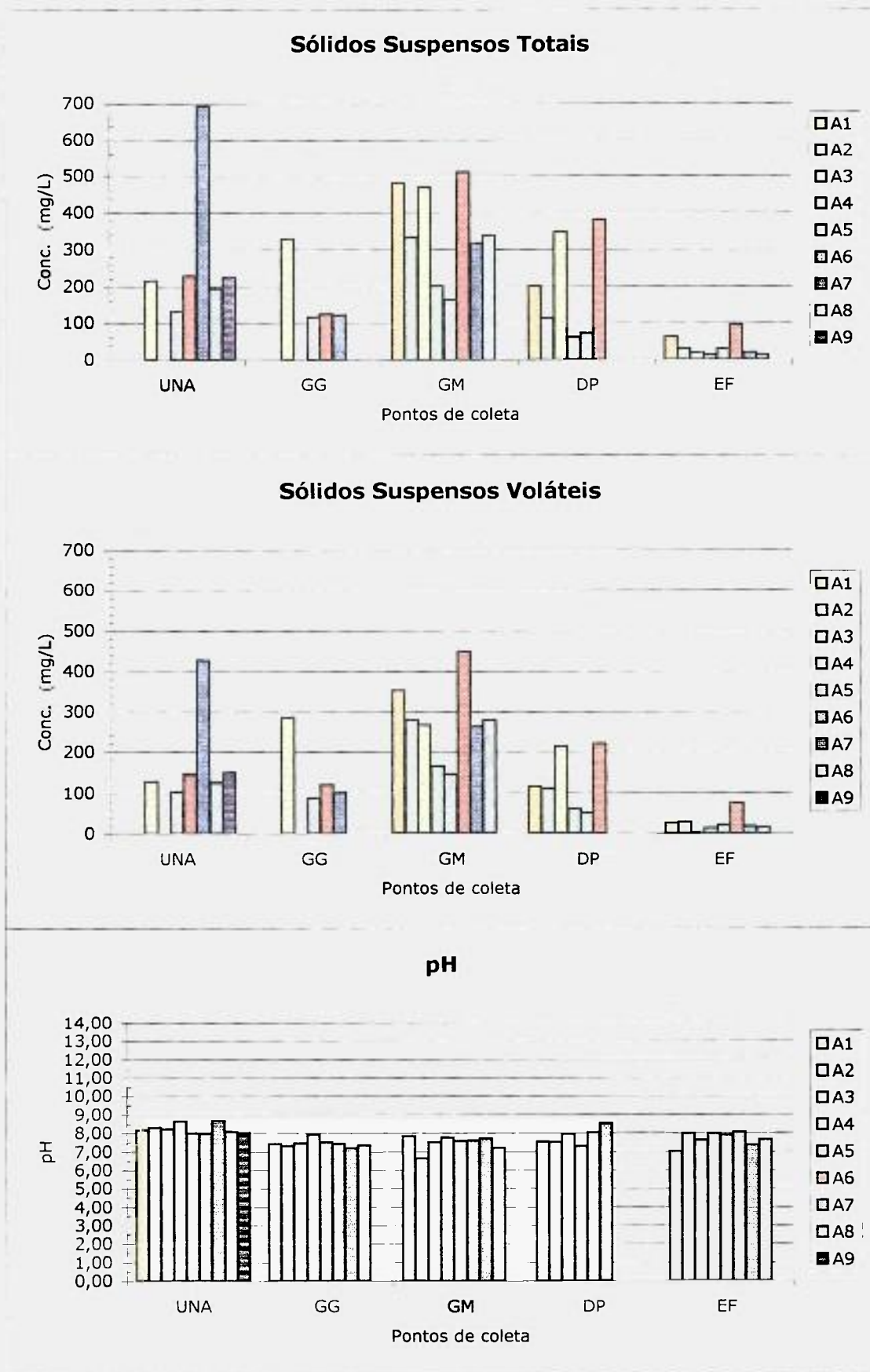


FIGURA 20 - Concentrações de Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Voláteis e pH das diferentes amostragens dos pontos de da ETE - Suzano

3.2.2 Compostos orgânicos

Nesta etapa do trabalho as alterações de compostos orgânicos com a irradiação foram avaliadas pelas análises de Carbono Orgânico Total (COT) e dos compostos orgânicos propriamente ditos.

COT

Os valores das concentrações de Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico (CI) e Carbono Orgânico Total (COT) nas amostragens da UNA, da Grade Grossa, da Grade Média, do Decantador Primário e do Efluente Final antes e após a irradiação com feixe de elétrons, são apresentados no Apêndice 4. Na Figura 22 apresenta-se o gráfico das concentrações de COT nas diferentes amostragens dos diferentes pontos de coletas da ETE-Suzano, antes da irradiação com feixe de elétrons.

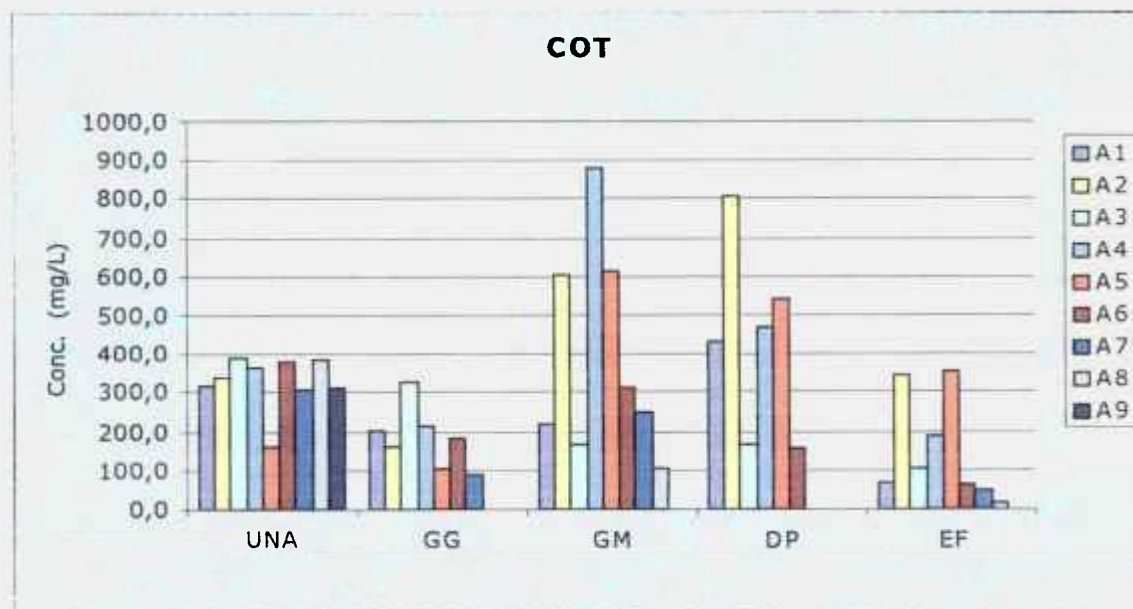


Figura 22 Concentração de COT nas amostragens dos diferentes pontos de coleta da ETE-Suzano

A Figura 22 apresenta os gráficos dos resultados de COT das amostras brutas e irradiadas com diferentes doses, das amostragens da UNA, da GG, da GM, do DP e do EF. Observou-se que não houve trocas significativas nos valores de COT após a irradiação.

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 $393,3 \pm 274,1$ e $429,5 \pm 245,1$, respectivamente, em relação aos pontos UNA e GG, com médias de $328,9 \pm 69,7$ e $183,4 \pm 79,1$, respectivamente.

A variação elevada entre as medidas de COT nas amostras da GM é causada também pelas concentrações altas de sólidos suspensos provenientes do esgoto doméstico, que sedimentam em velocidades diferentes.

Após a irradiação, somente quando doses de radiação elevadas (100 kGy e 200 kGy) foram aplicadas, é que houve uma diminuição significativa nos valores de COT, como pode ser observado nas amostragens 3 (47%), 8 (57%) e 9 (77%) da UNA e 3 (50%) da Grade Grossa.

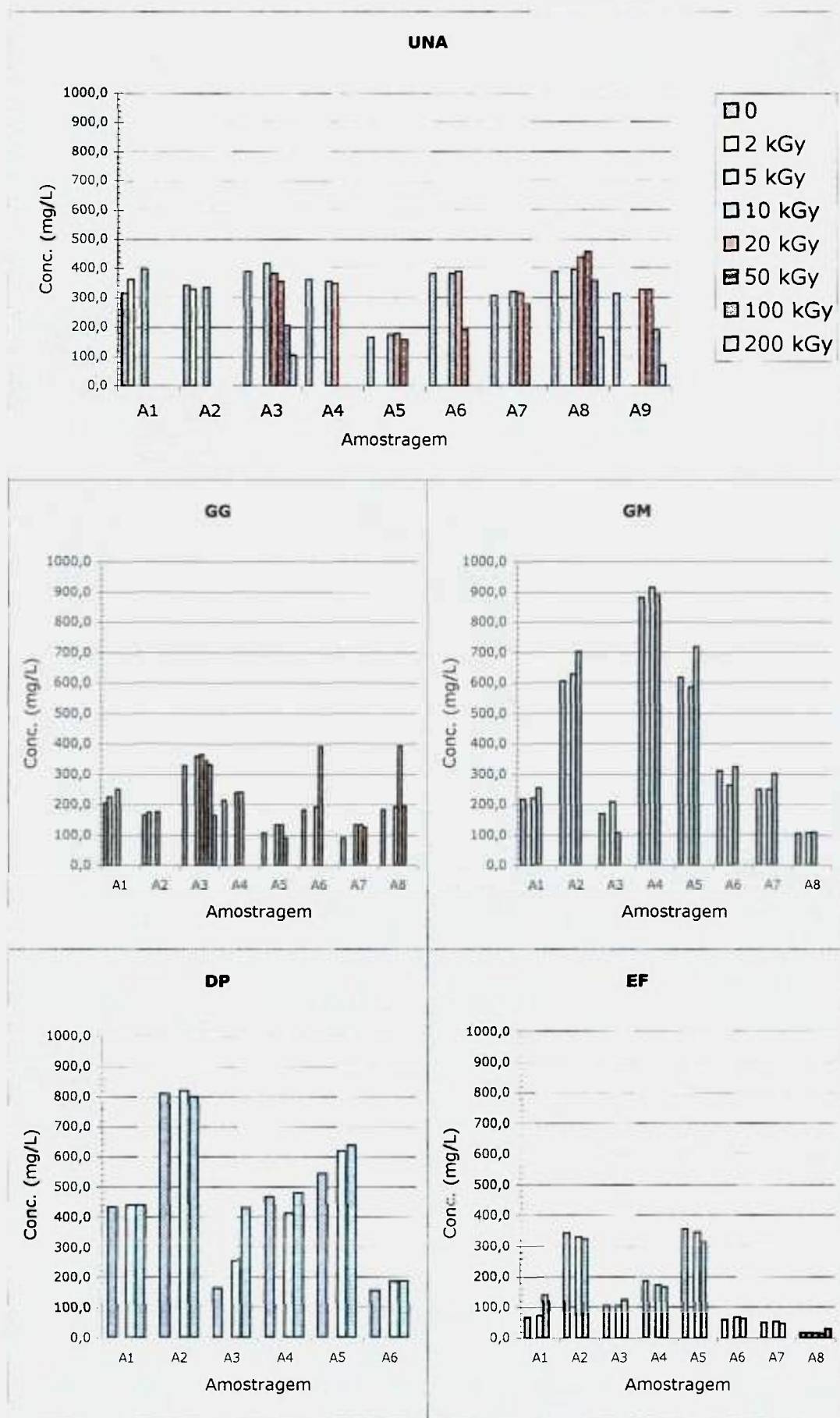


Figura 22 - Variação de COT das amostragens dos pontos de coleta da ETE-Suzano com a dose (kGy) de radiação aplicada

Caracterização dos compostos orgânicos

Os resultados das análises de THM's (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio), percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), dicloroetano, metil isobutil cetona (MIC), benzeno, tolueno, xileno e fenol em amostras da UNA, da Grade Grossa, da Grade Média, do Decantador Primário e do Efluente Final antes e após a irradiação com feixe de elétrons em diferentes doses, são apresentados no Apêndice 5.

Nos gráficos da Figura 23 apresentam-se os compostos orgânicos presentes e suas concentrações nas diferentes amostragens de cada ponto de coleta. 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 benzeno e o dicloroetano (UNA3), o tolueno e o xileno (UNA6), o xileno (UNA8), o dicloroetano, o MIC e o xileno (UNA9).

Na Grade Grossa, os compostos orgânicos que estiveram presentes em concentrações significativas em todas as amostragens foram o dicloroetano, benzeno e tolueno (GG3), o dicloroetano e o tolueno (GG4), o tolueno e o xileno (GG5 e GG6) o dicloroetano, o benzeno e o fenol (GG7) e o xileno (GG9).

Para os compostos clorofórmio, dicloroetano, metil isobutil cetona, tolueno, xileno, e fenol, calculou-se a remoção em relação à amostra bruta em função das doses de radiação aplicadas para cada ponto de coleta e amostragem, as médias de remoção com os respectivos desvios são apresentadas nas Tabelas de 18 a 23.

Os gráficos das Figuras 24a e 24b apresentam a fração remanescente dos principais compostos presentes após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses. Por estes gráficos é possível verificar que para os pontos de coleta UNA, GG e GM é necessário uma dose de 20 kGy a 50 kGy, dependendo do composto orgânico, para remoção de cerca de 90% dos poluentes, enquanto que para os pontos DP e EF, uma dose de 10 kGy é suficiente.

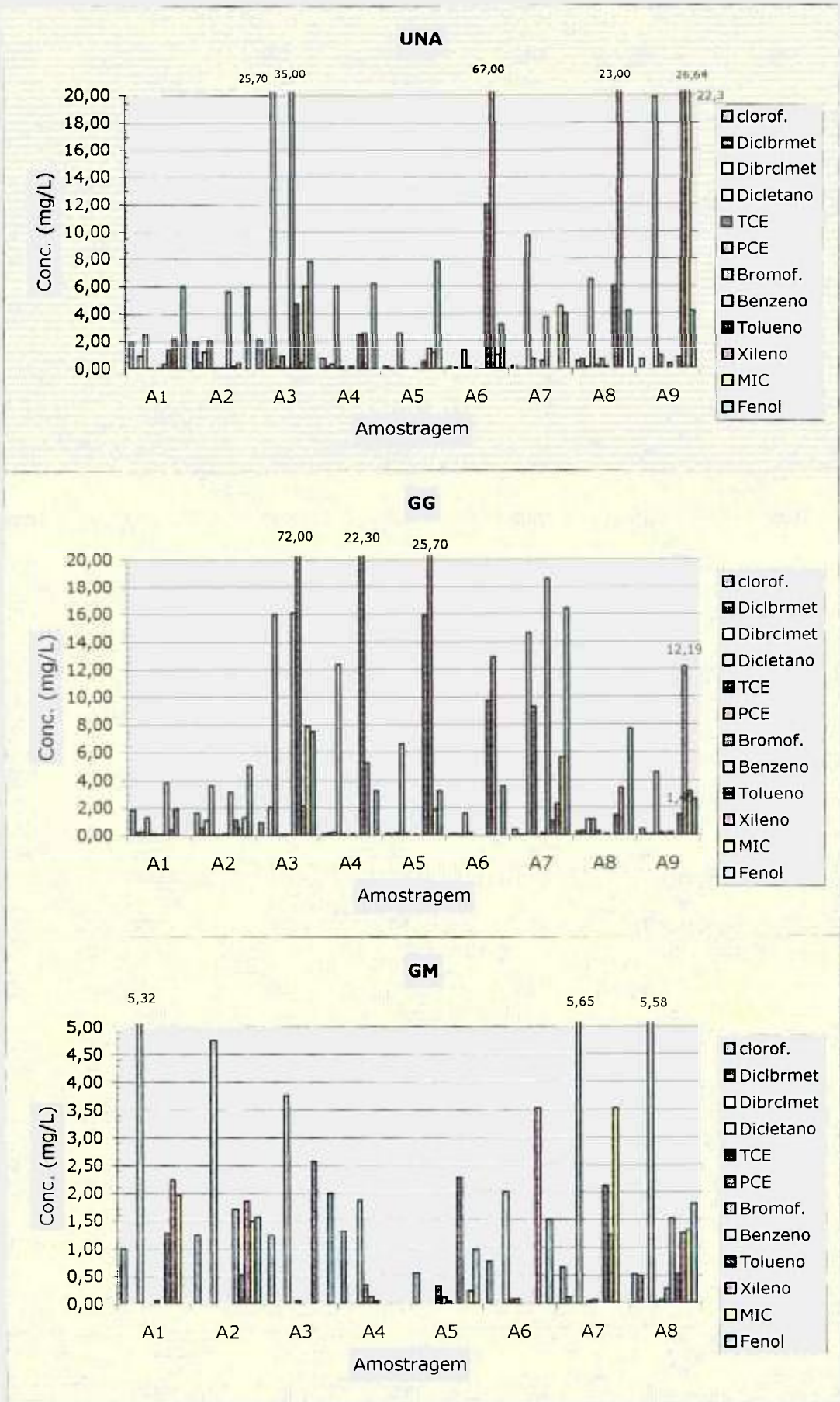


Figura 23 - Concentrações de compostos orgânicos presentes nas amostragens dos pontos de coleta da ETE-Suzano

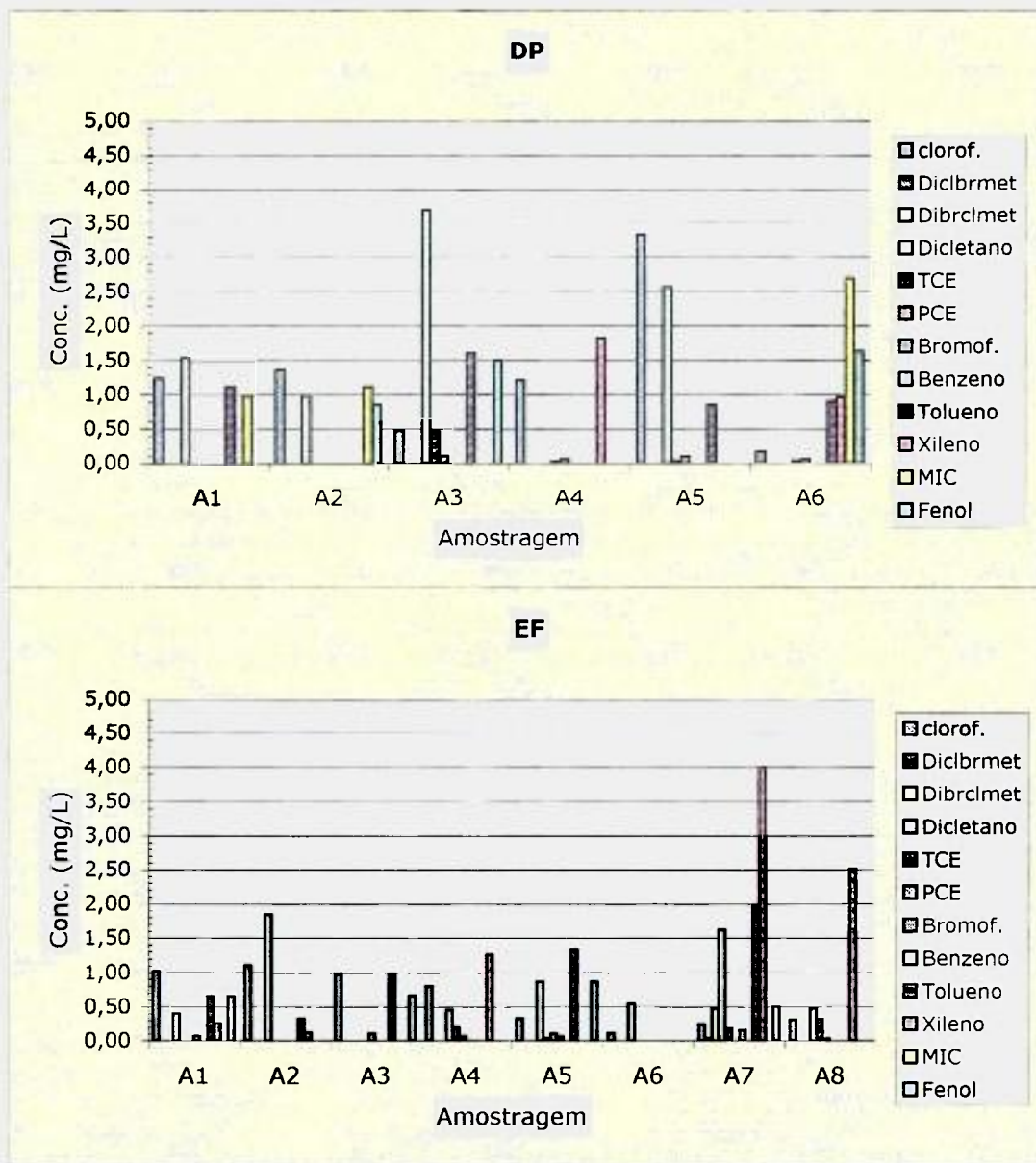


Figura 23 - Continuação

Tabela 18 - Remoção (%) do **clorofórmio** dos diferentes pontos de coleta após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	UNA	GG	GM	DP	EF
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5			82,99 ± 12,82	79,63 ± 15,54	68,34 ± 21,21
10	47,88 ± 25,33	64,96 ± 27,48	98,51 ± 1,48	95,77 ± 4,59	94,09 ± 6,52
20	72,81 ± 19,32	66,07 ± 13,37	99,99 ± 0,00		
50	87,45 ± 9,80	81,11 ± 14,67			
100	98,69 ± 2,26	99,99 ± 0,00			

Tabela 19 - Remoção (%) do **dicloroetano** dos diferentes pontos de coleta após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	UNA	GG	GM	DP	EF
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5			63,34 ± 14,89	72,06 ± 20,54	85,30 ± 9,56
10	59,28 ± 32,81	55,60 ± 26,05	85,00 ± 16,75	87,82 ± 17,72	99,17 ± 1,41
20	92,11 ± 9,22	95,34 ± 6,10	93,45 ± 7,06		
50	99,85 ± 0,24	99,99 ± 0,00	99,12 ± 0,00		

Tabela 20 - Remoção (%) do **metilisobutilcetona** dos diferentes pontos de coleta após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	UNA	GG	GM	DP	EF
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5			71,16 ± 14,81	58,07 ± 27,52	72,06 ± 20,54
10	70,15 ± 28,47	79,89 ± 18,60	89,12 ± 13,36	89,22 ± 11,83	87,82 ± 17,72
20	95,01 ± 8,94	93,35 ± 10,41	97,80 ± 0,91		
50	99,99 ± 0,00	98,40 ± 1,51	99,99 ± 0,00		

Tabela 21 - Remoção (%) do **tolueno** dos diferentes pontos de coleta após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	UNA	GG	GM	DP	EF
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5			46,72 ± 11,79	57,59 ± 18,89	76,91 ± 10,26
10	46,13 ± 17,00	70,64 ± 21,71	75,99 ± 16,79	88,36 ± 2,43	97,46 ± 3,58
20	76,26 ± 28,14	80,63 ± 22,71	71,70 ± 40,02		
50	88,36 ± 23,27	95,03 ± 6,65	95,28 ± 0,00		
100	97,87 ± 3,01	99,99 ± 0,00			

Tabela 22 - Remoção (%) do **xileno** dos diferentes pontos de coleta após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	UNA	GG	GM	DP	EF
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5			56,79 ± 11,32	52,83 ± 16,16	86,42 ± 15,22
10	53,36 ± 30,82	60,89 ± 28,11	89,14 ± 9,85	92,05 ± 3,50	99,99 ± 0,00
20	82,68 ± 15,88	86,31 ± 17,17	99,99 ± 0,00		
50	96,57 ± 5,55	99,22 ± 0,77			
100	99,99 ± 0,00				

Tabela 23 - Remoção (%) do **fenol** dos diferentes pontos de coleta após irradiação com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas

DOSE (kGy)	UNA	GG	GM	DP	EF
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5				-7,89 ± 64,90	-48,67 ± 43,30
10	-17,39 ± 57,73	-52,98 ± 60,02	-35,19 ± 98,68	73,26 ± 104,13	42,53 ± 30,35
20	-0,69 ± 40,89	-55,01 ± 155,4	-25,96 ± 64,90		
50	52,59 ± 21,00	59,50 ± 35,13	59,50 ± 35,13		
100	87,55 ± 0,54				

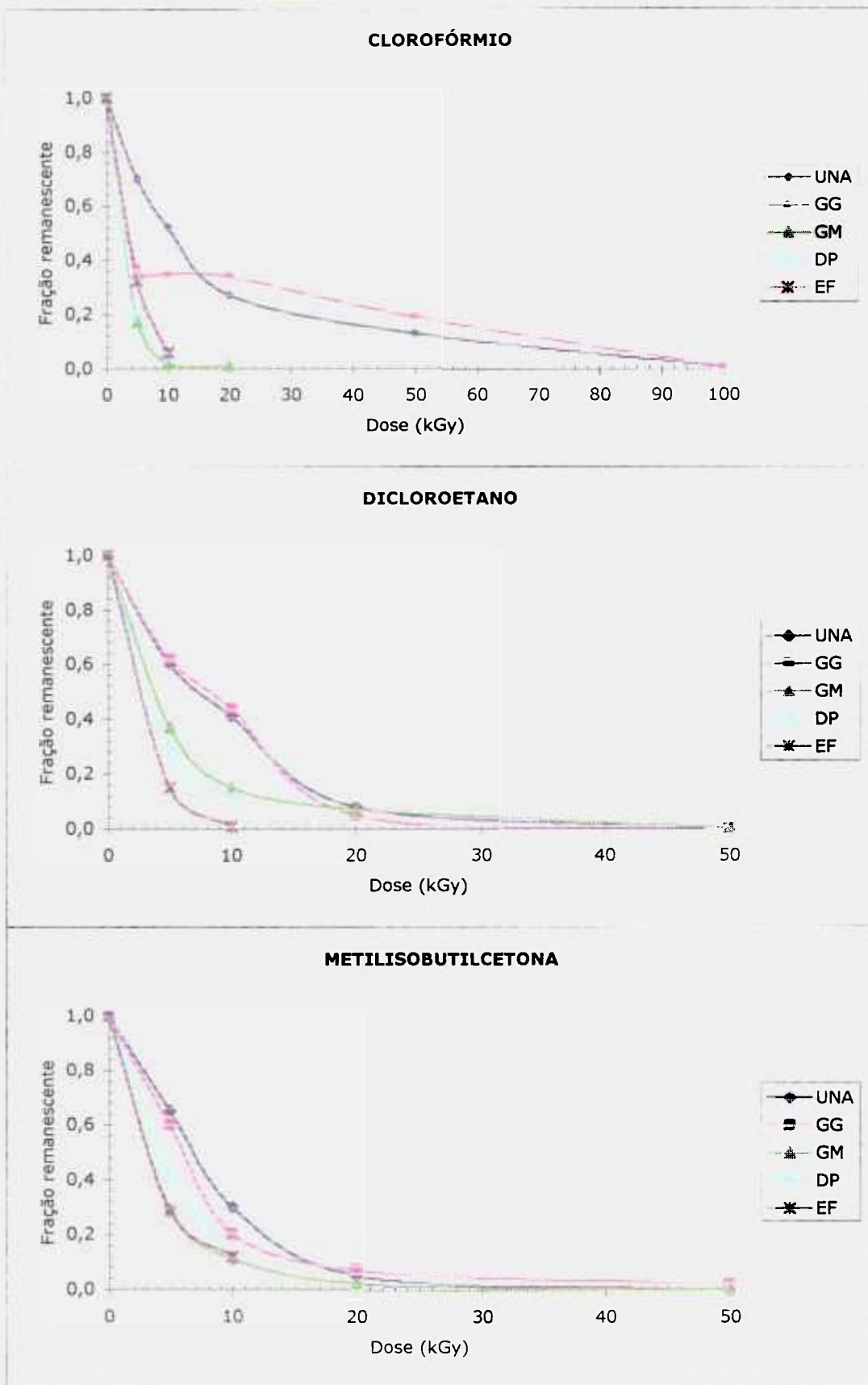


FIGURA 24a - Fração remanescente do clorofórmio, do dicloroetano e da metil isobutil cetona após irradiação com feixe de elétrons das amostras dos diferentes pontos de coleta da ETE-Suzano

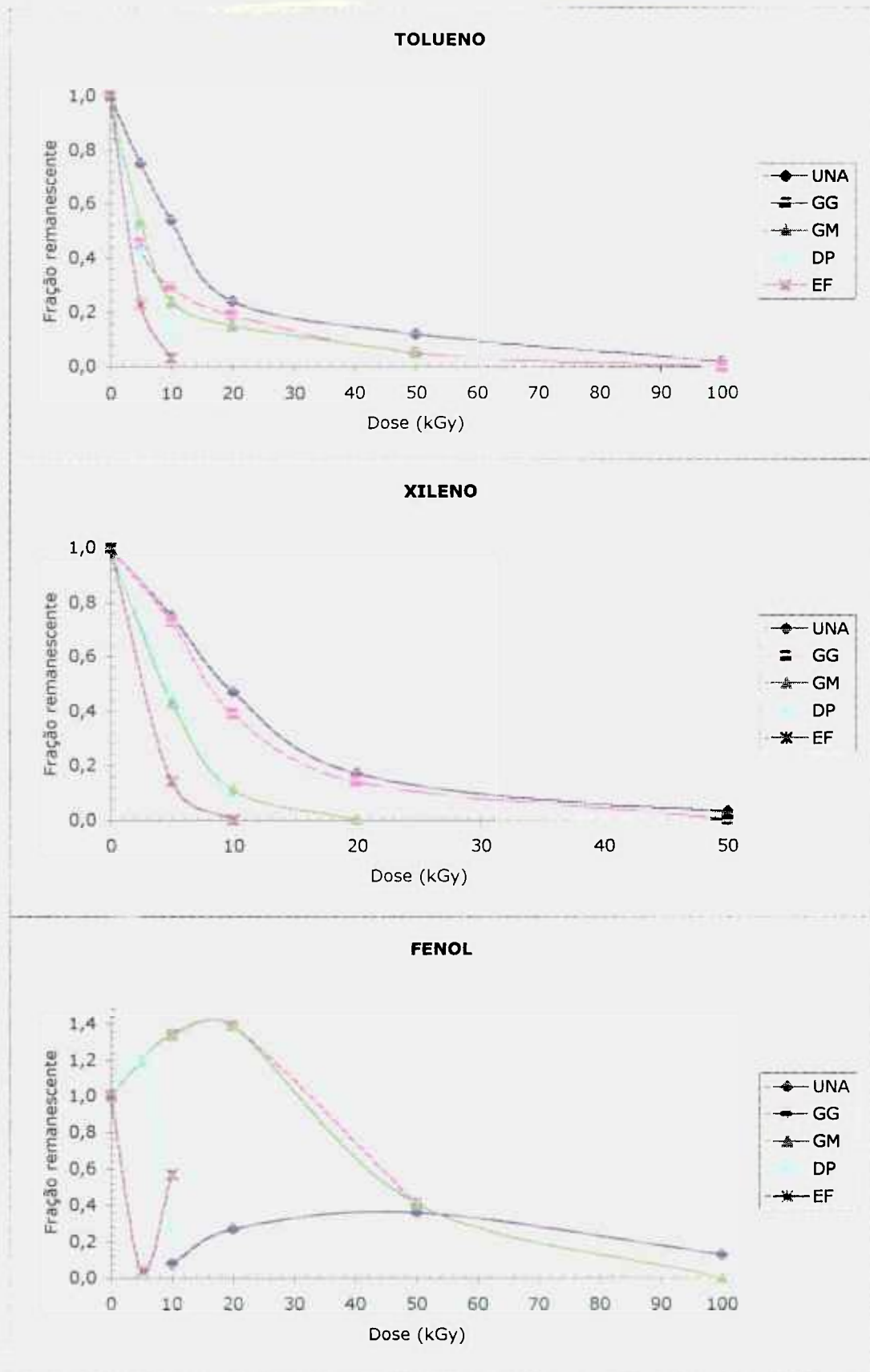


FIGURA 24b - Fração remanescente do tolueno, do xileno e do fenol após irradiação com feixe de elétrons das amostras dos diferentes pontos de coleta da ETE-Suzano

3.2.3 Subprodutos formados

A presença dos subprodutos formados no processamento por radiação foi avaliada pelas análises de ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e de outros produtos orgânicos por cromatografia a gás associada à espectrometria de massa (GCMS).

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 CO_2 e H_2O .

Os resultados das análises de ácidos orgânicos presentes nas amostras bruta e irradiadas das amostragens da UNA, da GG, da GM, do DP e do EF são apresentados no Apêndice 6.

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, conforme mostram as Figuras 26 a 30. 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.

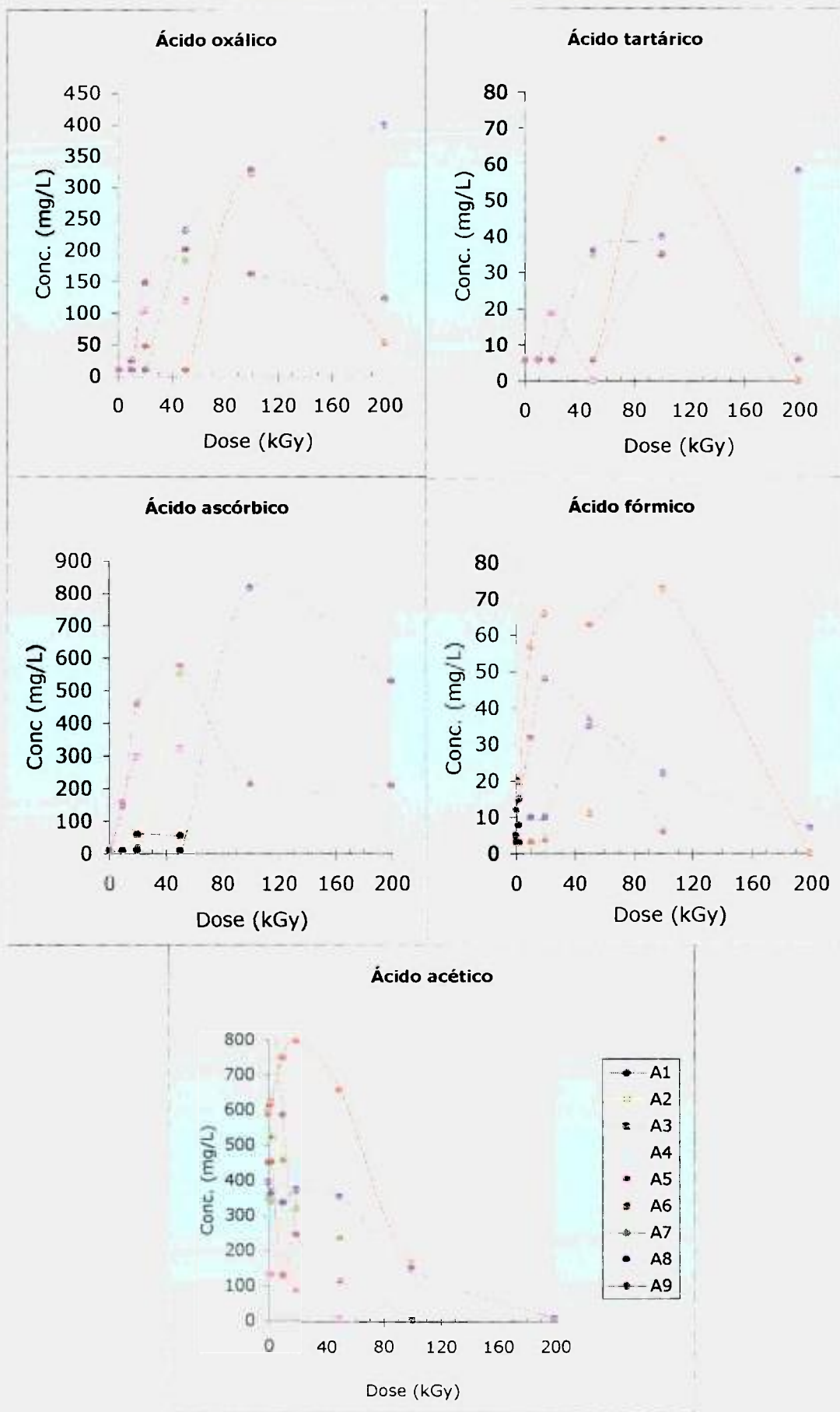


Figura 26 - Variação da concentração de ácidos orgânicos nas amostragens da **UNA** com a dose de radiação aplicada

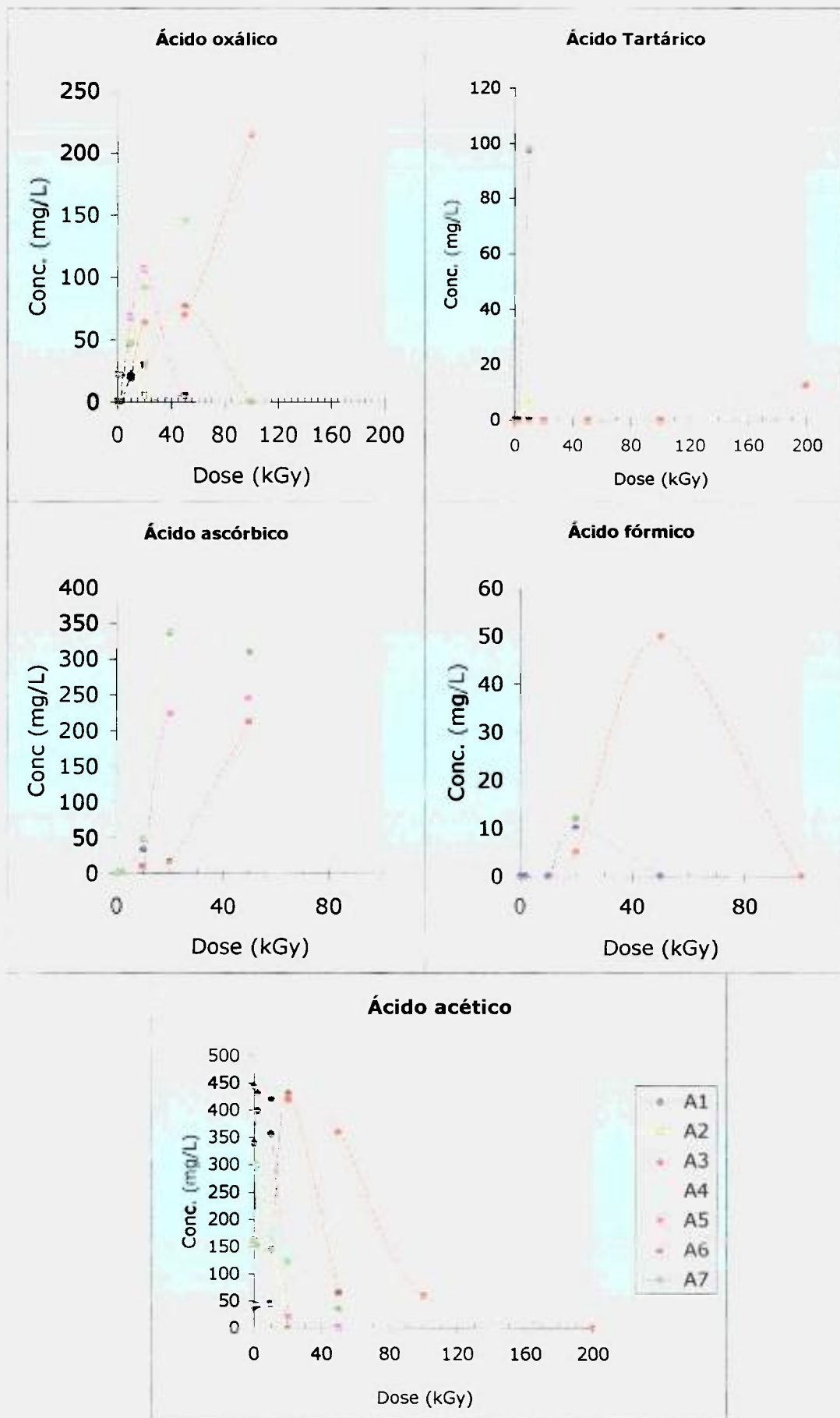


Figura 27 - Variação da concentração de ácidos orgânicos nas amostragens da **Grade Grossa** com a dose de radiação aplicada

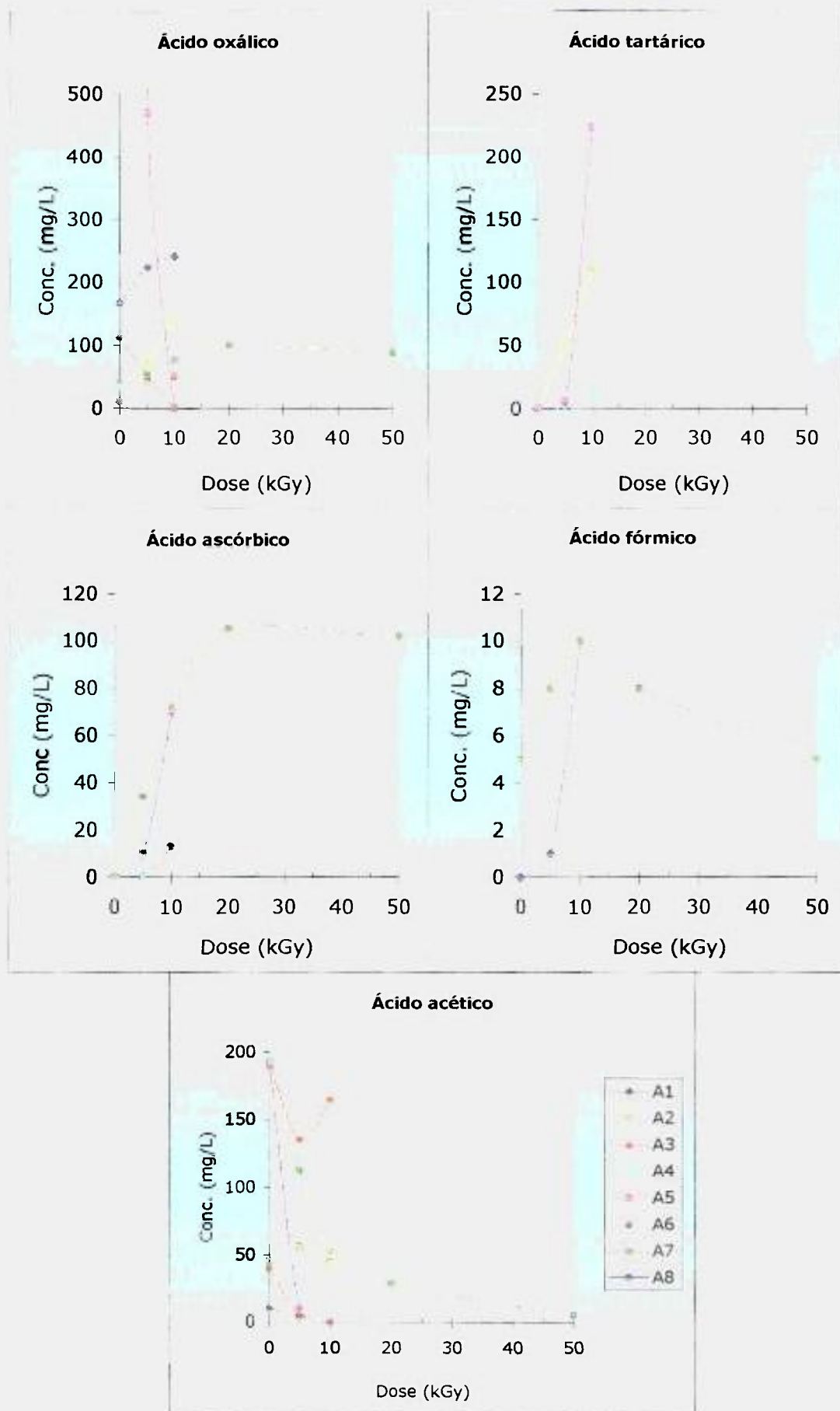


Figura 28 - Variação da concentração de ácidos orgânicos nas amostragens da **Grade Média** com a dose de radiação aplicada

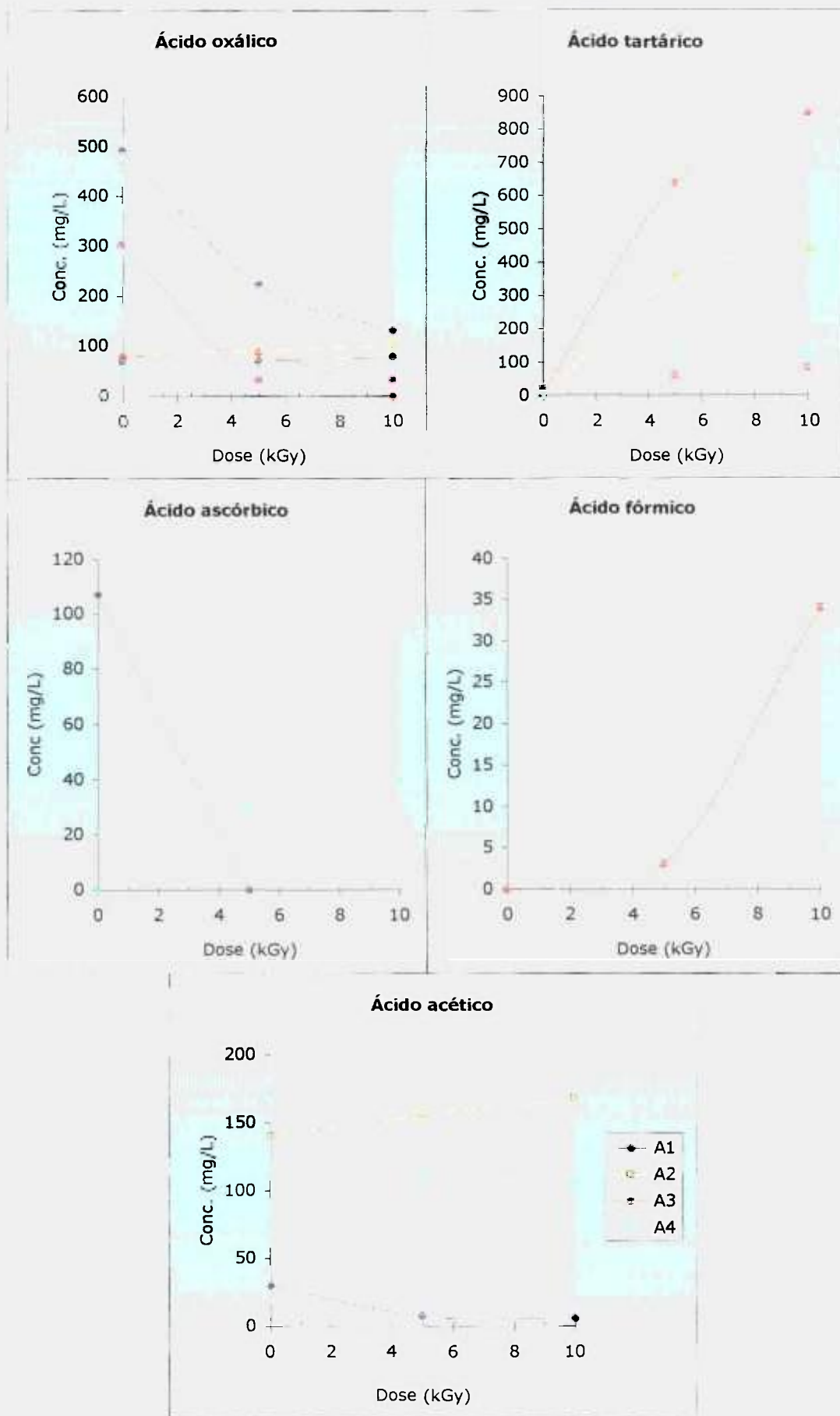


Figura 29 - Variação da concentração de ácidos orgânicos nas amostragens do **Decantador Primário** com a dose de radiação aplicada

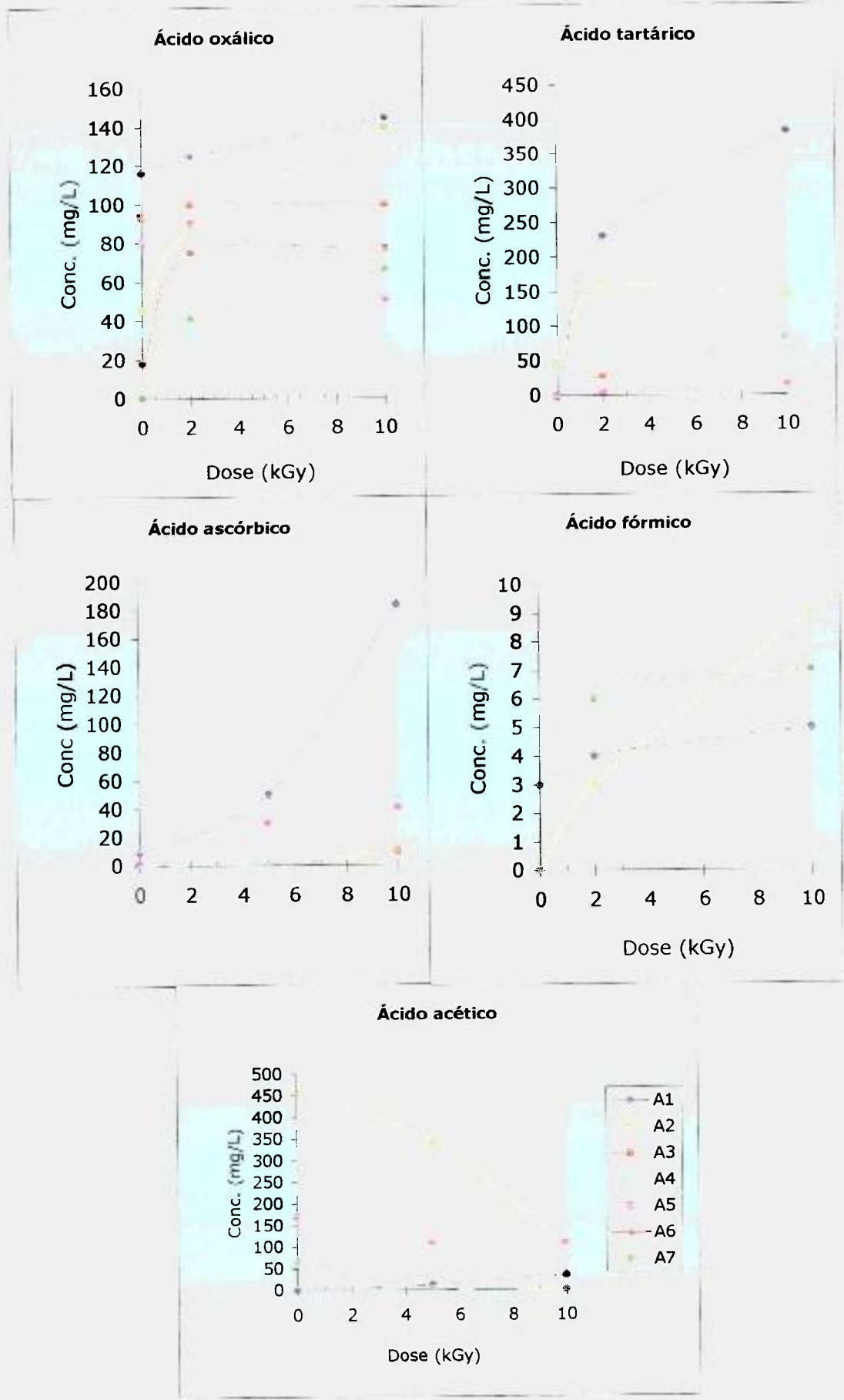


Figura 30 - Variação da concentração de ácidos orgânicos nas amostragens do **Efluente Final** com a dose de radiação aplicada

3.2.4 Descoloração

As colorações das amostras da ETE-Suzano variam muito de um dia para outro, as amostras que se apresentaram com coloração mais forte foram as da UNA e GG, estas colorações persistiram no EF, como exemplifica a Figura 30.

Todas as amostras apresentaram descoloração após a irradiação. Esta descoloração pode ser visualizada pelos exemplos de espectros de absorvância no intervalo de comprimento de onda entre 700 nm e 200 nm, das amostras bruta e irradiadas que apresentaram coloração mais evidente com doses de 5 kGy, 10 kGy e 20 kGy, apresentada na Figura 30 e pelas fotos apresentadas na Figura 31.

As amostragens que apresentaram coloração mais forte foram a UNA3 e 8 e GG3 (Figura 32) e na amostragem UNA3, a concentração de corantes foi tão elevada, que a descoloração somente ocorreu com uma dose de 100 kGy.

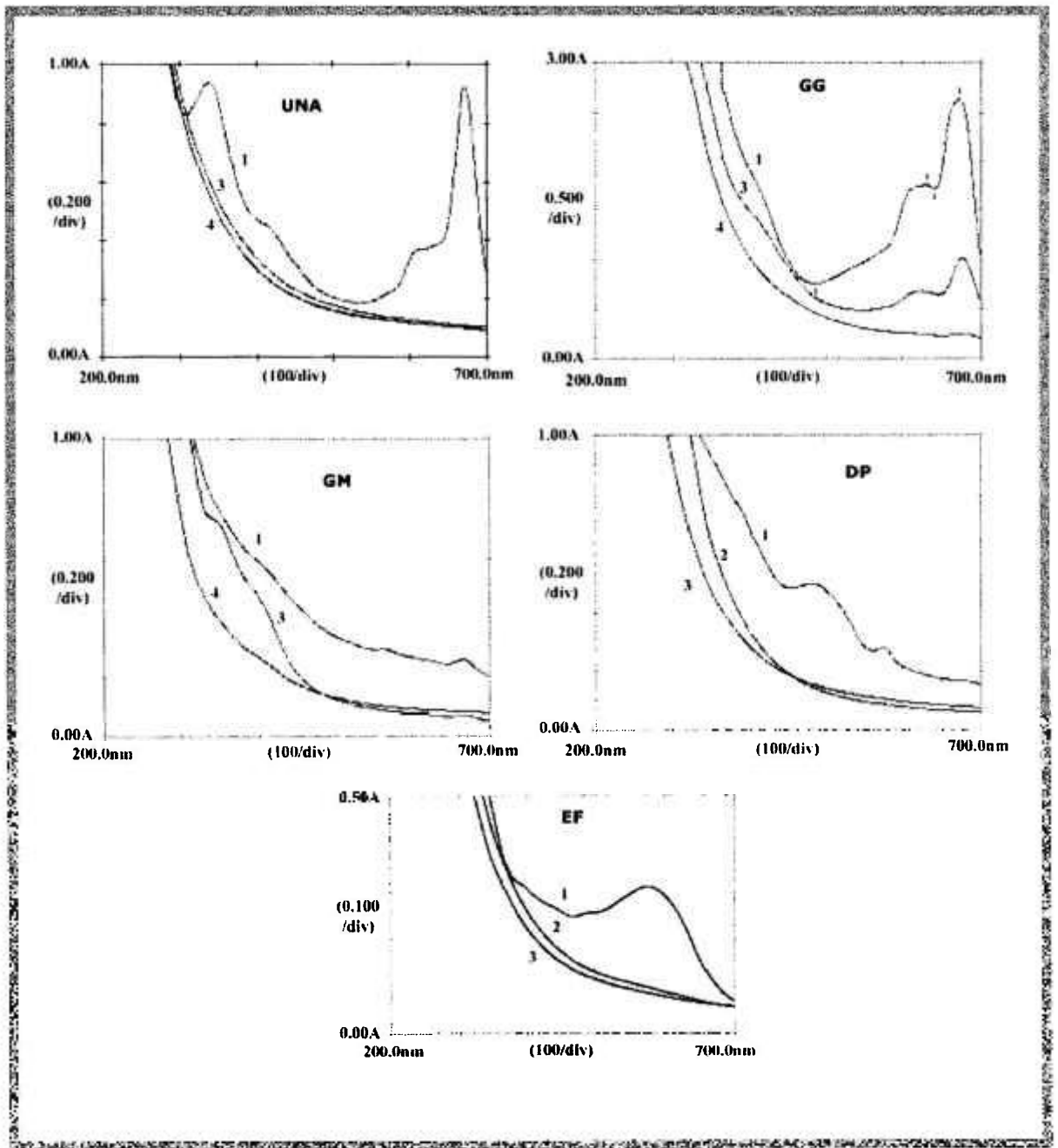


FIGURA 29 - Espectros de absorvância no comprimento de onda de 200 nm a 700 nm das amostras com maior coloração dos 5 pontos de coleta da ETE-Suzano, não irradiadas (1) e após irradiação com feixe de elétrons nas doses 5 kGy (2), 10 kGy (3) e 20 kGy (4)



FIGURA 30 - Fotos das amostras com maior coloração dos 5 pontos de coleta da ETE-Suzano, brutas e irradiadas com feixe de elétrons



FIGURA 31 - Descoloração das amostras UNA (A3 e A8) e GG (A3), após irradiação com feixe de elétrons em diferentes doses

3.3 Considerações finais

Na avaliação global dos resultados obtidos com os diferentes efluentes tanto da indústria como da ETE-Suzano, pode-se fazer algumas considerações quanto ao uso do Processo Avançado de Oxidação por feixe de elétrons na melhoria global dos efluentes industriais em relação aos parâmetros físico-químicos, comparação de dados de remoção de compostos orgânicos com a literatura e avaliação da tecnologia.

3.3.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos como DQO e DBO não sofreram efeitos de redução definitiva e constante nos efluentes estudados, após a irradiação com feixe de elétrons. Mas, acredita-se que, na prática de uma estação de tratamento biológico convencional, os efeitos serão sentidos na maior deposição de sólidos e degradação dos corantes presentes, como foi visualizado nas fotos apresentadas.

Embora a avaliação da biodegradabilidade, por dados experimentais, não tenha sido conclusiva, acredita-se que, na prática, após a irradiação, os efluentes sejam degradados mais facilmente por microrganismos por duas razões: a degradação dos compostos orgânicos tóxicos e a redução na toxicidade aguda, após a irradiação com feixe de elétrons, demonstrada por BORRELY⁶, em ensaios realizados em algumas amostras destes efluentes.

3.3.2 Compostos orgânicos

Considerando-se os compostos que estiveram presentes em concentrações maiores nos efluentes estudados e as doses necessárias para degradação, pode-se avaliar as diferenças entre os dados de degradação destes compostos em água destilada, conforme a literatura e os obtidos no presente trabalho para efluentes industriais reais. Desse modo, a avaliação será feita para o clorofórmio, dicloroetano, metil isobutil cetona, tolueno, xileno e fenol.

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 por³⁸:

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

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 32, a comparação destes resultados com Gds obtidos em outros trabalhos presentes na literatura é apresentada na Tabela 33,

Tabela 32 - Valores de Gd dos compostos orgânicos mais importantes para os efluentes estudados

Amostra	Dicloroetano		Clorofórmio		Metil isobutil Cetona		Tolueno		Xileno		Fenol	
	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³
Amostras coletadas na Indústria												
ETE1	87,93	288,9 (15)	0,83	4,3 (15)			6,30	38,3 (15)	9,30	391,0 (2)	2,80	2,6 (15)
ETE2	2,65	18,5 (5)	0,18	1,8 (5)			1,10	14,2 (5)	1,50	18,2 (5)	3,20	0,0 (5)
ETE3	0,23	1,0 (20)	0,23	0,8 (20)			1,80	6,4 (20)	0,13	0,6 (15)	0,04	-0,6 (30)
ETE4	51,32	226,8 (20)	0,51	2,9 (10)	21,11	101,7 (20)	13,10	64,8 (10)	24,30	42,2 (50)	2,32	4,6 (50)
ETE5	65,75	265,1 (20)	0,83	1,8 (5)	33,96	150,0 (20)	25,31	256,2 (30)	27,20	121,0 (10)	1,92	3,7 (50)
RES							6,22	10,8 (30)			1,60	-1,4 (30)
PVA							0,30	0,5 (30)			0,40	1,4 (30)
DET							0,15	0,1 (30)	0,25	0,5 (30)	1,10	-3,4 (30)
POI	28,40	20,0 (30)									0,30	1,0 (30)
SULF	0,15	0,4 (30)										
THIO	1,85	4,6 (30)									0,10	0,5 (20)
AZO	11,38	35,2 (30)					26,15	5,91 (30)	32,54	74,3 (30)	7,10	-3,4 (30)
Amostras coletadas na ETE-Suzano												
UNA	8,44	33,9 (20)	0,99	3,9 (20)	6,09	25,6 (10)	5,00	15,0 (20)	13,78	51,6 (20)	5,45	5,2 (50)
GG	6,85	36,4 (20)	0,62	2,3 (20)	3,93	17,6 (10)	13,92	69,4 (20)	7,34	29,5 (20)	6,09	10,7 (50)
GM	4,13	27,1 (10)	0,89	8,7 (10)	2,09	14,0 (10)	1,54	8,0 (10)	2,01	9,7 (10)	1,56	4,8 (20)
DP	2,19	23,1 (5)	1,29	13,7 (10)	1,60	9,2 (5)	1,12	7,9 (10)	1,39	4,8 (5)	1,33	4,9 (10)
EF	0,89	11,5 (5)	0,99	10,2 (10)			1,04	10,2 (10)	1,63	19,9 (5)	0,66	11,0 (10)

Ci = concentração inicial do composto orgânico

() = dose de radiação (kGy) considerada para o cálculo de Gd

Clorofórmio

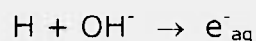
O clorofórmio não esteve presente em concentrações muito elevadas nos efluentes estudados, mas a importância está na constância de sua presença, principalmente no efluente final da ETE-Suzano.

Para as amostras da GM, DP e EF, uma dose de 10 kGy foi suficiente para remover mais de 94% do clorofórmio e para as da UNA e GG esta remoção só foi alcançada com uma dose de 100 kGy e uma dose de 50 kGy foi suficiente para remover cerca de 80%. Os valores de Gd obtidos para o clorofórmio foram menores que os dos demais compostos orgânicos, tanto no caso das amostras coletadas diretamente da indústria, como nas amostras da ETE-Suzano e os resultados dos dois tipos de amostras variaram entre si, mas foram equivalentes. Apenas merecem destaque os valores maiores de Gd para as amostras do DP e EF, cujas concentrações iniciais foram maiores que as demais.

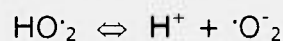
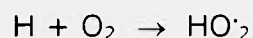
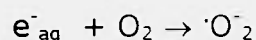
O clorofórmio tende a reagir favoravelmente com o e^-_{aq} (99%); assim sua decomposição é ineficiente naqueles processos que produzem somente radicais OH^\cdot (< 0,2%) como UV, UV/O₃, UV/H₂O₂ e O₃. Quanto mais ácida a amostra, menor é o rendimento de degradação, pois²⁵:



em soluções básicas ocorre o contrário:



e se O₂ estiver presente:



GETOFF²⁶, obteve um valor de Gd de 14,3 para degradação de clorofórmio na concentração de 10⁻³ mol/L e considera o valor elevado sugerindo reação em cadeia.

COOPER⁹, obteve um Gd de $5,3 \times 10^{-3}$ para uma solução de $87 \mu\text{g/L}$ de clorofórmio em água potável e quando o clorofórmio fazia parte da mistura de THMs, o valor de Gd subiu para $8,4 \times 10^{-3}$. No presente trabalho, obtiveram-se valores menores para o Gd do clorofórmio, principalmente nas amostras coletadas diretamente da indústria. Nas amostras da ETE-Suzano, os valores de Gd médios para as amostras dos pontos de coleta GM, DP e EF foram equivalentes aos obtidos por COOPER⁹, embora as concentrações iniciais tenham sido bem maiores. Este resultado é esperado porque os efluentes estudados são mais complexos que a água potável e contêm uma concentração maior de interferentes.

A degradação de clorofórmio libera somente íons cloreto como subprodutos, nenhum outro composto orgânico halogenado é formado, mas o clorofórmio pode ser formado como subproduto da decomposição do tricloroetano e diclorometano²⁷.

Dicloroetano

O dicloroetano esteve presente em concentrações elevadas na maioria dos efluentes estudados, embora existam poucos dados sobre a sua degradação na literatura. As concentrações encontradas nas amostras da ETE da indústria foram muito elevadas, mas os experimentos mostraram uma remoção maior com uma dose aplicada menor e o valor de Gd calculado também foi elevado em relação às demais unidades e às amostras da ETE-Suzano.

Enquanto que 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.

Nas amostras da ETE da indústria, uma dose de 30 kGy removeu mais de 90% do dicloroetano, enquanto que para as outras unidades foram necessárias doses maiores que 30 kGy.

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 nas amostras da ETE da indústria e menores nas amostras da ETE-Suzano. A razão para esta diferença pode estar na diferença de concentração: quanto maior a concentração do soluto maior é o valor de Gd, pois a probabilidade dos radicais combinarem entre si é menor, aumentando a eficiência do processo.

Com uma dose de 20 kGy 90% da concentração de MIC foi removida em amostras da UNA, GG, GM da ETE-Suzano e nas amostras da ETE1 e ETE2 da indústria.

Tolueno

O radical OH^\cdot responde por cerca de 83,5% da remoção do tolueno e o e^-_{aq} contribui com menos que 5% da remoção. Aumentando-se a concentração do poluente, o valor de Gd aumenta, porque em baixas concentrações, os radicais OH^\cdot são consumidos por reação entre eles^{25,38}.

Uma remoção de cerca de 90% do tolueno foi conseguida com doses de 20 kGy a 25 kGy em amostras da ETE da indústria. O Gd calculado apresentou um valor elevado na ETE5, onde a concentração inicial foi maior. Embora a concentração inicial de tolueno na unidade AZO tenha sido equivalente, o rendimento de degradação desta última foi menor. Para a ETE-Suzano 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.

NICKELSEN³⁸, obteve valores de Gd de 68×10^{-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 xileno³⁸. Para as amostras coletadas na indústria, uma dose de 20 kGy removeu mais de 90% do xileno das unidades ETE, SULF e AZO e 40% da unidade DET. 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, tanto da indústria, como da ETE-Suzano. Das amostras coletadas na indústria, a ETE1 e ETE5 foram as que apresentaram rendimento de degradação mais significativo.

NICKELSEN³⁸, obteve valores de Gd de $33,7 \times 10^{-3}$ para uma concentração inicial de cerca de 1 mg/L de xileno em água potável.

Fenol

O fenol não apresentou o mesmo nível de remoção que os demais compostos orgânicos em nenhum dos efluentes estudados. Uma das razões é o fato de ser um produto inicial na decomposição dos compostos aromáticos tolueno, etilbenzeno e xileno.

O mecanismo de formação de fenol pela irradiação envolve a reação destes compostos com radicais $\text{OH}\cdot$, formando radical hidroxíciclohexadienil (I). Os Fenóis alquil-substituídos seriam esperados da reação do radical com tolueno e xileno. Na continuação do processo de oxidação do fenol, ocorre a formação de catecol, hidroquinona e resorcinol e continuando o processo oxidativo, com maiores doses, ocorre a formação de formaldeído, acetaldeído, glioxal e ácido fórmico (FIGURA 5). O fenol reage 94,2% com o radical $\text{OH}\cdot$, 0,4% com e^-_{aq} e 5,4% com o radical $\text{H}\cdot$ ²⁶.

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 destruição. Nas amostras da ETE4 e ETE5 da indústria, 95% do fenol foi removido com uma dose de 50 kGy e o valor de Gd calculado foi de $4,6 \times 10^{-3}$ e $3,7 \times 10^{-3}$, respectivamente. 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.

GETOFF²⁶, obteve um valor de Gd de 1,5 para uma solução aquosa com 10^{-4} mol/L de fenol e uma remoção de 38% com dose de 100 kGy para um efluente industrial contendo 7,65 g/L de fenol e observou uma degradação maior quando havia excesso de O_2 .

Tabela 33 - Comparação dos valores de Gd obtidos no presente trabalho com a os da literatura

Clorofórmio			Tolueno			Xileno			Fenol		
Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ref.	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ref.	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ref.	Ci (mg/L)	Gd x 10 ³	Ref.
0,09	5,3	COOPER ⁹	6,07	318,0	KURUCS ³¹	1,00	34,0	NICKELSEN ³⁸	56,40	525,9	KURUCS ³¹
0,83	4,3	ETE1	1,00	68,0	NICKELSEN ³⁸	1,50	18,0	NICKELSEN ³⁸	7650	2981	GETOFF ²⁶
0,51	2,9	ETE4	6,30	38,0	ETE1	24,30	42,2	ETE1	9,40	964,1	GETOFF ²³
0,83	1,8	ETE5	13,10	65,0	ETE4	9,30	391,0	ETE4	2,80	2,6	ETE1
0,99	3,9	UNA	25,31	256,0	ETE5	27,20	121,0	ETE5	2,32	4,6	ETE4
0,62	2,3	GG	5,00	15,0	UNA	13,78	51,6	UNA	1,92	3,7	ETE5
0,99	10,2	EF	13,92	69,4	GG	7,34	29,5	GG	5,45	5,2	UNA
			1,04	10,2	EF	1,63	19,9	EF	6,09	10,7	GG
									6,60	11,0	EF

3.3.3 Aplicação da Tecnologia

O conjunto dos efeitos produzidos pela irradiação com feixe de elétrons pode ser resumido como:

- melhora do desempenho das Estações de Tratamento de Esgotos convencionais, que recebem efluentes com concentrações elevadas de compostos orgânicos tóxicos;
- possibilidade do reuso do efluente final destas ETEs;
- diminuição da quantidade e toxicidade de lodo produzido nestas estações, pois a irradiação com feixe de elétrons, segundo a literatura^{2,39,55}, atua também na desidratação do lodo, ou seja, facilita a remoção da água retida entre as partículas. Este efeito pode reduzir a quantidade de compostos químicos adicionados para este fim (cloreto férrico e hidróxido de cálcio), que representam cerca de 20% do volume final do lodo produzido pela ETE.

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: uma dose de 30 kGy propiciou 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

Em relação à indústria considerada no presente trabalho, o melhor local para a instalação de um acelerador de elétrons seria na sua própria ETE, que apresentou os melhores resultados de remoção de compostos orgânicos: com uma dose de 30 kGy, houve uma remoção de 99%. Desta maneira, a melhor alternativa seria um investimento, por parte da indústria, na tecnologia para tratar seu efluente antes de liberá-lo nos sistemas de coleta de esgotos governamentais.

A aplicação desta técnica está intimamente ligada ao custo de tratamento, sendo que, na continuidade deste trabalho é determinante a otimização das doses para o tratamento de efluentes, de modo a tornar o método também economicamente viável.

Na avaliação do custo da tecnologia deve-se levar em conta a realidade atual, pois com a adoção de leis mais restritivas e a necessidade de melhorar o meio ambiente, as indústrias, muitas vezes, pagam multas elevadas pelos efluentes liberados sem o tratamento adequado, o que justificaria o investimento em novos processos. Todos os processos para tratamento de efluentes tóxicos têm um custo maior que os tratamentos convencionais. A incineração, que é uma alternativa, possui um custo de implantação e manutenção maior que o de um acelerador de elétrons. Além disto, em alguns países, é proibida a implantação de novos incineradores por liberar gases tóxicos para o ambiente.

4. CONCLUSÕES

- A irradiação com feixe de elétrons mostrou-se eficiente na degradação de compostos orgânicos aromáticos, trihalometanos, PCE, TCE, MIC e dicloroetano, presentes em efluentes industriais de natureza diversa e complexa. A irradiação com feixe de elétrons atua eficientemente na degradação de corantes de natureza orgânica.
- Os fatores que contribuem para a redução na eficiência de remoção de compostos orgânicos são: a qualidade do efluente (sólidos suspensos, pH, carga orgânica, etc), a concentração de compostos orgânicos e a dose.
- A irradiação por si só não é suficiente para melhorar totalmente os parâmetros convencionais dos efluentes industriais, mas serviria como um pré-tratamento para tratamento biológico, o qual não degrada compostos orgânicos complexos nem corantes.
- A irradiação com feixe de elétrons possibilitaria o reuso do efluente final do tratamento biológico o qual é impossibilitado atualmente pela presença de corantes e resíduos orgânicos.
- Os principais subprodutos formados da degradação de compostos orgânicos são os ácidos orgânicos de estrutura simples, para os quais não existem leis restritivas, pois são facilmente biodegradáveis.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando seguimento aos estudos realizados, sugerem-se os seguintes tópicos para futuros trabalhos:

- Aplicação do efluente, após irradiação com feixe de elétrons, diretamente em uma planta piloto de tratamento biológico, para que sejam tirados dados reais do tratamento combinado e sejam estudadas as alterações nas características do lodo produzido.
- Otimização do processo de tratamento de efluentes industriais com acelerador de elétrons, através do desenho de novos sistemas de irradiação e ou combinação da radiação com ozônio para diminuir as doses aplicadas e assim, o custo final.

APÊNDICE 1

RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS
AMOSTRAGENS DOS EFLUENTES DOS DIFERENTES PONTOS
DE COLETA DA INDÚSTRIA

Varição da **DQO** com a dose de radiação aplicada nas diferentes amostras do efluente industrial

DOSE (kGy)	ETE1	ETE1	ETE2	ETE 3	ETE 4	ETE 5	PE	AMI	AZO	RES	POI	PVA	DET	SULF	THIO
	c/ ar (mgO ₂ /L)	s/ ar (mgO ₂ /L)													
0	952	952	1.332	1.254	na	2.315	2.912	5.228	1.844	1.618	8.349	2.524	29.060	1.320	466
2	na	1.048	1.168	1.290	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	702	na	1.257	1.319	-	na	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	1.010	na	-	1.332	na	na	2.621	5.534	1.456	1.877	7.087	2.200	29.320	854	450
15	1.029	971	-	1.298	-	-	2.815	5.825	1.550	2.006	7.475	2.492	28.800	932	450
20	625	548	-	1.320	na	-	2.621	5.825	1.262	1.877	6.893	2.369	30.780	893	466
25	-	-	-	-	-	na	3.106	6.019	1.342	1.747	7.281	2.369	30.080	854	466
30	-	-	-	1.173	-	-	2.815	5.436	1.320	1.359	6.990	2.369	31.480	660	466
50	-	-	-	-	na	1.660	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Desvio padrão das medidas = ± 10%
na= não analisado

Variação da concentração de **óleos e graxas** com a dose de radiação aplicada nas diferentes amostras do efluente industrial

DOSE (kGy)	ETE1	ETE1	ETE2 (mg/L)	ETE 3 (mg/L)	ETE 4 (mg/L)	ETE 5 (mg/L)	PE (mg/L)	AMI (mg/L)	AZO (mg/L)	RES (mg/L)	POI (mg/L)	PVA (mg/L)	DET (mg/L)	SULF (mg/L)	THIO (mg/L)
	c/ ar (mg/L)	s/ ar (mg/L)													
0	100	100	na	na	na	21	78	382	56	154	43	63	285	94	69
2	63	82													
5	52														
10	89						76	305	55	133	40	65	185	81	62
15	132	72					29	189	62	274	70	50	281	87	112
20							67	335	53	279	73	51	163	46	94
25							114	323	29	47	69	34	180	12	66
30							69	219	43	93	51	25	211	68	72
50						14									

na= não analisado

Variação da concentração de **sulfatos** com a dose de radiação aplicada nas diferentes amostras do efluente industrial

DOSE (kGy)	ETE1	ETE1	ETE2 (mg/L)	ETE 3 (mg/L)	ETE 4 (mg/L)	ETE 5 (mg/L)	PE (mg/L)	AMI (mg/L)	AZO (mg/L)	RES (mg/L)	POI (mg/L)	PVA (mg/L)	DET (mg/L)	SULF (mg/L)	THIO (mg/L)
	c/ ar (mg/L)	s/ ar (mg/L)													
0	590	590	482	352	na	1.644	70	168	22.780	117	18.080	250	302	110	233
2	586	593	453												
5	577		467												
10	650			343			64	174	28.230	129	16.900	285	315	125	214
15	688	536		353			66	122	28.830	159	17.085	264	214	150	223
20				312			70	128	27.710	172	17.660	400	168	133	139
25							53	157	28.165	806	17.830	413	325	124	224
30							65	121	27.575	238	16.110	430	330	151	226
50						2.415									

Variação da concentração de **Sólidos Suspensos** com a dose de radiação aplicada nas diferentes amostras do efluente industrial

DOSE (kGy)	ETE1 c/ ar (mg/L)	ETE1 s/ ar (mg/L)	ETE2 (mg/L)	ETE 3 (mg/L)	ETE 4 (mg/L)	ETE 5 (mg/L)	PE (mg/L)	AMI (mg/L)	AZO (mg/L)	RES (mg/L)	POI (mg/L)	PVA (mg/L)	DET (mg/L)	SULF (mg/L)	THIO (mg/L)
0	151	152	482	254	151	181	276	710	494	118	92	110	268	58	64
2	149	151													
5	156														
10	150		406	223			66	330	370	112	54	86	216	48	46
15	145	162		216			132	370	428	118	92	98	222	50	48
20				197			276	220	494	106	80	110	240	52	56
25							186	160	432	104	90	90	224	48	58
30				231			188	230	494	104	86	74	238	58	46
50															

Variação do pH com a dose de radiação aplicada nas diferentes amostras do efluente industrial

DOSE (kGy)	ETE1 c/ ar	ETE1 s/ ar	ETE2	ETE 3	ETE 4	ETE 5	PE	AMI	AZO	RES	POI	PVA	DET	SULF	THIO
0	9,60	9,60	8,61	7,95	8,29	8,10	6,72	10,06	12,80	12,27	1,41	4,17	7,67	6,66	7,74
2	9,20	8,80	8,62												
5	9,10		8,51												
10	9,00			7,96	8,10		5,90	9,99	12,77	12,26	1,40	3,36	7,60	6,36	6,47
15	8,20	8,00		7,89			6,05	9,97	12,76	12,24	1,40	3,07	7,57	6,27	6,18
20				7,76	7,65		6,68	9,95	12,76	12,03	1,40	2,98	7,55	6,09	5,82
25							6,28	9,92	12,73	11,98	1,42	2,89	7,51	5,96	5,40
30				7,65			6,40	9,90	12,66	11,99	1,41	2,80	7,47	5,89	5,04
50					7,01	7,10									

APÊNDICE 2

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
DAS AMOSTRAGENS DOS EFLUENTES DOS DIFERENTES
PONTOS DE COLETA DA INDÚSTRIA

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes no efluente coletado diretamente da indústria

AMOSTRA	Clorof. (mg/L)	PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	Tetracl. (mg/L)	Dicimet. (mg/L)	Diclet. (mg/L)	Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	MIC (mg/L)	Fenol (mg/L)
ETE 1	0,828	0,870	3,571	9,746	3,159	87,920	9,90	6,30	9,30	na	2,80
ETE 2	0,180	na	na	na	na	2,650	<0,10	1,10	1,50	na	3,20
ETE 3	na	na	na	na	na	0,230	<0,10	1,80	0,13	na	<0,10
ETE 4	0,510	<0,010	0,251	<0,010	<0,010	51,321	<0,10	13,08	24,33	24,21	2,32
ETE5	0,830	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	65,750	<0,10	25,31	27,21	33,96	1,92
POI	na	na	<0,010	na	na	28,400	<0,10	<0,10	<0,10	na	0,60
PVA	na	na	na	na	na	<0,010	<0,10	0,30	<0,10	na	1,90
RESINAS	na	na	na	na	na	<0,010	<0,10	6,22	<0,10	na	1,60
PE	na	na	na	na	na	<0,010	<0,10	<0,10	<0,10	na	0,60
DET	na	na	na	na	na	<0,010	<0,10	0,27	0,23	na	1,10
SULF	<0,010	na	<0,010	<0,010	na	0,150	<0,10	<0,10	<0,10	na	<0,10
THIODAN	<0,010	na	<0,010	<0,010	<0,010	1,850	<0,10	<0,10	<0,10	na	0,40
AZO	0,220	0,260	<0,010	na	na	11,380	<0,10	26,15	32,14	7,76	7,10
AMINAS	na	na	na	na	na	na	<0,10	<0,10	<0,10	na	<0,10

na = não analisado

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes no efluente industrial da primeira amostragem com ar (**ETE1 c/ar**) e variação após irradiação com feixe de elétrons

Dose (kGy)	Clorof. (mg/L)	PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	Tetracl. (mg/L)	Diclm. (mg/L)	Diclet. (mg/L)	Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	Fenol (mg/L)
0	0,828	0,870	3,571	9,746	3,159	87,927	9,90	6,30	9,30	2,80
5	0,330	0,499	2,060	8,282	2,014	69,319	6,80	3,10	4,12	2,71
10	0,088	0,236	1,088	3,760	0,801	56,368	5,30	2,01	2,41	2,62
15	0,039	0,094	0,543	2,169	<0,010	43,502	4,90	1,11	1,03	2,50

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes no efluente industrial da primeira amostragem sem ar (**ETE1 s/ar**) e variação após irradiação com feixe de elétrons

Dose (kGy)	Clorof. (mg/L)	PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	Tetracl. (mg/L)	Diclm. (mg/L)	Diclet. (mg/L)	Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	Fenol (mg/L)
0	0,828	0,870	3,571	9,746	3,159	87,927	9,90	6,30	9,30	2,80
2	<0,010	<0,010	0,368	2,368	<0,010	30,875	3,03	0,71	0,70	1,41
15	<0,010	<0,010	0,325	1,683	<0,010	38,089	5,24	0,82	0,70	2,42

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes no efluente industrial da segunda amostragem (**ETE2**) e variação após irradiação com feixe de elétrons

Dose (kGy)	Clorofórmio (mg/L)	Dicloroetano (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	Fenol (mg/L)
0.0	0.180	2.650	1.10	1.50	3.20
1.0	0.150	2.650	0.93	1.12	3.70
2.0	0.080	1.653	0.43	0.80	3.60
3.0	0.080	1.552	0.50	0.80	4.20
5.0	0.071	1.701	0.42	0.50	3.20

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes no efluente industrial da terceira amostragem (**ETE3**) e variação após irradiação com feixe de elétrons

Dose (kGy)	Dicloroetano (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	Fenol (mg/L)
0	0.232	1.801	0.126	0.040
2	0.229	0.229	0.121	0.052
5	0.189	1.670	0.113	0.128
10	0.111	1.272	0.091	0.232
15	0.077	0.956	0.032	0.240
20	0.028	0.581	<0,010	0.248
30	<0,010	<0,010	<0,010	0.228

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes no efluente industrial da quarta amostragem (**ETE4**) e variação após irradiação com feixe de elétrons

Dose (kGy)	Clorof. (mg/L)	TCE (mg/L)	MIC (mg/L)	Dicloroet. (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	Fenol (mg/L)
0.0	0,510	0,251	24,21	51,321	13,08	24,33	2,32
10	0,151	0,191	15,10	24,330	6,11	14,23	3,45
20	<0,010	0,047	3,10	4,820	0,71	3,07	3,90
50	<0,010	<0,010	<0,10	<0,010	<0,10	1,11	0,10

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes no efluente industrial da quinta amostragem (**ETE5**) e variação após irradiação com feixe de elétrons

Dose (kGy)	Clorof. (mg/L)	MIC (mg/L)	Dicloroet. (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	Fenol (mg/L)
0	0,830	33,96	65,750	25,31	27,21	1,92
5	0,718	19,24	35,752	4,30	3,32	2,20
10	<0,010	10,58	24,691	0,85	0,68	3,50
20	<0,010	2,83	11,381	<0,10	<0,10	3,86
50	<0,010	<0,10	0,328	<0,10	<0,10	<0,10

Concentrações de **compostos orgânicos** presentes nas diferentes **unidades do complexo industrial** e variação após irradiação com feixe de elétrons

DOSE (kGy)	Dicloroetano (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Xileno (mg/L)	Fenol (mg/L)
P E				
0	<0,10	<0,10	<0,10	0,6
10				0,6
15				0,1
20				0,1
25				0,1
30				0,1
RES				
0	<0,10	6,225	<0,10	1,6
10		5,722		1,7
15		4,927		2,6
20		5,374		3,2
25		3,873		2,2
30		3,127		2,0
POI				
0	28,400	<0,10	<0,10	0,6
10	24,803			0,1
15	16,454			0,1
20	14,238			0,1
25	10,662			0,4
30	22,242			0,3
PVA				
0	<0,10	0,304	<0,10	1,9
10		0,043		1,6
15		0,030		1,4
20		0,022		1,4
25		0,013		1,1
30		0,110		1,5

DET				
0	<0,10	0,150	0,248	1,1
10		0,165	0,245	1,4
15		0,220	0,228	2,0
20		0,270	0,155	1,6
25		0,231	0,131	2,2
30		0,146	0,100	2,1
SULF				
0	0,148	<0,10	<0,10	<0,10
10	0,062			
15	0,049			
20	0,043			
25	0,035			
30	0,038			
THIO				
0	1,848	<0,10	<0,10	0,4
10	0,688			0,3
15	0,822			0,5
20	0,611			0,3
25	0,546			0,4
30	0,420			0,3
AZO				
0	11,380	26,15	32,14	7,10
10	7,250	7,25	21,33	7,23
15	5,121	7,12	11,21	9,12
20	3,121	5,52	9,74	10,2
25	2,989	4,32	9,02	9,30
30	0,564	2,21	7,64	8,14
AMI				
0	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
10				
15				
20				
25				
30				

APÊNDICE 3

RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS
AMOSTRAGENS DOS DIFERENTES PONTOS DE COLETA DA
ETE - SUZANO

UNA

DOSE (kGy)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	ST (mg/L)	SV (mg/L)	pH
A1							
0,0	1200,0	601,0	na	na	na	na	8,17
5,0	1160,0	475,0	na	na	na	na	7,76
10,0	1200,0	370,0	na	na	na	na	7,51
A2							
0,0	1040,0	641,0	na	na	na	na	8,31
5,0	840,0	480,0	na	na	na	na	8,21
10,0	840,0	404,0	na	na	na	na	7,44
A3							
0,0	1512,9	1330,0	216,0	128,0	4488,0	684,0	8,23
10,0	1671,0	1559,0	192,0	132,0	4532,0	666,0	7,86
20,0	1560,0	1185,0	160,0	124,0	4614,0	750,0	7,66
50,0	na	na	na	na	na	na	7,21
100,0	1457,0	814,0	400,0	264,0	4834,0	850,0	7,02
200,0	na	na	na	na	na	na	7,03
A4							
0,0	2000,0	686,0	na	na	na	na	8,64
10,0	1600,0	599,0	na	na	na	na	8,45
20,0	1880,0	472,0	na	na	na	na	8,35
A5							
0,0	1075,0		134,0	103,0	2343,0	318,0	8,01
10,0	1045,0		132,0	96,0	2560,0	502,0	7,72
20,0	1067,0	811,0	110,0	90,0	2670,0	610,0	7,45
50,0	1062,0	228,0	122,0	94,0	2826,0	752,0	7,26
A6							
0,0	1029,0	672,0	228,0	144,0	2872,0	546,0	7,99
10,0	954,0	583,0	196,0	148,0	2912,0	568,0	7,85
20,0	935,0	603,0	204,0	140,0	2936,0	606,0	7,45
50,0	391,5	391,0	228,0	160,0	3070,0	704,0	7,37
A7							
0,0	2192,8	1430,0	693,0	427,0	4574,0	974,0	8,68
10,0	2490,0	1144,0	780,0	513,0	4760,0	1034,0	8,07
20,0	2112,0	632,0	633,0	413,0	4772,0	1138,0	7,95
50,0	2305,0	563,0	587,0	387,0	4764,0	1054,0	7,65
A8							
0,0	1514,6	966,7	194,0	124,0	3720,0	598,0	8,08
20,0	1492,2	625,0	180,0	134,0	3830,0	730,0	7,89
50,0	1447,3	554,6	160,0	112,0	4080,0	908,0	8,09
100,0	1376,9	348,1	384,0	276,0	4070,0	938,0	7,84
200,0	1229,6	247,6	910,0	616,0	4320,0	1102,0	7,50
A9							
0,0	811,0	625,0	224,0	150,0	2338,0	434,0	8,01
20,0	732,3	355,4	197,0	140,0	2354,0	500,0	7,97
50,0	730,3	371,3	328,0	232,0	2504,0	630,0	7,81
100,0	685,0	257,2	602,0	400,0	2528,0	622,0	7,43

GRADE GROSSA

DOSE (kGy)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	ST (mg/L)	SV (mg/L)	pH
A1							
0,0	1200,0	847,0	na	na	na	na	7,43
2,0	1160,0	697,0	na	na	na	na	7,42
10,0	1040,0	341,0	na	na	na	na	7,29
A2							
0,0	880,0	357,0	na	na	na	na	7,32
2,0	760,0	296,0	na	na	na	na	7,29
10,0	800,0	67,0	na	na	na	na	7,12
A3							
0,0	1980,0	423,0	328,0	288,0	3182,0	800,0	7,45
10,0	1695,0	1270,0	384,0	252,0	3040,0	688,0	7,33
20,0	1735,0	1144,0	493,0	300,0	3246,0	814,0	7,31
50,0							7,24
100,0	1885,0	1231,0	913,0	573,0	3664,0	1052,0	7,12
200,0	1885,0	1231,0	913,0	573,0	3664,0	1052,0	7,11
A4							
0,0	1480,0	621,0	na	na	na	na	7,93
10,0	1040,0	476,0	na	na	na	na	7,84
20,0	1200,0	415,0	na	na	na	na	7,88
A5							
0,0	622,0	596,0	117,0	89,0	1256,0	226,0	7,51
10,0	603,0	324,0	109,0	91,0	1306,0	276,0	7,44
20,0	583,0	379,0	96,0	78,0	1360,0	318,0	7,11
50,0	543,0	754,0	104,0	82,0	1434,0	406,0	7,02
A6							
0,0	400,0	335,0	124,0	120,0	1076,0	262,0	7,43
10,0	378,0	353,0	102,0	90,0	1064,0	292,0	7,23
20,0	367,0	218,0	122,0	92,0	1132,0	304,0	7,11
50,0	378,0	130,0	193,0	136,0	540,0	178,0	7,02
A7							
0,0	748,0	633,0	123,0	100,0	1080,0	232,0	7,21
10,0	605,0	355,0	116,0	92,0	1138,0	286,0	6,96
20,0	562,0	249,0	113,0	87,0	1182,0	312,0	6,95
50,0	546,0	215,0	203,0	173,0	1238,0	376,0	6,11

GRADE MÉDIA

DOSE (kGy)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	ST (mg/L)	SV (mg/L)	pH
A1							
0,0	818,0	331,2	480,0	353,0	2820,0	1180,0	7,85
5,0	814,2	217,4	487,0	333,0	2508,0	864,0	7,22
10,0	604,6	164,6	280,0	200,0	2404,0	832,0	7,35
A2							
0,0	720,6	258,5	332,0	280,0	1116,0	452,0	6,62
2,0	712,6	280,7	324,0	264,0	1136,0	424,0	6,86
10,0	639,7	271,7	255,0	250,0	1136,0	556,0	6,70
A3							
0,0	601,0	231,3	468,0	268,0	2100,0	432,0	7,50
5,0	561,6	226,8	280,0	168,0	1888,0	712,0	7,41
10,0	614,8	416,2	260,0	164,0	1156,0	468,0	7,48
A4							
0,0	515,6	336,8	200,0	164,0	1640,0	378,0	7,77
5,0	685,7	398,0	88,0	92,0	1492,0	252,0	7,62
10,0	669,4	400,9	13,0	18,0	1616,0	404,0	7,2
A5							
0,0	643,6	244,5	164,0	144,0	928,0	312,0	7,56
5,0	595,4	221,8	204,0	168,0	804,0	200,0	7,49
10,0	628,9	251,3	196,0	156,0	816,0	336,0	7,18
A6							
0,0	517,3	348,3	510,0	450,0	1544,0	na	7,60
5,0	731,6	215,5	450,0	330,0	862,0	na	7,70
10,0	894,6	340,0	530,0	430,0	1480,0	na	7,67
A7							
0,0	635,8	337,5	317,0	263,0	1276,0	432,0	7,65
10,0	596,5	367,8	322,0	257,0	1390,0	538,0	7,54
20,0	635,8	375,0	363,0	283,0	1378,0	440,0	7,49
50,0	600,4	447,5	483,0	346,0	1418,0	502,0	7,00
A8							
0,0	853,1	435,7	337,0	280,0	1546,0	414,0	7,55
10,0	763,2	373,8	265,0	217,0	1564,0	450,0	7,54
20,0	835,2	356,5	323,0	269,0	1714,0	600,0	7,32
50,0	831,2	345,9	480,0	369,0	1768,0	668,0	7,21

DECANTADOR PRIMÁRIO

DOSE (kGy)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	ST (mg/L)	SV (mg/L)	pH
A1							
0,0	746,8	449,0	200,0	116,0	1776,0	452,0	7,55
5,0	724,2	311,7	112,0	70,0	1796,0	488,0	7,65
10,0	740,4	306,7	138,0	76,0	1836,0	544,0	7,44
A2							
0,0	639,7	417,0	113,0	110,0	1524,0	516,0	7,52
5,0	672,1	290,3	106,0	96,0	1524,0	1220,0	7,39
10,0	643,7	285,0	na	na	1516,0	100,0	7,30
A3							
0,0	1474,6	901,7	346,0	213,0	1636,0	976,0	7,94
5,0	829,6	266,5	268,0	160,0	2188,0	1052,0	7,84
10,0	610,8	363,7	260,0	168,0	2528,0	236,0	7,88
A4							
0,0	344,2	165,6	na	na	1168,0	256,0	7,28
5,0	277,3	143,4	56,0	52,0	968,0	136,0	7,28
10,0	316,4	164,0	34,0	40,0	1176,0	292,0	7,08
A5							
0,0	520,6	200,8	72,0	50,0	772,0	192,0	8,04
5,0	417,2	173,8	86,0	26,0	758,0	234,0	7,07
10,0	436,1	173,6	20,0	14,0	782,0	226,0	7,75
A6							
0,0	549,9	327,3	380,0	220,0	1124,0	308,0	8,53
5,0	590,0	285,3	196,0	128,0	1428,0	360,0	8,45
10,0	531,1	435,7	228,0	160,0	1364,0	368,0	8,35

EFLUENTE FINAL

DOSE (kGy)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	ST (mg/L)	SV (mg/L)	pH
A1							
0,0	195,0	25,6	62,0	26,0	1504,0	380,0	7,01
5,0	152,3	24,5	60,0	30,0	1460,0	324,0	7,00
10,0	233,8	52,1	120,0	62,0	1604,0	424,0	6,59
A2							
0,0	161,9	34,4	29,0	29,0	1304,0	152,0	7,99
2,0	271,3	42,6	na	na	1200,0	136,0	7,19
10,0	174,1	41,0	72,0	48,0	1396,0	356,0	7,13
A3							
0,0	161,6	24,7	21,0	3,0	1816,0	292,0	7,61
5,0	162,6	33,4	10,0	3,0	1260,0	268,0	7,65
10,0	149,8	28,9	62,0	36,0	2072,0	500,0	7,50
A4							
0,0	68,4	14,4	18,0	12,0	732,0	116,0	7,97
5,0	77,1	25,4	na	na	na	na	7,47
10,0	79,1	23,6	na	na	na	na	7,40
A5							
0,0	223,3	39,3	29,0	20,0	1112,0	106,0	7,90
5,0	210,7	27,3	27,0	23,0	692,0	134,0	7,89
10,0	213,8	34,7	55,0	53,0	720,0	46,0	7,63
A6							
0,0	256,1	55,8	96,0	76,0	1112,0	176,0	8,07
5,0	231,3	71,5	120,0	76,0	1118,0	320,0	7,98
10,0	198,6	43,7	100,0	80,0	1128,0	280,0	7,93
A7							
0,0	80,7	17,4	21,5	18,2	878,0	122,0	7,00
2,0	77,8	23,6	18,9	17,6	956,0	176,0	6,90
5,0	79,7	24,8	36,0	30,0	950,0	152,0	6,91
10,0	70,9	29,6	47,0	35,0	930,0	156,0	6,80
A8							
0,0	72,9	10,2	15,0	14,5	940,0	78,0	7,81
2,0	68,9	16,4	11,2	10,8	924,0	84,0	7,77
5,0	69,9	16,9	8,8	8,4	964,0	116,0	7,72
10,0	50,0	17,5	14,7	13,7	918,0	104,0	7,50

APÊNDICE 4

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO TOTAL,
INORGÂNICO E CARBONO ORGÂNICO TOTAL
DAS AMOSTRAGENS DOS DIFERENTES PONTOS DE COLETA
DA ETE - SUZANO

UNA

AMOSTRA	CARBONO TOTAL CT (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO CI (mg/L)	CARBONO ORGÂNICO COT (mg/L)
A1			
0,0	379,7	64,0	315,7
2,0	396,7	32,8	363,8
10,0	400,0	34,2	365,8
A2			
0,0	364,2	24,2	340,0
2,0	357,4	26,9	330,5
10,0	365,2	30,8	334,4
A3			
0,0	427,6	36,7	390,8
20,0	450,0	26,1	423,8
50,0	410,0	23,0	383,0
100,0	366,3	8,2	358,1
200,0	210,7	4,0	206,7
A4			
0,0	393,6	31,9	361,6
10,0	388,3	32,8	355,5
20,0	379,1	32,6	346,5
A5			
0,0	186,7	22,4	164,2
10,0	194,8	20,1	174,7
20,0	196,0	17,5	178,4
50,0	163,7	6,5	157,1
A6			
0,0	398,4	18,6	379,7
10,0	401,2	20,7	380,5
20,0	215,9	23,3	192,5
50,0	412,4	22,7	389,7
A7			
0,0	331,0	23,5	307,4
10,0	341,0	20,3	320,6
20,0	339,3	22,1	317,2
50,0	304,0	26,1	278,0
A8			
0,0	421,6	36,8	384,7
20,0	468,4	30,4	438,0
50,0	479,0	23,7	455,3
100,0	371,4	12,6	358,8
200,0	172,4	6,7	165,6
A9			
0,0	333,9	18,9	315,0
20,0	345,1	17,7	327,4
50,0	342,9	15,4	327,5
100,0	198,4	10,3	188,0
200,0	75,9	5,0	70,8

GRADE GROSSA

AMOSTRA	CARBONO TOTAL CT (mg/l)	CARBONO INORGÂNICO CI (mg/l)	CARBONO ORGÂNICO COT (mg/l)
A1			
0,0	244,5	41,3	203,3
2,0	260,9	35,5	225,4
10,0	274,5	25,0	249,5
A2			
0,0	198,4	35,6	162,8
2,0	201,7	27,4	174,3
10,0	202,1	26,3	175,8
A3			
0,0	378,9	50,4	328,5
10,0	394,7	36,4	358,2
20,0	400,6	36,0	364,6
50,0	380,6	16,0	344,4
100,0	350,4	18,7	331,7
200,0	170,6	5,8	164,7
A4			
0,0	249,8	35,4	214,3
10,0	270,6	32,4	238,2
20,0	272,4	32,3	240,1
A5			
0,0	131,6	25,2	106,4
10,0	153,0	21,0	132,0
20,0	151,2	18,2	132,9
50,0	96,5	6,7	89,8
A6			
0,0	205,0	23,7	181,2
10,0	215,8	23,6	192,2
20,0	411,7	20,8	390,8
50,0	217,2	23,2	193,9
A7			
0,0	109,9	21,3	88,6
10,0	146,3	13,1	133,2
20,0	142,0	8,4	133,5
50,0	126,8	2,7	124,1

GRADE MÉDIA

AMOSTRA	CARBONO TOTAL CT (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO CI (mg/L)	CARBONO ORGÂNICO COT (mg/L)
A1			
0,0	321,0	104,2	216,8
5,0	313,8	93,3	220,4
10,0	336,0	83,2	252,8
A2			
0,0	647,4	42,0	605,3
5,0	663,8	35,6	628,2
10,0	733,8	30,2	703,5
A3			
0,0	227,5	59,4	168,0
5,0	268,7	60,1	208,6
10,0	160,2	55,0	105,1
A4			
0,0	969,6	89,6	879,9
5,0	998,3	83,7	914,5
10,0	973,7	82,8	890,9
A5			
0,0	687,4	71,2	616,2
5,0	633,2	47,6	585,5
10,0	759,0	41,1	718,4
A6			
0,0	382,0	72,2	309,7
5,0	322,1	59,3	262,7
10,0	359,8	36,3	323,5
A7			
0,0	348,3	100,6	247,7
5,0	317,6	69,3	248,2
10,0	394,5	94,8	299,7
A8			
0,0	139,9	37,6	102,3
5,0	138,0	32,8	105,2
10,0	137,3	29,2	108,0

DECANTADOR PRIMÁRIO

AMOSTRA	CARBONO TOTAL CT (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO CI (mg/L)	CARBONO ORGÂNICO COT (mg/L)
A1			
0,0	576,4	142,6	433,8
5,0	575,0	131,9	440,1
10,0	567,3	129,0	438,3
A2			
0,0	877,5	70,8	806,6
5,0	886,0	67,3	818,6
10,0	865,6	66,4	799,2
A3			
0,0	213,2	47,4	165,7
5,0	297,8	40,8	257,0
10,0	478,3	48,7	429,6
A4			
0,0	527,8	59,2	468,5
5,0	462,9	52,0	410,8
10,0	527,8	46,3	481,5
A5			
0,0	602,0	58,2	543,8
5,0	684,1	66,9	617,1
10,0	703,2	68,0	635,1
A6			
0,0	225,0	67,3	157,6
5,0	249,7	63,2	186,5
10,0	246,8	59,5	187,2

EFLUENTE FINAL

AMOSTRA	CARBONO TOTAL CT (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO CI (mg/L)	CARBONO ORGÂNICO COT (mg/L)
A1			
0,0	214,0	147,4	66,6
5,0	207,8	135,3	72,5
10,0	256,2	117,2	139,0
A2			
0,0	430,0	88,2	342,1
5,0	407,9	79,3	328,6
10,0	398,0	76,4	321,6
A3			
0,0	176,6	74,8	102,8
5,0	171,2	68,3	102,9
10,0	185,4	61,9	123,5
A4			
0,0	248,7	64,8	184,6
5,0	225,7	55,8	169,8
10,0	217,5	51,9	165,5
A5			
0,0	440,4	85,7	354,7
5,0	418,2	74,2	343,9
10,0	381,0	67,4	313,5
A6			
0,0	169,0	107,7	61,3
5,0	167,9	100,0	67,9
10,0	166,2	102,9	63,5
A7			
0,0	127,7	78,8	48,9
5,0	119,5	67,3	52,2
10,0	102,4	56,0	46,4
A8			
0,0	79,8	63,0	16,8
2,0	75,4	59,7	15,6
5,0	73,6	58,8	14,9
10,0	70,3	56,3	14,0
20,0	62,4	32,9	29,5

APÊNDICE 3

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
DAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES PONTOS DE COLETA
DA FTE - SUZANO

UNA

			Dicloro		Dibromo							
DOSE	Clorofórmio	TCE	bromo	PCE	cloro	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A1												
0,0	1863	30	51	18	935	88	2396	1563	300	1300	2100	6000
2,0	1659	21	6	<10	96	77	2485	1502	<100	1200	1050	6400
10,0	253	<20	<20	<10	56	25	1987	1201	<100	700	<200	7500
A2												
0,0	1870	47	528	51	1210	91	2033	<100	5600	200	400	5900
2,0	1823	21	166	<10	861	64	1985	<100	3400	<100	<100	3400
10,0	857	<20	136	<10	484	26	1365	<100	1800	<100	<100	4500
A3												
0,0	2082	133	<20	923	1435	58	25695	5968	35000	4700	500	7800
10,0	1902	<20	<20	798	850	<20	18564	4856	28200	3900	400	6200
20,0	858	<20	<20	345	420	<20	5236	1231	18100	3600	150	3900
50,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	1200	2500	<100	4500
100,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
200,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A4												
0,0	718	113	154	<10	287	173	5961	<100	<100	2400	2500	6200
10,0	532	49	55	<10	118	142	1256	<100	<100	1100	1800	5900
20,0	76	23	46	<10	88	150	<50	<100	<100	<100	<100	6600
A5												
0,0	104	59	33	<10	<20	33	2551	1239	<100	500	1500	7800
10,0	32	53	30	<10	<20	29	<50	<100	<100	<200	800	7000
20,0	24	51	<20	<10	<20	25	<50	<100	<100	<200	600	8100
50,0	22	<20	<20	<10	<20	<10	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A6												
0,0	90	155	36	<10	<20	<20	1295	986	<100	12000	67200	3200
10,0	56	79	30	<10	<20	<20	<50	<100	<100	5600	31200	3500
20,0	53	63	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	1500	2500	4500
50,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500

UNA

DOSE	Clorofórmio	TCE	Dicloro bromo metano	PCE	Dibromo cloro metano	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A7												
0,0	166	682	32	<10	53	495	9685	4523	3700	<100	<100	4000
10,0	105	117	29	<10	39	21	2685	1214	1200	<100	<100	3500
20,0	49	48	20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	2000
50,0	28	23	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A8												
0,0	510	210	611	618	70	143	6523	<100	<100	6000	23000	4180
10,0	183	156	323	93	<20	103	3564	<100	<100	7000	15000	2000
20,0	138	159	417	24	<20	21	962	<100	<100	2000	5200	2950
50,0	72	51	44	<20	<20	16	<50	<100	<100	<100	<100	4000
100,0	<20	<20	25	<20	<20	<10	<50	<100	<100	<100	<100	<500
200,0	<20	<20	<20	<20	<20	<10	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A9												
0,0	652	1025	<20	<20	<20	317	19852	22264	<100	769	26641	4180
20,0	<20	413	<20	<20	<20	143	849	835	<100	90	1487	4000
50,0	<20	295	<20	<20	<20	<10	85	<100	<100	<100	290	2182
100,0	<20	130	<20	<20	<20	<10	<50	<100	<100	<100	<100	<500
200,0	<20	<20	<20	<20	<20	<10	<50	<100	<100	<100	<100	<500

GRADE GROSSA

DOSE	Clorofórmio	TCE	Dicloro bromo metano	PCE	Dibromo cloro metano	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A1												
0,0	1804	123	234	65	261	58	1256	<100	3800	400	1900	<500
2,0	891	97	<20	<10	122	58	1198	<100	3200	<100	2100	<500
10,0	85	<20	<20	<10	97	83	962	<100	1900	<100	<100	<500
A2												
0,0	1573	27	523	45	1100	101	3579	1256	3100	1100	500	5000
2,0	501	<20	178	<10	826	69	3256	<100	2500	3700	300	7000
10,0	26	<20	<20	<10	523	62	2958	<100	<100	<100	<100	2100
A3												
0,0	911	55	<20	67	2043	51	15986	7853	16100	72000	2100	7500
10,0	625	<20	<20	<10	1856	<20	11327	1256	8200	43200	1900	2100
20,0	321	<20	<20	<10	623	<20	859	<100	2100	3500	<100	4300
100,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
200,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A4												
0,0	63	85	132	<10	221	77	12365	<100	<100	22300	5200	3200
10,0	35	52	30	<10	59	28	6958	<100	<100	10400	3500	5700
20,0	30	42	25	<10	31	22	563	<100	<100	4300	<100	2500
A5												
0,0	119	57	50	<10	136	43	6587	1799	<100	15900	25700	3200
10,0	30	55	25	<10	25	32	3156	<100	<100	16100	18600	7300
20,0	31	52	15	<10	22	21	265	<100	<100	8900	10900	8100
50,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	2000	<100	<500
A6												
0,0	85	93	66	<10	36	16	1562	<100	<100	9700	12900	3200
10,0	60	67	26	<10	18	15	<50	<100	<100	4500	8700	3600
20,0	43	48	21	<10	12	11	<50	<100	<100	3500	3400	2100
50,0	34	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500

GRADE GROSSA

DOSE	Clorofórmio	TCE	Dicloro bromo metano	PCE	Dibromo cloro metano	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A7												
0,0	403	9270	32	<10	25	101	14623	5621	18600	1000	2200	16400
10,0	67	42	<20	<10	26	63	7485	2213	9200	<200	<200	18200
20,0	63	49	<20	<10	<20	12	2566	1245	<100	<100	<100	5000
50,0	39	23	<20	<10	<20	13	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A8												
0,0	225	255	235	16	1118	55	1124	<100	<100	1400	3400	7690
10,0	84	90	<20	<10	105	52	<50	<100	<100	<100	<100	5660
20,0	64	67	<20	<10	50	34	<50	<100	<100	<100	<100	3170
50,0	58	46	<20	<10	32	25	<50	<100	<100	<100	<100	2650
A9												
0,0	403	152	52	42	25	130	4532	3142	<100	1450	12190	2563
10,0	<20	92	31	21	<20	120	1562	1245	<100	653	8523	1987
20,0	<20	23	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
50,0	<20		<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500

GRADE MÉDIA

DOSE	Clorofórmio	TCE	Dicloro bromo metano	PCE	Dibromo cloro metano	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A1												
0,0	1000	<20	<20	<20	<20	60	5321	1965	<100	1263	2230	<500
5,0	223	<20	<20	<20	<20	<20	2218	259	<100	1190	1254	1523
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	1562	<100	<100	<100	<100	<500
A2												
0,0	1230	<20	<20	<20	<20	<20	4752	1483	1700	515	1847	1569
5,0	106	<20	<20	<20	<20	<20	2825	1232	956	252	696	1398
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	252	<100	<100	985
A3												
0,0	1221	<20	<20	50	<20	<20	3762	<100	<100	2569	<100	1989
5,0	470	<20	<20	<20	<20	<20	998	<100	<100	1125	<100	2156
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	236	<100	<100	663	<100	998
A4												
0,0	1300	320	<20	100	<20	40	1862	<100	<100	<100	<100	<500
5,0	127	<20	<20	<20	<20	<20	398	<100	<100	<100	<100	<500
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A5												
0,0	500	320	<20	100	<20	40	<50	2156	<100	2261	<100	958
5,0	100	<20	<20	<20	<20	<20	<50	662	<100	1124	<100	1210
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	352	<100	651
A6												
0,0	700	66	<20	70	<20	<20	1998	<100	<100	<100	3512	1500
5,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	685	<100	<100	<100	1256	728
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	369	<100	<100	<100	992	<500

GRADE MÉDIA

			Dicloro		Dibromo							
DOSE	Clorofórmio	TCE	bromo	PCE	cloro	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
			metano		metano							
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A7												
0,0	652	<20	100	38	<20	54	5652	3521	<100	2120	1220	<500
10,0	<20	<20	58	<20	<20	24	4523	1221	<100	1190	<100	1523,0
20,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	652	<100	<100	1200	<100	1120,0
50,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A8												
0,0	<20	22	492	46	<20	247	5577	1313	1521	520	1257	1791,0
10,0	<20	<20	322	<20	<20	89	181	<100	<100	<100	<100	1389,0
20,0	<20	<20	181	<20	<20	<20	87	<100	<100	<100	<100	<500
50,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500

DECANTADOR PRIMÁRIO

DOSE	Clorofórmio	TCE	Dicloro bromo metano	PCE	Dibromo cloro metano	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A1												
0,0	1200	<20	<20	<20	<20	<20	1526	985	<100	1125	<100	<500
5,0	550	<20	<20	<20	<20	<20	253	<100	<100	651	<100	998
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A2												
0,0	1360	<20	<20	<20	<20	<20	985	1125	<100	<100	<100	857
5,0	151	<20	<20	<20	<20	<20	<50	653	<100	<100	<100	<500
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A3												
0,0	470	460	<20	100	<20	<20	3689	<100	<100	1596	<100	1500
5,0	35	40	<20	<20	<20	<20	1524	<100	<100	952	<100	987
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	259	<100	<100	236	<100	<500
A4												
0,0	1222	28	<20	50	<20	<20	<50	<100	<100	<100	1824	<500
5,0	127	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	652	<500
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A5												
0,0	3331	40	<20	100	<20	<20	2564	<100	<100	852	<100	<500
5,0	470	<20	<20	<20	<20	<20	1251	<100	<100	221	<100	<500
10,0	100	<20	<20	<20	<20	<20	985	<100	<100	<100	<100	<500
A6												
0,0	150	40	<20	50	<20	<20	<50	2695	<100	897	959	1625
5,0	50	<20	<20	<20	<20	<20	<50	1552	<100	235	562	1752
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	632	<100	<100	<100	621

EFLUENTE FINAL

DOSE (kGy)	Clorofórmio (ug/L)	TCE (ug/L)	Dicloro bromo metano (ug/L)	PCE (ug/L)	Dibromo cloro metano (ug/L)	Bromofórmio (ug/L)	Dicloroetano (ug/L)	MIC (ug/L)	Benzeno (ug/L)	Tolueno (ug/L)	Xileno (ug/L)	Fenol (ug/L)
A1												
0,0	1015	<20	<20	<20	<20	<20	398	<100	<100	653	252	625
5,0	82	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	1232
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A2												
0,0	1101	<20	<20	<20	<20	<20	1852	<100	<100	322	125	<500
5,0	151	<20	<20	<20	<20	<20	359	<100	<100	<100	<100	852
10,0	50	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A3												
0,0	980	<20	<20	100	<20	<20	<50	<100	<100	958	<100	659
5,0	410	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	1256
10,0	40	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A4												
0,0	805	188	<20	50	<20	<20	453	<100	<100	<100	1256	<500
5,0	521	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
10,0	45	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A5												
0,0	3331	40	<20	100	<20	<20	865	<100	<100	1317	<100	865
5,0	470	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	814	<100	1101
10,0	55	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A6												
0,0	113	<20	<20	<20	<20	<20	542	<100	<100	<100	<100	<500
5,0	50	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
10,0	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500

EFLUENTE FINAL

			Dicloro		Dibromo							
DOSE	Clorofórmio	TCE	bromo	PCE	cloro	Bromofórmio	Dicloroetano	MIC	Benzeno	Tolueno	Xileno	Fenol
			metano		metano							
(kGy)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)
A7												
0,0	243	176	45	<10	474	159	1623	<100	<100	1970	4000	500
2,0	223	149	<20	<10	409	136	854	<100	<100	1790	2110	1852
5,0	123	89	<20	<10	243	90	556	<100	<100	685	<100	<500
10,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500
A8												
0,0	314	319	<20	35	<20	<20	468	<100	<100	<100	2512	<500
2,0	<20	26	<20	13	<20	<20	93	<100	<100	<100	965	<500
5,0	<20	<20	<20	<10	<20	<20	<50	<100	<100	<100	<100	<500

APÊNDICE 6

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DAS
AMOSTRAGENS DOS DIFERENTES PONTOS DE COLETA DA
ETE - SUZANO

UNA

DOSE (kGy)	ácido oxálico (mg/L)	ácido tartárico (mg/L)	ácido ascorbico (mg/L)	ácido fórmico (mg/L)	ácido acético (mg/L)
A1					
0,0	<10	<6	<10	<5	611
2,0	<10	<6	<10	<5	523
10,0	<10	<6	<10	<5	458
A2					
0,0	<10	<6	<10	<5	611
2,0	<10	<6	<10	<5	523
10,0	<10	<6	<10	<5	458
A3					
0,0	<10	<6	<10	<5	591
10,0	<10	<6	<10	57	750
20,0	<10	<6	<10	66	798
50,0	<10	<6	<10	63	657
100,0	321	67	<10	73	163
200,0	53	<6	<10	<5	<5
A4					
0,0	<10	<6	<10	<5	294
10,0	<10	<6	<10	<5	314
20,0	<10	<6	<10	<5	425
A5					
0,0	<10	<6	16	<5	134
10,0	<10	<6		<5	132
20,0	103	19	295	<5	84
50,0	119	<6	321	<5	6
A6					
0,0	<10	<6	<10	8	450
10,0	<10	<6	<10	<5	454
20,0	48	<6	59	<5	126
50,0	<10	<6	54	11	373
A7					
0,0	<10	<6	<10	<5	349
10,0	<10	<6	<10	<5	337
20,0	<10	<6	18	7	319
50,0	184	35	553	<5	236
A8					
0,0	<10	<6	<10	<5	394
10,0	<10	<6	<10	10	335
20,0	<10	<6	<10	10	371
50,0	231	36	<10	35	354
100,0	327	36	817	22	149
200,0	399	58	531	7	8
A9					
0,0	<10	<6	<10	12	1756
20,0	148	<6	461	48	245
50,0	201	<6	575	37	115
100,0	162	35	214	6	7
200,0	122		209		3

GRADE GROSSA

DOSE (kGy)	ácido oxálico (mg/L)	ácido tartárico (mg/L)	ácido ascorbico (mg/L)	ácido fórmico (mg/L)	ácido acético (mg/L)
A1					
0,0	<10	<6	<10	<5	341
2,0	<10	<6	<10	<5	399
10,0	<10	98	34	<5	357
A2					
0,0	22	<6	<10	<5	159
2,0	21	<6	<10	<5	299
10,0	51	7	<10	<5	169
A3					
0,0	<10	<6	<10	<5	445
10,0	22	<6	<10	<5	421
20,0	64	<6	<10	<5	418
50,0	61	<6	<10	<5	359
100,0	216	<6	<10	50	59
200,0	<10	13	<10	<5	<5
A4					
0,0	<10	<6	<10	<5	211
10,0	<10	<6	<10	<5	169
20,0	<10	<6	<10	<5	131
A5					
0,0	<10	<6	11	<5	38
10,0	68	<6	226	<5	44
20,0	107	<6	246	<5	19
50,0	<10	<6	<10	<5	<5
A6					
0,0	<10	<6	<10	<5	162
10,0	19	<6	9	<5	145
20,0	<10	<6	16	<5	429
50,0	77	<6	214	<5	65
A7					
0,0	<10	<6	<10	<5	161
10,0	47	<6	48	<5	143
20,0	92	<6	337	10	120
50,0	146	<6	311	<5	34

ro experimental das análises= 5

GRADE MÉDIA

DOSE (kGy)	ácido oxálico (mg/L)	ácido tartárico (mg/L)	ácido ascorbico (mg/L)	ácido fórmico (mg/L)	ácido acético (mg/L)
A1					
0,0	168	<6	<10	<5	10
5,0	224	<6	<10	<5	5
10,0	242	<6	<10	10	<5
A2					
0,0	35	<6	<10	<5	45
5,0	73	50	<10	<5	56
10,0	140	111	<10	<5	44
A3					
0,0	40	<6	<10	<5	190
5,0	42	<6	<10	<5	135
10,0	51	<6	13	<5	164
A4					
0,0	35,0	<6	<10	<5	188
5,0	45,0	<6	<10	<5	15
10,0	78,0	13	70,0	<5	<5
A5					
0,0	3331	<6	<10	<5	188
5,0	470	<6	<10	<5	15
10,0	<10	223	70	<5	<5
A6					
0,0	113	<6	<10	<5	40
5,0	50	<6	<10	<5	<5
10,0	<10	<6	<10	<5	<5
A7					
0,0	<10	<6	<10	<5	193
10,0	77	<6	72	10	52
20,0	100	<6	105	8	29
50,0	88	<6	102	<5	<5
A8					
0,0	<10	<6	<10	<5	<5
5,0	<10	<6	<10	<5	<5
10,0	<10	<6	<10	<5	<5

DECANTADOR PRIMÁRIO

DOSE (kGy)	ácido oxálico (mg/L)	ácido tartárico (mg/L)	ácido ascorbico (mg/L)	ácido fórmico (mg/L)	ácido acético (mg/L)
A1					
0,0	494	<6	107	<5	30
5,0	224	<6	<10	<5	7
10,0	131	<6	<10	<5	6
A2					
0,0	78	<6	<10	<5	140
5,0	91	354	<10	<5	155
10,0	101	441	<10	<5	167
A3					
0,0	79	<6	<10	<5	336
5,0	87	639	<10	<5	327
10,0	<10	852	<10	34	242
A4					
0,0	56,0	<6	<10	<5	170
5,0	61,0	120	30,0	<5	110
10,0	70,0	130	40,0	<5	107
A5					
0,0	303	22	<10	<5	<5
5,0	32	60	<10	<5	<5
10,0	32	83	<10	<5	<5
A6					
0,0	71	<6	<10	<5	<5
5,0	71	<6	<10	<5	<5
10,0	78	<6	<10	<5	<5

EFLUENTE FINAL

DOSE (kGy)	ácido oxálico (mg/L)	ácido tartárico (mg/L)	ácido ascórbico (mg/L)	ácido fórmico (mg/L)	ácido acético (mg/L)
A1					
0,0	116	<6	<10	<5	<5
5,0	125	231	50	<5	12
10,0	145	384	184	<5	33
A2					
0,0	45	45	<10	<5	456
5,0	87	155	<10	<5	345
10,0	140	144	<10	9	100
A3					
0,0	93	<6	<10	<5	<5
5,0	100	29	<10	<5	<5
10,0	100	84	<10	<5	<5
A4					
0,0	34,0	<6	<10	<5	<5
5,0	32,0	60	<10	<5	<5
10,0	32,0	83	<10	<5	<5
A5					
0,0	80	<6	<10	<5	170
5,0	90	<6	30	<5	110
10,0	51	16	40	<5	107
A6					
0,0	18	<6	<10	<5	<5
5,0	75	<6	<10	<5	<5
10,0	77	<6	<10	<5	<5
A7					
0,0	<10	<6	<10	<5	60
2,0	41	<6	<10	6	<5
5,0	66	<6	<10	7	<5
10,0	94	<6	<10	<5	<5
A8					
0,0	<10	<6	<10	<5	<5
5,0	<10	<6	<10	<5	<5
10,0	<10	<6	<10	<5	<5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17 ed. Washington, DC. APWA, AWWA, WPCF, 1997.
02. AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. *Radiation energy treatment of water, wastewater and sludge. A State-of-the-Art Report*. New York, New York, 1992. p.30-34.
03. ARAI, H.; ARAI, M.; SAKUMOTO, A. Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of radiation and ozone. *Wat. res.*, 20:885, 1986
04. BLY, J.H. Electron beam processing. Yardley, Pennsylvania, 1988.
05. BORRELY, S.I. Tratamento de esgoto sanitário com o uso de acelerador de elétrons. São Paulo, 1995. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP).
06. BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O.; PEDROSO, C.B.; OIKAWA, H.; SILVEIRA, C.G.; CHERBAKIAN, E.H.; SANTOS, M.C.F. Radiation Processing of Wastewater Evaluated by Toxicity Assay. In 11th International Meeting on Radiation Processing - IMRP, Melbourne, Australia, 1999.
07. BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo CETESB, 1979. p.1-107.
08. CLELAND, M.R.; HERER, A.S.; JONGEN, Y.; ABS, M.; MEISSNER, J.; KERLUKE, D.R.; WINTER, A.G.; ZLOUSIC, R. A rhodotron electron beam facility for pre-treatment of cellulosic pulp. *Env. par. IBA*, 1998
09. COOPER, W.J.; CADAVID, E.M.; NICKELSEN, M.G.; LIN, K.; KURUCZ, C.N.; WAITE, T.D. Removing THMs from drinking water using high-energy electron-beam irradiation. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 85(9):106-112, 1993.
10. COOPER, W.J.; MEACHAM, D.E.; NICKELSEN, M.G.; LIN, K.; FORD, D.B.; KURUCZ, C.N.; WAITE, T.D. The removal of tri-(TCE) and tetrachloroethylene (PCE) from aqueous solution using high energy electrons. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 43:1358-1366, 1993.

11. COOPER, W.J.; WAITE, T.D.; KURUCZ, C.N; NICKELSEN, M.G.; LIN, K. High energy electron beam irradiation for the destruction of toxic organic chemicals. In: Raditec p.385-391 April, 1996.
12. COSTA, F.E.; RELA, P.R. Systems for electron beam dosimetry in effluents irradiation at continuous mode. In 4th Meeting on Nuclear Applications, August 18-22, Poços de Caldas, Brazil, pp. 122-124, 1997.
13. 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.
14. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; SOMESSARI, E.S.; SILVEIRA, C.G.; AZEVEDO, A.L. Treatment of real industrial effluent using electron beam accelerator. In 10th International Meeting on Radiation Processing - IMRP, Anaheim, CA, USA, 1997.
15. EL-ASSY, N.B.; EL-WAKEEL, E.I.; FATTAH, A. The degradation of triazo dye chlorantine fast green BLL in aqueous solutions by gamma radiation - III. *Appl. Radiat. Isot.*, 42(1):89-96, 1991.
16. FAIRBANKS, M.M. Efluentes, tecnologia permite eliminar descargas. *Quím. Deriv.*, 23 (358):6-21, 1998.
17. GEHRINGER, P.; ESCHWEILER, H.; FIEDLER, H. Advanced oxidation process based on ozone/electron beam irradiation for treating groundwater. Proceedings of AWWA Annual Conference, held in New York, 1994.
18. GEHRINGER, P.; ESCHWEILER, H.; FIEDLER, H. Ozone-electron beam treatment for groundwater remediation. *Radiat. Phys. Chem.*, 46(4-6):1075-1078, 1995.
19. GEHRINGER, P.; ESCHWEILER, H.; SZINOVATZ, W.; FIEDLER, R.; STEINER, R.; SONNECK, G. Radiation-induced OH radical generation and use for groundwater remediation. *Radiat. Phys. Chem.*, 42(4-6):711-714, 1993.
20. GEHRINGER, P.; PROKSCH, E.; ESCHWEILER, H.; SZINOVATZ, W. Oxidation of volatile chlorinated contaminants in drinking water by a combined ozone/electron beam treatment. Proceedings of 10th Ozone World Congress, held in Monaco, 1991.
21. GETOFF, N. Advancements of radiation induced degradation of pollutants in drinking and waste water. *Appl. Radiat. Isot.*, 40(7):585-594, 1989.
22. GETOFF, N. Purification of drinking water by irradiation. A review. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 105(6):373-391, 1993.

23. GETOFF, N. Radiation and photoinduced degradation of pollutants in water. A comparative study. *Radiat. Phys. Chem.*, 37(5):673-680, 1991.
24. GETOFF, N. Radiation induced decomposition of biological resistant pollutants in water. *Appl. Radiat. Isot.*, 37(11):1103-1109, 1986.
25. GETOFF, N. Radiation induced decomposition of some chlorinated methanes in water. *Wat. Res.*, 20(10):1261-1264, 1986.
26. GETOFF, N. Radiation-induced degradation of water pollutants – state of the art. *Radiat. Phys. Chem.*, 47(4):581-593, 1986.
27. GETOFF, N.; LUTZ, W. Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources. *Radiat. Phys. Chem.*, 25(1-3):21-26, 1985.
28. GETOFF, N.; SOLAR, S. Radiolysis and pulse radiolysis of chlorinated phenols in aqueous solutions. *Radiat. Phys. Chem.*, 28(5-6):443-450, 1986.
29. HASHIMOTO, S.; MIYATA, T.; SUZUKI, N.; KAWAKAMI, W. Decoloration and degradation of an anthraquinone dye aqueous solutions in flow system using a electron accelerator. *Radiat. Phys. Chem.*, 13(3):107-113, 1979.
30. LAL, M.; MAHAL, H.S. Free radical-induced degradation of bromoform in air-free and aerated aqueous solutions containing 0.1 M t-butanol. In: Radiochemistry and Radiation Chemistry Symposium, Sri Venkateswara, Tirupati, Dec. 13-17, 1986.
31. 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.
32. LICHTSCHEIDL, J.; GETOFF, N. Radiolysis of halogenated aromatic compounds in aqueous solutions – I Conductometric pulse radiolysis and steady-state studies of the reaction of e_{aq}^- . *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8: 661-665, 1976.
33. LIMA, E.; KOLLNBERGER, G. Tecnologias modernas para desinfecção de água e esgotos. *Meio Ambiente*, 14(13):37-40, 1998.
34. LIN, K.; COOPER, W.J.; NICKELSEN, M.G.; KURUCZ, C.N.; WAITE, T.D. Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation – A large scale study. *Appl. Radiat. Isot.*, 46(12):1307-1316, 1995.
35. MATTHEWS, S.M.; BOEGEL, A.J.; LOFTIS, J.A. Radiolytic decomposition of environment contaminants and site remediation using an electron accelerator. *Remediation*, 3(4):459-481, 1993.

36. MICIC, O.; NENADOVIC, ; MARKOVIC, Radiation chemical destruction of phenol in oxygenated solutions. In: IAEA. Radiation for a clean environment: proceedings of symposium on...,held in Vienna, 9-13 March, 1975. p. 233-239.
37. NEUMANN-SPALLART, M.; GETOFF, N. Photolysis and radiolysis of monochloroacetic acid in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 13:101-105, 1979.
38. 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.
39. PIKAEV, A.K. Current state of radiation processing. *Russian Chem. Rev.* 64 (6):569-598, 1995.
40. PODZOROVA, E., A. New developments in radiation-chemical technology of sewage treatment. *Radiat. Phys. Chem.*, 46 (4-6):1129-1132, 1995.
41. POMPEIA, S. L. Áreas degradadas por poluição - Procedimentos técnicos para recuperação. *Saneamento Ambiental*, 37:14-18, 1996.
42. PROKSH, E.; GEHRINGER, P.; SZINOVATZ, W.; ESCHWEILER. Radiation-induced decomposition of small amounts of perchloroethylene in drinking water. *Appl. Radiat. Isot.*, 38:911, 1987.
43. PROKSH, E.; GEHRINGER, P.; SZINOVATZ, W.; ESCHWEILER. Radiation-induced decomposition of small amounts of trichloroethylene in drinking water. *Appl. Radiat. Isot.*, 40:133, 1989.
44. RADIATION DYNAMICS. Electron beam processing. Sumitomo heavy industries, Ltd. n.p. s.d.
45. RELA, P.R.; SAMPA, M.H.O.; DUARTE, C.L.; COSTA, F.E.; SCIANI, V. Development on an up-flow irradiation device for electron beam wastewater treatment. In: 11th International Meeting on Radiation Processing - IMRP, Melbourne, Australia, 1999.
46. 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.
47. SAMPA, M.H.O.; DUARTE, C.L.; RELA, P.R.; SOMESSARI, E.S.; SILVEIRA, C.G.; AZEVEDO, A.L. Remotion of organic compounds of actual industrial effluents by electron beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 52 (1-6):365-369, 1998.

48. SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; DUARTE, C.L. Industrial wastewater treatment in Brazil using an electron beam accelerator. In: COOPER, J.C.; CURRY, R.D.; O'SHEA, K.E. eds. Environmental Applications of Ionizing Radiation. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1998. p. 521-530.
49. SILVA, B.L.R.; SAMPA, M.H.O.; AVOLIO, R.M.; SOMESSARI, E.S.R.; VIEIRA, J. M.; RELA, P.R. Estudo da degradação de tricloroetileno e tetracloroetileno utilizando feixe de elétrons de alta energia gerado em acelerador industrial. III Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, Aguas de Lindóia, 1995. p.257-261.
50. SOLAR, S.; SOLAR, W.; GETOFF, N.; Solar, S. Resolved multisite OH-attack on aqueous aniline studied by pulse radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 28(2):229-234, 1986.
51. SWINWOOD, J. F., WAITE, T. D., KRUGER, P., RAO, S. M. Radiation technologies for waste treatment: A global perspective. *IAEA Bulletin*, 1, 1994.
52. WAITE, T.D.; KRUGER, P.; BRYAN, E.; SWINWOOD, J.F. Irradiation treatment of water and wastes. In: IAEA . Applications of isotopes and radiation in conservation of the environment: proceedings of symposium on..., held in Karlsruhe, 9-13 March, 1992. Vienna, AIEA, 1992. p.143-152.
53. WANG, T.; WAITE, T.D.; KURUCZ, C.; COOPER, W.J. Oxidant reduction and biodegradability improvement of paper mill effluent by irradiation. *Wat. Res.*, 28 (1):237-241, 1994.
54. WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION; AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. Wastewater treatment plant. Lancaster Press, Lancaster, PA, 1977. p.1-25.
55. WOODS, R.J. Radiation chemistry and its application to environment pollution. In: COOPER, J.C.; CURRY, R.D.; O'SHEA, K.E. eds. Environmental Applications of Ionizing Radiation. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1998. p. 1-32.