



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO A  
RADIAÇÃO IONIZANTE DE ACELERADOR INDUSTRIAL DE  
ELÉTRONS E POR ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO.  
ESTUDO COMPARATIVO.**

**ALEXANDRE LAS CASAS**

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

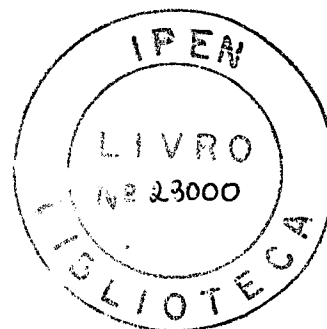
**Orientadora:  
Dra. Maria Helena de Oliveira Sampa**

**São Paulo  
2004**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO A  
RADIAÇÃO IONIZANTE DE ACELERADOR INDUSTRIAL DE  
ELÉTRONS E POR ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO.  
ESTUDO COMPARATIVO.**

**ALEXANDRE LAS CASAS**



**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
Grau de Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear – Aplicações**

**Orientadora:**

**Dra. Maria Helena de Oliveira Sampa**

**São Paulo**

**2004**

**DEUS**

Aquele que nos diz que o importante diante da vida é estar aberto a tudo, ouvidos alerta, atitudes, mente e vidas abertas. Uma força que repõe nossas energias para que possamos suplantar todos os obstáculos impostos por razões conhecidas ou desconhecidas.

**DEDICATÓRIA**

A minha mãe Mercedes, pelo exemplo de humildade, dedicação e perseverança, meu reconhecimento e gratidão pelo amor e apoio constante.

**LUZ**

Meu pai, António José Las Casas, que brilha forte, iluminando de forma incansável o trajeto de minha vida.

**RECONHECIMENTO**

A minha família, pela paciência nos meus momentos de mau humor e pela compreensão nos momentos de ausência. A minha irmã Patrícia pela compreensão e apoio sempre presente. A minha noiva Márcia, a oportunidade de desfrutar de seu convívio, pela amizade, cumplicidade, pelas sugestões dadas no desenvolvimento deste trabalho.

**GRATIDÃO**

A Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Maria Helena de Oliveira Sampa pelo enriquecimento e orientação dada a este trabalho, que muito contribuiu para a minha formação profissional, mas acima de tudo pelo meu crescimento pessoal, pelo aprendizado extremamente útil, o meu apreço e carinho.

**HOMENAGEM**

Ao grande amigo e companheiro de estrada, meu tio, Eng. Mestre Matias Puga Sanches, a oportunidade de desfrutar de seu convívio, amizade, conhecimento e experiência, por estar ao meu lado no momento em que concluo mais uma etapa de minha vida acadêmica, pelo seu dinamismo na busca de novos caminhos.

## AGRADECIMENTOS

A Professora Doutora Celina Lopes Duarte, pelas sugestões dadas durante as fases experimentais deste trabalho, pela cobrança e incentivo para que este trabalho fosse realizado.

Ao Professor Doutor Paulo Roberto Rela, pela atenção com que sempre me atendeu e me ajudou no desenvolvimento deste trabalho.

Ao colega e amigo Manuel Nunes Mori, pela colaboração e “força” que me deu durante a fase experimental desse trabalho.

Aos Engenheiros Carlos Gaia da Silveira e Elizabete Somessari, pelo apoio e colaboração durante a irradiação das amostras.

A Professora Doutora Sueli Ivone Borrely, pela atenção e a forma gentil com que sempre me atendeu no laboratório.

Ao Professor M. Sc. Nelson M. Omi, a ajuda e colaboração na realização deste trabalho.

Ao Marcos C. da Silva, funcionário da secretaria do CTR e a toda a equipe do CTR pela forma gentil com que sempre me atenderam.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelo apoio e colaboração para a realização deste trabalho e, ainda, pelo aprendizado extremamente útil com pessoas amigas, com meu apreço e carinho na pessoa do M. Sc. Wilson A. P. Calvo, Chefe do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR).

A FBC pela gentileza de ceder a matéria prima para a realização da parte experimental deste trabalho especialmente há pessoa de Gelsso Pedrussi pelas informações técnicas prestadas.

Ao Professor Doutor José Geraldo Querido pela generosidade de participar e somar neste trabalho.

**TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO A RADIAÇÃO  
IONIZANTE DE ACELERADOR INDUSTRIAL DE ELÉTRONS E POR ADSORÇÃO  
COM CARVÃO ATIVADO. ESTUDO COMPARATIVO.**

**ALEXANDRE LAS CASAS**

**RESUMO**

Diversos métodos são utilizados na remoção de poluentes das águas residuárias de origem industrial e doméstica. Entretanto, quando se objetiva a degradação de compostos orgânicos tóxicos, principalmente os recalcitrantes, os tratamentos convencionais, para uma grande maioria dos casos, não possuem o desempenho desejado na eliminação ou diminuição do impacto do despejo no meio ambiente, o que leva à pesquisa de métodos alternativos que visam a melhoria da eficiência dos sistemas de tratamento conjuntamente empregados ou isoladamente. O presente trabalho apresenta um estudo de degradação/remoção de compostos orgânicos poluentes utilizando-se os métodos de irradiação com feixe de elétrons e adsorção por carvão ativado em água residuária de origem industrial. Avaliou-se a eficiência na remoção dos compostos orgânicos com os dois métodos sendo que para o carvão ativado granulado verificou-se que a eficiência na remoção dos compostos orgânicos presentes nos efluentes foi similar a radiação ionizante. Com os resultados obtidos avaliou-se a aplicação dos métodos com os custos relativos aos dois processos.

**TREATMENT OF INDUSTRIAL EFFLUENTS USING ELECTRON BEAM  
ACCELERATOR AND ADSORPTION WITH ACTIVATED CARBON.  
A COMPARATIVE STUDY.**

**ALEXANDRE LAS CASAS**

**ABSTRACT**

Several methods are used in the pollutant removal from industrial and domestic wastewater. However when the degradation of toxic organic pollutants, mainly the recalcitrant is objectified, the conventional treatments usually do not meet the desirable performance in the elimination or decrease the impact when the effluent are released to the environment what takes to the research of alternative methods that seek the improvement of the efficiency of the wastewater treatment systems jointly employees or separately. This work presents a study of degradation/removal of pollutants organic compounds comparing two methods using radiation from industrial electron beam and granular activated carbon (GAC). The removal efficiency of the pollutants was evaluated and it was verified that the efficiency of adsorption with activated carbon is similar to the radiation method. The obtained results allowed to evaluated the relative costs of these methods.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.2. OBJETIVO.....	3
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>4</b>
2.1. TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	4
2.1.1. Tipos de Esgotos e Etapas de Tratamento.....	7
2.2. CARVÃO ATIVADO.....	12
2.2.1. Adsorção por Carvão Ativado.....	13
2.3. RADIAÇÃO IONIZANTE.....	18
2.3.1. Interação da Radiação com a Matéria.....	21
2.3.2. Efeitos das Radiações nos Materiais.....	24
2.3.3. Tipos de Irradiadores.....	29
2.4. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	34
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
3.1. AMOSTRAGEM.....	37
3.2. PROCESSAMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	37
3.2.1. Processamento com Carvão Ativado Granular.....	39
3.2.2. Processamento com Carvão Ativado Pulverizado.....	41
3.3. PROCESSAMENTO POR IRRADIAÇÃO.....	42
3.4. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS.....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
4.1. PROCESSAMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	45
4.1.1. Amostras padronizadas.....	45
4.1.2. Amostras Reais.....	54
4.2. PROCESSAMENTO POR IRRADIAÇÃO.....	62
4.3. ESTIMATIVA DE CUSTOS DOS PROCESSOS.....	64
4.3.1. Adsorção em Carvão Ativado.....	65
4.3.2. Processamento por Irradiação.....	66
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>72</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Página</b>
01. Estimativa da eficiência esperada nos níveis de tratamento incorporados a uma ETE.....	11
02. Vantagens e desvantagens entre os irradiadores.....	34
03. Classificação das águas na rede de monitoramento ( Resolução CONAMA 20/86) .....	35
04. 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).....	36
05. Variação da corrente do feixe de elétrons de acordo com as doses de radiação desejadas.....	42
06. Capacidade de adsorção ou saturação do carvão ativado granular para diferentes compostos orgânicos.....	46
07. Concentração de saturação do CAG.....	48
08. Eficiência de regeneração do carvão ativado granular	49
09. Média da eficiência de adsorção do carvão ativado granular.....	50
10. Média da eficiência de adsorção do carvão ativado granular após 2 eluições consecutivas.....	50
11. Determinação da capacidade de adsorção ou saturação do CAP.....	52
12. Média da determinação da eficiência de adsorção do CAP.....	54
13. Capacidade de adsorção do carvão ativado granulado após eluições.....	55
14. Média das eficiência de adsorção do carvão ativado granular com amostra real.....	56
15. Média das eficiência de adsorção do carvão ativado granular após 2 eluições consecutivas com amostra real.....	56
16. Média das eficiência de adsorção do carvão ativado granular após 2 eluições consecutivas com amostra real.....	57
17. Eficiência de regeneração do carvão ativado granulado.....	58
18. Determinação da capacidade de adsorção ou saturação de carvão ativado pulverizado.....	59
19. Determinação da eficiência do carvão ativado pulverizado com amostra real	60
20. Eficiência de remoção dos Compostos Orgânicos pela Irradiação.....	62
21. Remoção dos Compostos Orgânicos pela Irradiação.....	64



22. Custos do investimento inicial para instalação de um acelerador de elétrons.	68
23. Custos operacionais de acelerador de elétrons com Energia 1,5MeV.....	69
24. Custo unitário do processamento de efluentes.....	70

**ÍNDICE DE FIGURAS**

	<b>Página</b>
1. Organograma ideal de tratamento de efluentes industriais.....	8
2. Fluxograma convencional de uma ETE.....	12
3. Desenho esquemático de um sistema de adsorção por carvão ativado.....	17
4. Diagrama do acelerador industrial de elétrons do IPEN.....	31
5. Fluxograma do processo de tratamento por adsorção por carvão ativado granulado.....	39
6. Amostras de efluentes no sistema de transporte do acelerador industrial de elétrons.....	43
7. Capacidade máxima de adsorção ou saturação do Carvão Ativo Granulado...	47
8. Capacidade máxima de adsorção ou saturação do Carvão Ativo Granulado...	48
9. Capacidade máxima de adsorção ou saturação do Carvão Ativo Pulverizado..	53
10. Capacidade máxima de adsorção ou saturação do Carvão Ativo Pulverizado	53
11. Eficiência de adsorção do carvão ativado granulado com amostra real após eluições consecutivas.....	57
12. Remoção da cor pelo carvão ativado granulado com o número de eluições	58
13. Eficiência do carvão ativado pulverizado com amostra real.....	61
14. Remoção da cor pelo carvão ativado pulverizado/quantidade de carvão pulverizado em gramas.....	61
15. Remoção dos compostos orgânicos por Irradiação e por Carvão Ativado Granulado.....	63

## 1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes líquidos industriais vem sendo um importante tema das questões ambientais, tanto na área de legislação e prevenção à poluição quanto na área de pesquisa e de aplicações tecnológicas. O tratamento biológico de efluentes líquidos é uma das principais preocupações para a adequação à legislação dos sistemas de tratamento dos diversos setores industriais, incluindo os que possuem efluentes com poluentes tóxicos.

Os efluentes são, neste contexto, um problema particular pois a natureza não os absorve facilmente e a contaminação por compostos orgânicos dissolvidos em água e em ecossistemas aquáticos ou terrestres assume grande importância. Assim, cresce a preocupação com estes elementos e as pesquisas no tratamento de efluentes são cada vez mais incentivadas<sup>(3)</sup>.

Os efluentes resultantes dos processos industriais, se despejados em corpos de água, podem causar sérios danos ambientais. Com a escassez de água potável no mundo, algumas indústrias tratam seus efluentes para serem reusados e apesar de ser uma água de baixa qualidade, seu preço é de 5% do valor da água normal e apresenta grande importância na preservação dos recursos naturais<sup>(3)</sup>.

Muitas indústrias possuem os meios tecnológicos para o tratamento de efluentes a fim de minimizar o seu impacto na fauna e na flora (aquática ou terrestre). Outras empresas, por falta de recursos ou por simples negligência, servem-se dos rios, lagos e oceanos como destino final desses produtos que permanecem em suspensão, solubilizam ou sedimentam, na maioria das vezes compostos tóxicos (orgânicos), cuja acumulação no meio ambiente trará problemas não só a curto como a longo prazo<sup>(36)</sup>.

Algumas ações estão sendo realizadas no sentido de diminuir os impactos causados pela poluição, podem-se citar os movimentos ambientalistas, a coleta seletiva de lixo, a reciclagem de muitos materiais e apesar de tudo o problema continua. São necessárias mudanças de hábitos por parte de todas as pessoas e indústrias, de todos os campos e segmentos da sociedade<sup>(36)</sup>.

Os países desenvolvidos estão em constante mudança de hábitos, implantando programas de qualidade, primeiramente abrangendo a produção (ISO 9000) e posteriormente aliando a produção à preservação ambiental (ISO 14000).

Os países em desenvolvimento são os que mais sofrem com a poluição, pois seu crescimento econômico depende das indústrias e portanto acabam aceitando a poluição como um “mal necessário”<sup>(37)</sup>.

Os danos causados à saúde humana relacionados com os tratamentos inadequados dos efluentes de uma forma geral, têm provocado o surgimento de leis de proteção ao meio ambiente cada vez mais rígidas e conseqüentemente uma procura por técnicas de tratamento de efluentes mais eficazes e de custos aceitáveis. Há uma dependência de uma série de fatores como: legislação, cultura, investimentos, informações, entre outros<sup>(37,52)</sup>.

A Lei Federal nº. 6938 de 31/08/1981 sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, a Resolução CONAMA nº. 20 de 20/06/1986 e o Decreto Estadual de São Paulo de nº. 8468 de 08/07/1976 estabelecem os níveis de emissão de poluentes para descarte em um corpo receptor, sem alterar a sua qualidade. Estes níveis, entretanto, são constantemente ultrapassados devido a grande concentração de emissão de poluentes para um mesmo corpo receptor<sup>(28,42)</sup>.

No seu tratamento, o efluente passa por diversos processos antes de estar pronto para ser liberado para um corpo receptor. A metodologia de adsorção em carvão ativado granulado (CAG) ou carvão ativado pulverizado (CAP), encontra-se em uso crescente como um processo eficiente e econômico na purificação de despejos líquidos, principalmente na remoção de compostos orgânicos, cor, odor e sabor<sup>(1,23)</sup>.

Este processo de adsorção consiste na passagem de um líquido através de um leito estático, não fluidizado, de carvão ativado granular até que a capacidade de adsorção do adsorvente se esgote, de tal forma que o líquido se encontre dentro dos padrões de qualidade de pureza exigida pela legislação ambiental. Neste ponto deve ocorrer a regeneração do carvão ou a sua substituição<sup>(1)</sup>.

A utilização da radiação ionizante para este trabalho de pesquisa, tem como finalidade também a remoção de compostos orgânicos em efluentes provenientes de indústrias cujo processo produtivo libera carga tóxica elevada.

Para colaborar no tratamento de efluentes industriais, o IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear, iniciou um programa de pesquisa com a finalidade de desenvolver e transferir uma tecnologia alternativa para o tratamento de efluentes de origem industrial, dos lodos gerados em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's), de água potável utilizando os efeitos da radiação ionizante gerada em acelerador industrial de elétrons.

## **1.2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência e a viabilidade técnica e econômica da utilização da radiação ionizante proveniente de um acelerador industrial de elétrons, para o tratamento de efluentes de origem industrial, considerando-se os compostos orgânicos críticos do ponto de vista de contaminação ambiental, comparando essa tecnologia com a tecnologia de aplicação de adsorção com carvão ativado.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O esclarecimento dos fundamentos básicos que compreendem os processos biológicos de tratamento aeróbio e anaeróbio, bem como o conhecimento de critérios de projeto e de metodologias operacionais de sistemas de tratamento específicos como os processos de oxidação avançada (ultra violeta, reagente fenton, irradiação ionizante, ozonização), adsorção por carvão ativado, osmose reversa, etc, são fundamentais para estratégias de controle dos pontos críticos dos processos. Atualmente, um dos maiores problemas ambientais consiste nos resíduos decorrentes do desenvolvimento tecnológico<sup>(3)</sup>.

### 2.1. TRATAMENTO BIOLÓGICO

Os tratamentos biológicos de águas residuárias, de origem principalmente industrial, por empregarem a capacidade de degradação microbiana encontrada naturalmente nos sistemas aquáticos para remover a matéria orgânica presente, são preferidos aos tratamentos físico-químicos<sup>(29)</sup>.

No caso das águas residuárias que apresentam toxicidade, advindas na maioria das vezes de indústrias químicas, a utilização eficiente do tratamento biológico irá requerer uma elevada capacidade adaptativa dos microrganismos ou um elevado tempo de detenção celular ou ainda o uso do pré-tratamento visando a proteção dessas unidades e o controle de emissão dos compostos tóxicos e recalcitrantes.

Segundo BERTOLETTI<sup>(3)</sup>, o controle da descarga dos efluentes industriais assume destacada importância quando os mesmos são dispostos conjuntamente com os esgotos domésticos para tratamento posterior nas ETEs - Estações de Tratamento de Esgotos municipais, sob pena de inibição dos processos biológicos previstos para ocorrerem nestas obras de investimentos vultuosos, que requerem um funcionamento eficaz para a melhoria da qualidade das águas.

O uso do pré-tratamento em águas residuárias industriais visando a proteção das unidades biológicas é fundamental quando a remoção biológica da matéria

nitrogenada é desejada. Os microrganismos responsáveis pela nitrificação autótrofa por se constituírem em dois grupos de bactérias e por apresentarem baixos valores de ( $\mu_{\text{máx}}$ ) taxa máxima de crescimento específico tem pouca capacidade adaptativa, sendo facilmente inibidos por compostos tóxicos como metais pesados e solventes orgânicos. Segundo ECKENFELDER & MUSTERMAN<sup>(19)</sup>, a nitrificação pode ser obtida pelo aumento da “idade do lodo” ou pelo pré-tratamento com carvão.

Muitas vezes nem mesmo os elevados tempos de retenção celulares são suficientes para propiciar uma atividade biológica a contento e por conseguinte a nitrificação. Verifica-se que nem mesmo um tempo de retenção celular igual a 14 dias foi suficiente para promover a nitrificação medida de um despejo tóxico. Nestes casos, o emprego do pré-tratamento se torna realmente indispensável, tanto para possibilitar um desempenho biológico eficiente quanto para controlar a emissão dessas substâncias recalcitrantes<sup>(19)</sup>.

Entre os diversos tratamentos utilizados no Brasil, merece destaque a lagoa de estabilização que consiste em lagos de pouca profundidade, onde são lançados os efluentes, que através de processo aeróbio e anaeróbio são oxidados. Esse tratamento apresenta pequena eficiência, ideal para pequenas comunidades<sup>(33)</sup>.

O tratamento com lagoa aerada é um tipo de tratamento de esgoto que utiliza lagoa com aeração mecânica para suprir o oxigênio necessário para a digestão do esgoto<sup>(33)</sup>.

A matéria orgânica é considerada, há milênios, como importante fonte de fertilidade dos solos. Resíduos orgânicos, provenientes de atividades humanas, foram usados por chineses, japoneses e indianos como fertilizantes há milhares de anos. Mas o salto para essa prática se deu a partir de 1840, com a necessidade de prevenção de epidemias e conseqüente adoção de tecnologias de tratamentos de esgotos em escalas mais significativas<sup>(33)</sup>.

No início do século XX, tecnologias que visavam a disposição direta dos esgotos nos solos foram desenvolvidas. Entretanto, tal prática foi paulatinamente perdendo importância, ao passo que o uso do lodo de esgoto na agricultura foi

incrementado, inicialmente na Europa, nas décadas de 40 e 50, e posteriormente nos Estados Unidos<sup>(33)</sup>.

A reciclagem agrícola do lodo de esgoto alia baixo custo e impacto ambiental positivo, entretanto deve ser realizado dentro de critérios seguros. Ambientalmente é a solução mais correta, pois promove o retorno dos nutrientes ao solo<sup>(33)</sup>.

O objetivo básico de um processo industrial é a transformação da matéria-prima em produto. Assim fazendo, aumenta-se seu valor comercial, realizando o lucro, o qual é a finalidade básica da empresa. Apesar de o produto ser o alvo primordial do empreendimento, podem ser geradas outras substâncias, de origem não-intencional - os subprodutos, que ainda possuem algum valor comercial, ou seja, podem ser vendidos e gerarem lucros e, ainda os resíduos industriais, na maioria das vezes indesejáveis e com recuperação custosa, causando ônus para companhia<sup>(33)</sup>.

Uma vez gerado o resíduo industrial, é necessário dar-lhe um destino, pois não deve ser acumulado indefinidamente em um determinado local. A solução mais cômoda e mais empregada é disseminar os resíduos no meio ambiente, de qualquer maneira possível (lançando-os na atmosfera, nas águas ou no solo). Assim, quando as emissões residuárias prejudicam o uso do ar, água ou solo, fica caracterizada a poluição ambiental, e a quantidade de poluente indesejável lançada no meio ambiente é denominada carga poluidora<sup>(33)</sup>.

Podem ser exemplificados vários poluentes, tais como: gases gerados por queima da maioria dos materiais combustíveis; ruídos (emissão de energia sonora); águas de lavagem de produtos, equipamentos e pisos; as águas de processos, tendo substâncias indesejáveis em solução ou em suspensão; águas de refrigeração (irradiam energia térmica); poluentes depositados no solo pela água, ar ou qualquer outro meio - tais como lixo, lamas residuárias, óleos minerais ou vegetais, aparas, poeiras, espécies impermeabilizantes dos solos agrícolas, substâncias prejudiciais ao desenvolvimento das culturas (complexos de boro, derivados de flúor, compostos de arsênico) e outros. Além da possibilidade de contaminação ambiental por empresas, não pode ser esquecida a poluição gerada por dejetos de seres vivos (excrementos de seres humanos e animais, por exemplo)<sup>(33)</sup>.



### 2.1.1. Tipos de Esgotos e Etapas de Tratamento<sup>(12)</sup>

A palavra esgoto tem sido amplamente utilizada para definir tanto a tubulação condutora de águas servidas de uma comunidade, como também o próprio líquido indistintamente, mas com maior freqüência para definir os despejos provenientes de diversas modalidades do uso e da origem das águas. Geralmente o esgoto não tratado contém numerosos agentes patogênicos, microrganismos do trato intestinal, resíduos tóxicos e nutrientes que provocam o crescimento de outros microrganismos presentes em menor número.

Inicialmente os esgotos podem ser divididos em dois grupos a saber: esgotos industriais e esgotos domésticos ou domiciliares; estes últimos provém principalmente de residências, edifícios comerciais, instituições ou qualquer edificação que possua banheiro, lavanderia, cozinha ou qualquer dispositivo relacionado a estes itens. A composição básica é: água de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes, água de lavagem etc, sendo que as concentrações médias são estáveis. São responsáveis por uma elevada carga poluente nos cursos de água, constituindo igualmente uma ameaça à qualidade das águas subterrâneas, face às trocas existentes entre águas subterrâneas e as águas superficiais.

Os esgotos Industriais, possuem composição variada devido a infinidade de processos industriais atualmente empregados. Do ponto de vista de tratamento, cada esgoto industrial deve ser avaliado individualmente, mesmo pertencendo ao mesmo ramo industrial. A indústria é também uma grande consumidora de água e é responsável por uma forma de poluição. Isso é devido não só às elevadas cargas poluentes descarregadas mas também à sua periculosidade. As águas de processo, contaminadas com os mais diversos produtos químicos perigosos, integram cargas poluentes elevadas que o meio receptor dificilmente é capaz de depurar.

As águas de lavagem de equipamentos industriais e as águas de arrefecimento, descarregadas em grandes volumes e a temperaturas mais elevadas que o meio receptor, podem modificar profundamente as condições ecológicas dos cursos de água. Em muitos casos, além do efeito tóxico imediato ou cancerígeno de alguns poluentes, existe o perigo de bioacumulação nos organismos com

consequências em toda a cadeia alimentar. São exemplo disso alguns metais pesados, entre eles o mercúrio.

Na Figura 1 é mostrado um organograma ideal a ser aplicado no tratamento de efluentes industriais.

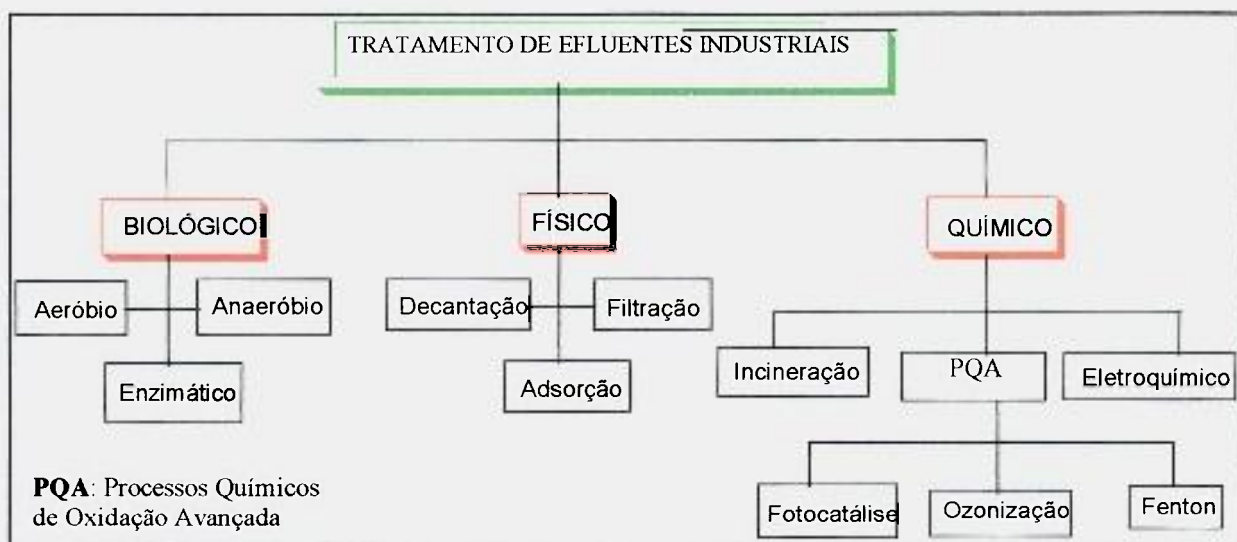


FIGURA 1 – Organograma ideal de Tratamento de Efluentes Industriais<sup>(12)</sup>.

### Tratamento Preliminar<sup>(12)</sup>

A primeira fase do tratamento das águas residuárias consiste numa filtragem e processa-se em três etapas: a primeira destina-se a remover objetos flutuantes ou em suspensão de dimensão apreciável através de um filtro de grande calibre, tipicamente superior a 10cm. Segue-se uma segunda filtragem, semelhante à anterior mas com um filtro mais fino, capaz de remover partículas suspensas de dimensões menores. Em seguida utiliza-se do filtro de areia, que remove das águas residuárias os corpos sólidos que se depositam no fundo dos tanques, geralmente de dimensões mais reduzidas.

### Tratamento Primário<sup>(12)</sup>

Nesta fase aplicam-se processos físicos simples, tais com a sedimentação e a flotação (remoção de sólidos suspensos ou de substâncias emulsionadas que se separam da água quer devido ao seu baixo peso específico, quer por flutuação provocada por corrente gasosa ou, por eletrólise da água), para reduzir a taxa de

sólidos em suspensão (TSS) que escaparam aos filtros do tratamento preliminar e também o nível de demanda biológica de oxigênio (DBO).

Os tratamentos preliminar e primário constituem a depuração mínima exigível para que a água tratada possa ser inocuamente despejada no meio. No entanto, as diversas opções possíveis de virem a integrar estas duas fases são selecionadas de acordo com várias condicionantes, isto é, com as características das águas envolvidas, tanto das águas a tratar como das águas receptoras do efluente tratado.

Este tratamento é bastante eficaz na redução da demanda biológica de oxigênio (DBO) e da taxa de sólidos em suspensão (TSS), mas há necessidade de um complemento com um tratamento secundário, à medida que crescem a consciência e as exigências do público, os níveis de poluição das águas a tratar e a fragilidade dos ecossistemas receptores.

### **Tratamento Secundário<sup>(12)</sup>**

O tratamento secundário tem à sua disposição variadas tecnologias, classicamente divididas em nove tipos básicos, que se agrupam em quatro famílias diferentes: sistemas anaeróbicos intensivos (incluindo sistemas de lodos ativados, leitos percoladores e sistemas biológicos rotativos de contato) sistemas físico-químicos, sistemas aquáticos (lagoas de estabilização, sistema de plantas aquáticas e sistemas de lagoas) e sistemas baseados em terrenos (sistemas de infiltração no terreno e sistemas de caudal superficial).

Tal como o tratamento primário, e de uma forma muito mais complexa, dado o muito maior número de opções envolvidas, as diversas soluções são, aqui também, selecionadas de acordo com várias condicionantes.

Os sistemas de tratamento anaeróbio intensivo, muito populares no norte da Europa, podem atingir desempenhos muito elevados na redução da demanda biológica de oxigênio (DBO) e da taxa de sólidos em suspensão (TSS) e têm uma exigência relativamente baixa em terreno disponível, embora sejam muito sensíveis a efluentes industriais e a cargas críticas, tanto em termos de caudal como de

concentração, e exige grandes investimentos em mão-de-obra e custos operacionais. Isto é especialmente verdade para os sistemas de lodos ativados, onde os microorganismos atuam sobre a componente orgânica das águas residuárias, com uma componente de aeração e clarificação.

Os leitos percoladores, processo no qual as águas residuárias são lentamente vertidas sobre uma base sólida onde se encontra o sistema biológico ativo, têm sobre o processo anterior a vantagem de ser muito menos exigente em investimentos técnicos e financeiros, bem como uma maior capacidade de suportar choques orgânicos, embora apresente um menor desempenho na remoção fósforo.

A remoção de sólidos em suspensão e a redução da DBO é conseguida nos sistemas físico-químicos através de várias substâncias químicas, tais como cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_2$ ), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), alumínio ( $\text{AlO}_2$ )<sub>n</sub> ou, na maioria dos casos, cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Estas substâncias estimulam a precipitação e a coagulação e atuam em tanques de armazenamento, de onde as águas residuárias seguem depois para uma câmara de floculação que antecede a fase final, nos tanques de sedimentação de onde se extrai depois uma quantidade de lamas muito superior às obtidas por outros métodos.

A precipitação química tem uma eficácia ímpar na remoção do fósforo ( $\text{PO}_n$ ) e do amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que são contaminantes de difícil remoção por outros métodos, e é também um sistema bastante flexível e econômico. Como desvantagem pode-se considerar os grandes custos operacionais, tanto em consumáveis como em mão-de-obra especializada.

As lagoas de estabilização, que podem ser aeróbias, anaeróbias ou facultativas, são tanques pouco profundos onde ocorre um processo "natural" de tratamento, pela ação de microorganismos. As lagoas de estabilização aeróbia são necessariamente as menos profundas (até 30cm), mas todas as lagoas de estabilização exigem uma grande área de terreno plano para a sua instalação. A outra desvantagem apontada é a sua emissão de odores, especialmente em climas frios. Como vantagens citam-se a simplicidade e a economia da construção e manutenção da unidade.

### **Tratamento terciário/avançado<sup>(9)</sup>**

Os sistemas de tratamento terciário, além dos sólidos sedimentáveis (tratamento primário) e do material orgânico (tratamento secundário), também removem os nutrientes, nitrogênio e fósforo e compostos orgânicos recalcitrantes, isto é, difícil bio-degradação.

Entre os diversos métodos desenvolvidos para o tratamento terciário de efluentes citam-se: adsorção por carvão ativado, processos avançados de oxidação (irradiação com acelerador de elétrons, ozonização, ultra-violeta, fenton, etc), osmose reversa, ultra-filtração, coagulação, entre outros.

Na Tabela 1 é mostrada uma estimativa da eficiência esperada dos níveis de tratamento incorporados a uma ETE. A Figura 2 representa um fluxograma convencional de uma ETE.

**TABELA 1 - Estimativa da eficiência esperada nos níveis de tratamento incorporados a uma ETE.**

<b>Tipo de tratamento</b>	<b>Matéria orgânica (% remoção )</b>	<b>Sólidos em suspensão (% remoção SS)</b>	<b>Nutrientes (% remoção nutrientes)</b>	<b>Bactérias (% remoção)</b>
Preliminar	5 – 10	5 –20	Não remove	10 – 20
Primário	25 –50	40 –70	Não remove	25 –75
Secundário	80 –95	65 –95	Pode remover	70 – 99
Terciário	40 – 99	80 – 99	Até 99	Até 99,999

A Figura 2 representa um fluxograma convencional de uma Estação de tratamento de esgoto.

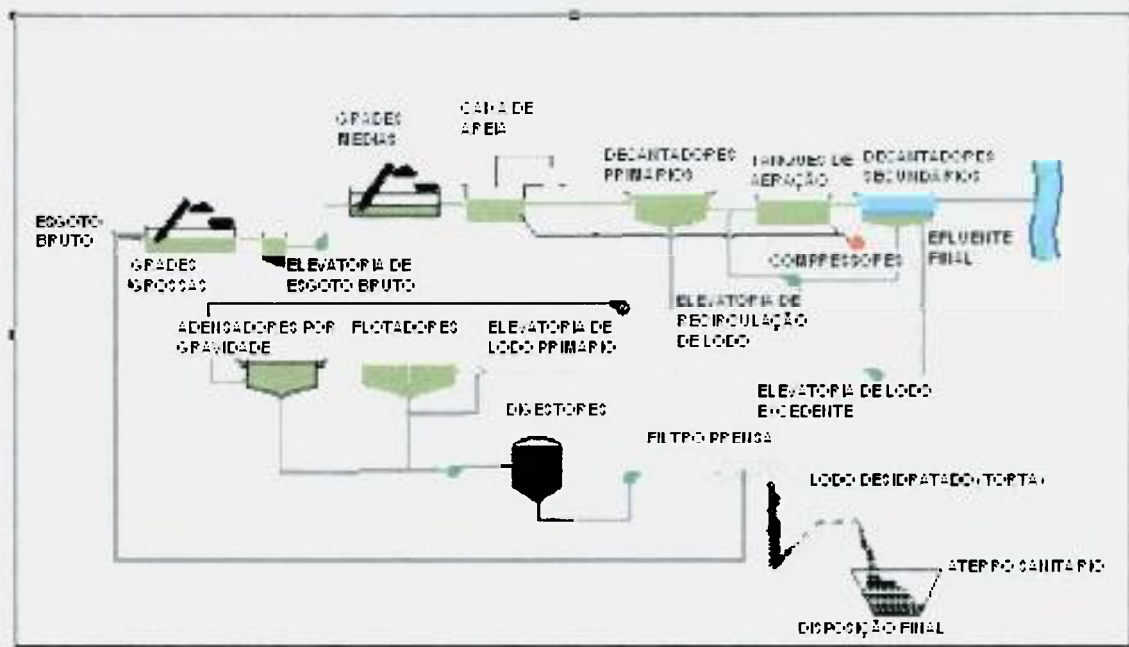


FIGURA 2 – Fluxograma convencional de uma ETE<sup>(37)</sup>.

## 2.2. CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é amplamente utilizado como pré-tratamento, na eliminação da toxicidade de águas residuárias, pela sua alta capacidade de adsorção e a sua versatilidade, sendo o carvão ativado em pó, CAP, largamente utilizado por possibilitar maior flexibilidade operacional. Segundo ECKENFELDER & MUSTERMAN<sup>(19,26)</sup> o carvão ativado pulverizado pode reduzir drasticamente a toxicidade dos despejos industriais, reduzindo também o tempo de detenção celular necessário para a nitrificação e o custo de construção e operacional da unidade.

No ano de 3750 AC os povos Egípcios e os Sumérios, utilizavam o carvão ativado para remover o níquel e o cobre de peças de bronze que eles fabricavam, também utilizavam-o ainda como combustível para fins domésticos<sup>(30)</sup>.

No século XIX foi demonstrado que para descolorização de materiais as propriedades do carvão ativado são inerentes ao material e dependem da temperatura do meio de processamento e que também deve-se levar em conta o tamanho das partículas em questão<sup>(30)</sup>.

Atualmente o carvão ativado tem como um dos seus principais usos o combate da poluição, seja ela gasosa ou líquida, sendo muito eficaz e um dos fatores preponderantes é seu custo inferior ao de outros tratamentos similares<sup>(10,28)</sup>.

### **2.2.1. Adsorção por Carvão Ativado<sup>(2,20,25)</sup>**

Na utilização de métodos por adsorção, existem substâncias que agem como adsorventes, fixando em sua superfície outras substâncias que produzem gosto, odor, matéria orgânica dissolvida e outros compostos orgânicos. Entre as substâncias adsorventes citam-se a turfa, cinza, areia, carvão vegetal, casca de extração do tanino, flocos de hidróxido férrico, trocadores iônicos granulados (usado na remoção de detergentes não biodegradáveis), carvão ativado, etc.

Uma variedade de materiais, incluindo a madeira e o carvão é utilizada na manufatura do carvão ativado, que pode ser do tipo carvão ativado granular (CAG) ou o carvão ativado pulverizado (CAP). O carvão ativado granular é o mais usado como meio filtrante para remover os contaminantes da água. O pulverizado é misturado no efluente para adsorver os contaminantes e filtrado em seguida para completa remoção da mistura. Estes dois tipos podem ser aplicados a uma grande variedade de sistemas de tratamento de água potável e efluentes.

O carvão ativado é uma substância adsorvente muito utilizada para tratamento de efluentes. Possui uma elevada área superficial porosa, com a grande vantagem de possibilidade de poder se regenerar, ou seja, é possível descontaminar o carvão e adquirir novamente seu poder de adsorção. Além de remover as substâncias que produzem gosto, odor e matéria orgânica dissolvida, remove também cor (característica física, devida à existência de matéria dissolvida), fenóis,

nutrientes (fosfatos, nitratos), sólidos em suspensão, matéria orgânica não biodegradável, etc. Os processos de remoção de gosto e odor são utilizados no tratamento de água potável.

O carvão ativado é constituído de partículas sólidas que contém poros e estes podem ser maiores ou menores de acordo com a utilização, por isso o carvão ativado é considerado um produto de alta capacidade de adsorção e portanto utilizado em muitos processos onde há necessidade de se obter uma alta eficiência de remoção.

Quando o processo de adsorção se refere a efluentes industriais deve-se analisar com muito cuidado afim de se obter uma melhor adsorção do carvão ativado, tendo em vista que na maioria dos processos industriais são individuais e não sistemáticos.

O fenômeno da adsorção se refere a concentração de mais de um composto (adsorbato) de uma fase para a fase de contato de outra fase (adsorvente). O adsorvente apresenta um desequilíbrio energético provocado pelo desbalanço das forças de coesão e adesão dos átomos ou íons.

Esta fase é termodinamicamente instável e tende a buscar o equilíbrio através de diferentes interações físicas e químicas com o adsorbato conforme a combinação e composição do sistemas. Dependendo do sistema as moléculas do adsorbato podem ter características diferentes das do adsorvente.

A interação física, compreende interações que se desenvolvem a baixas energias e qualquer interferência externa no sistema, pode provocar a desorção ou evaporação do adsorbato.

Nas espécies iônicas as interações presentes numa fase líquida e adsorventes possuindo em sua superfície centros ativos polares são características de processos de troca iônica. Este tipo de adsorção concentra uma determinada espécie iônica como resultado da interação das forças de atração eletrostáticas. Se o adsorbato interage quimicamente com a interfase o fenômeno é chamado de adsorção química ou quimiosorção. As energias envolvidas na quimiosorção e



difícilmente através de um mecanismo físico se desorve a substância quimiosorvida por contra lavagem, vácuo, elevação de temperatura, etc).

Quando se trata de substâncias solúveis dissolvidas em água, o uso de adsorventes a base de materiais carbonáceos como o carvão ativado, é o mais recomendado e o mais adequado para a remoção dos contaminantes. A energia da interação das moléculas de água com os átomos de carvão ativado, que se formam na superfície do carvão ativado, são muitas vezes menor do que a energia da interação destes átomos com as moléculas dos compostos orgânicos. Pode-se concluir que geralmente a retentividade do soluto pelo adsorvente é maior do que a do solvente. A diferença da energia de interação das moléculas do solvente e dos compostos orgânicos dissolvidos no efluente com a superfície do adsorvente, acarreta a adsorção preferencial dos compostos orgânicos.

A adsorção é um processo espontâneo e normalmente se considera sua etapa mais lenta, a difusão do adsorbato através dos poros. O processo é acompanhado pela diminuição da energia livre do sistema que tem como resultado a concentração do soluto na superfície do sólido. A energia de adsorção é determinada pela diferença das energias de interação da molécula do adsorbato com o adsorvente, com as moléculas vizinhas e com o solvente, que depende da origem e forma das moléculas do soluto e do solvente, de suas orientações na superfície do adsorvente, e da origem e estrutura da superfície do adsorvente.

A adsorção ativada se processa pelas interações do adsorbato e adsorvente com a formação de um complexo superficial de tipo especial. Se caracteriza pelo não deslocamento das moléculas do adsorvente de sua rede cristalina que interagem com as moléculas do adsorbato. A adsorção ativada é seletiva se desenvolve devagar, é reversível e se caracteriza pelo calor de adsorção alto<sup>(20)</sup>.

O índice de iodo é um método de análise para determinar a regeneração do carvão ativado, este método mede a área interna dos grãos do carvão, comparando a área origem do carvão virgem com a área final, ou seja, área após a adsorção dos compostos orgânicos. O índice de iodo tem como principal objetivo determinar a capacidade de adsorção de um carvão ativado com relação a uma solução de iodo. Definindo-se como sendo os miligramas de iodo adsorvidos por um grama de carvão, quando o residual de iodo do filtrado é 0,02N.

A aplicação do carvão ativado no tratamento de efluentes pode ser realizado de duas maneiras: utilizando-se do carvão ativado em pó (CAP) ou sob a forma de carvão ativado granular (CAG).

Embora possam existir algumas limitações com relação à aplicação do CAP, no processo de tratamento de efluentes, quando comparado com o CAG, a sua principal vantagem é que, dependendo da variabilidade das características do efluente bruto, é possível corrigir a dosagem de CAP de tal forma a maximizar a eficiência de remoção de um adsorvato qualquer, ou apenas aplicá-lo de forma esporádica, quando assim for necessário<sup>(24)</sup>.

Outro aspecto importante é que, via de regra, os custos associados com o conjunto de instalações necessários para a aplicação de CAP é bem menor quando comparado ao do CAG. A decisão sobre a sua utilização ou não é função das características do efluente bruto, natureza dos compostos que se deseja remover e o arranjo físico da estação de tratamento de esgotos. A escolha entre esses sistemas é função de inúmeras variáveis, sendo determinado pelos padrões de qualidade do efluente exigidos para o produto final, das características do efluente bruto, além de fatores econômicos<sup>(29)</sup>.

A capacidade de adsorção é a eficácia do carvão ativado em remover os contaminantes desejados tais como, a cor, o odor, os compostos orgânicos, e dependendo das características do efluente, utiliza-se um tipo de carvão. A Figura 3 apresenta um desenho esquemático de um sistema de adsorção por carvão ativado com uma coluna de leito fixo.

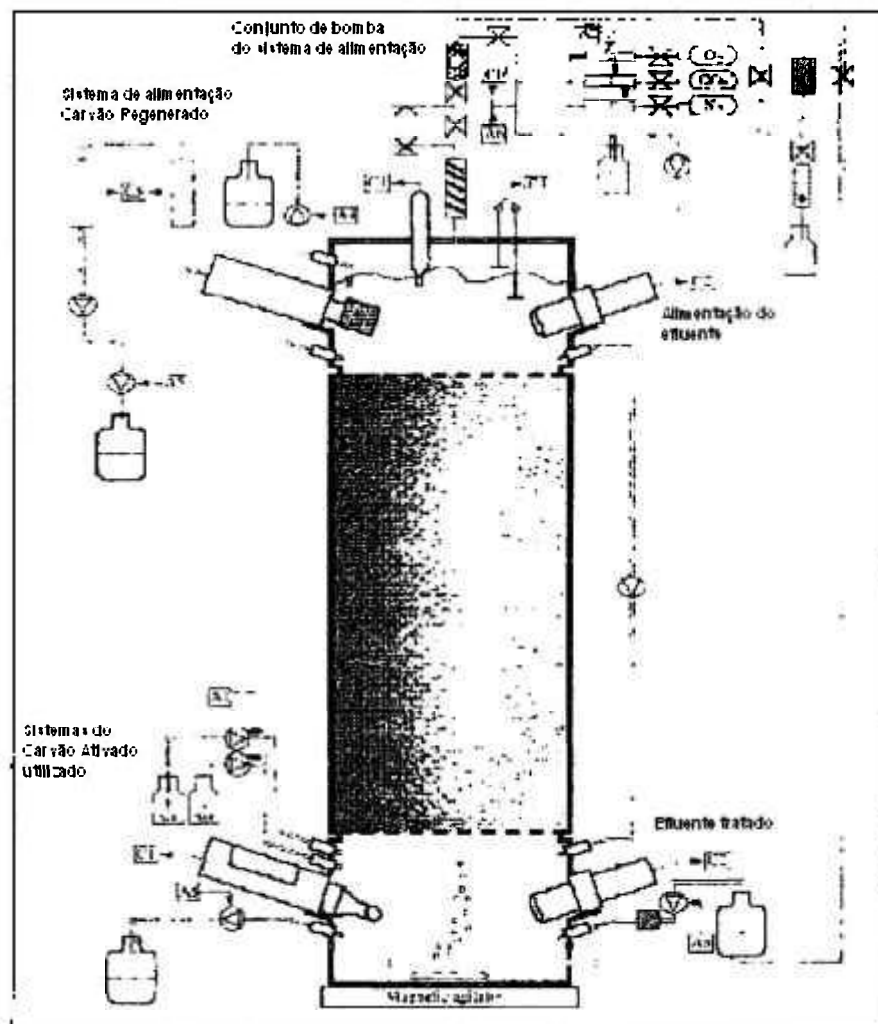


FIGURA 3. Desenho esquemático de um sistema de adsorção por carvão ativado <sup>(23)</sup>

A maioria dos tipos de carvão ativado são de natureza não-polar, e eficazes na remoção de uma variedade de contaminantes orgânicos, incluindo trihalometanos, pesticidas, herbicidas, hidrocarbonetos aromáticos e também na remoção de metais a níveis de traço, tais como o cádmio<sup>(10)</sup>.

O primeiro uso do carvão ativado para tratamento de água, foi no século 19 na Inglaterra, para remover os odores e gosto indesejáveis. Recentemente o uso do carvão ativado para a remoção de poluentes orgânicos tornou-se muito comum existindo centenas de tipos para uma grande variedade de aplicações.

O maior mercado para o carvão ativado está atualmente na indústria do purificação de águas, os filtros de carvão ativados são usados no tratamento de água removendo os compostos orgânicos naturais.

No tratamento de efluentes, o carvão ativado é usado geralmente como um meio filtrante em processos terciários de tratamento. O carvão ativado pode ser reutilizado após o processo de regeneração no qual os materiais previamente adsorvidos são removidos da estrutura do poro do carvão, deixando-o novamente pronto para sua utilização. Os métodos utilizados para a regeneração são: térmico, vapor, extração por solventes, tratamento com ácidos ou bases e oxidação química.

Um dos métodos mais utilizados em indústrias para se verificar a porcentagem de regeneração do carvão ativado, é analisando o índice de iodo do carvão conforme norma nº(MB-3410) da ABNT <sup>(2)</sup>.

### **2.3. RADIAÇÃO IONIZANTE**

O uso da radiação para propósitos industriais teve início após a descoberta da emissão natural de raios alfa realizada por Madame Curie em 1898. Em 1929, Robert Van Der Graff, mostrou que uma correia de seda e um motor poderiam gerar 80.000 volts de potencial. Ele desenvolveu um equipamento que acelerava prótons em alta velocidade, podendo ser usado para o estudo nuclear. Entre 1930 e 1950, Van Der Graff desenhou e construiu aceleradores eletrostáticos, capazes de gerar potenciais na escala de 1 a 5 milhões de volts<sup>(51)</sup>.

Durante este mesmo período, outros pesquisadores como, Cockroft Walton, Sloan e Lawrence, desenharam e construíram diferentes tipos de aceleradores. As máquinas de Sloan e Lawrence eram aceleradores de partículas e cíclotrons. Após o ano de 1950, os aceleradores começaram a ser utilizados nos processos industriais, aumentando as reações poliméricas e a taxa de vulcanização das borrachas na indústria de pneus<sup>(51)</sup>.

No início da década de 1970, começaram a ser desenvolvidas pesquisas ambientais que utilizavam os aceleradores de elétrons e fontes de cobalto-60 para a remoção de poluentes das águas e efluentes <sup>(51)</sup>.

A primeira planta de irradiação de efluentes em escala comercial, utilizando cobalto-60 como fonte de radiação ionizante, foi construída na Alemanha, em 1973 com a finalidade de tratar o lodo proveniente da estação de tratamento de esgotos da cidade de Geisellbulach, para após a sua desinfecção utilizá-lo como fertilizante na lavoura local. Em 1992 a Índia construiu na cidade de Bombay, um irradiador em escala comercial com o mesmo objetivo<sup>(4)</sup>.

A empresa HIGH VOLTAGE ENVIRONMENTAL APPLICATIONS, Inc. USA, construiu um acelerador de 1,5 MeV e instalou na Planta de Tratamento de Efluentes de Deer Island em Boston, operando em fase de demonstração por vários anos, demonstrando claramente que a alta energia dos elétrons era capaz de desinfetar o lodo que foi exposto ao feixe de elétrons. Baseado nos resultados desta unidade de demonstração, em 1980, foi construído outro sistema em Planta de Tratamento de Efluentes de Virginia Key em Miami, na Florida. O sistema Virginia Key utilizava um acelerador similar ao de Deer Island, também construído pela empresa HIGH VOLTAGE ENVIRONMENTAL APPLICATIONS, Inc. USA. Esta planta-piloto tem capacidade de 460L/min e estão sendo conduzidos estudos, por grupos da Universidade de Miami e da Universidade da Flórida, para a remoção de compostos orgânicos de efluentes e desinfecção de lodos<sup>(53)</sup>.

O Japão por meio do Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) em Takasaki e do Metropolitan Isotope Research Center em Tóquio, também se dedicou a estudos nessa área, desde 1983, utilizando como fontes de radiação ionizante, o cobalto-60 e o acelerador industrial de elétrons<sup>(38)</sup>.

Desde 1980 a Áustria por meio do Austrian Research Centre Seisberdorf e o Institute of Theoretical Chemistry and Radiation Chemistry of University of Vienna, está pesquisando, em planta-piloto com acelerador de elétrons, a degradação de poluentes orgânicos como fenóis, tricloroetileno e percloroetileno com acelerador de elétrons em água potável<sup>(40)</sup>.

A Rússia, desde a década de 1980, pesquisa a utilização da radiação ionizante para a solução de problemas ambientais e atualmente possui 3 aceleradores industriais de elétrons em plantas industriais com a finalidade de tratar efluentes industriais (Nekal) e a desinfecção de esgotos de origem doméstica<sup>(32)</sup>.

O Canadá, iniciou em 1989, pesquisas para irradiação de lodos de estações de tratamento de esgotos, com a finalidade de desinfetar e degradar poluentes tóxicos e posterior venda e distribuição desse lodo para uso na agricultura como fertilizante<sup>(51)</sup>.

A Coréia, em 1997, instalou em um complexo industrial com mais de 100 empresas fabricantes de corantes e tingimento de tecidos, uma planta piloto com acelerador industrial de elétrons para tratar 1.000m<sup>3</sup>/dia de efluente industrial. Os excelentes resultados obtidos com essa planta piloto levaram o governo Coreano a instalar uma planta comercial nessa instalação e com previsão de início de funcionamento em 2005<sup>(22)</sup>.

Atualmente, países como, Chile, Peru, Equador, China, Itália, República Checa, Noruega, África do Sul, Turquia, também estão realizando pesquisas com o mesmo tema.

Com o propósito de introduzir esta tecnologia no País o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, desde 1991, está desenvolvendo pesquisas com o objetivo de demonstrar a eficiência da radiação ionizante proveniente de feixe de elétrons de alta energia gerado em acelerador e também utilizando de fontes de Cobalto-60, para a degradação química de compostos orgânicos de origem industrial e para desinfecção de esgotos, e lodos de origem doméstica<sup>(7,17,18,34,43,46)</sup>.

Em setembro de 1993, o IPEN concluiu a construção de uma planta-piloto para tratamento de águas residuárias nas instalações do Centro de Tecnologia das Radiações-CTR, com a finalidade de obter informações dos efeitos dessa tecnologia

utilizando um sistema de fluxo contínuo, obter dados para projetar plantas em escala comercial e também verificar a viabilidade técnica e econômica dessa técnica <sup>(14,15,16,35,39,45)</sup>

Essa planta-piloto é constituída por 2 (dois) tanques de poliéster revestidos com fibra de vidro com capacidade de 1.500 litros cada, bombas de homogeneização e transporte do líquido, válvulas, caixa de irradiação especialmente projetada para essa finalidade, sistema calorimétrico para controle das doses e o painel de controle. Vários parâmetros da planta-piloto e do acelerador industrial de elétrons, tais como corrente, voltagem, fluxo, dose e dose absorvida são monitorados e registrados para realizar uma avaliação técnica e econômica dessa metodologia e compará-la com métodos convencionais <sup>(34,35,41,44,47)</sup>.

A utilização da radiação ionizante, principalmente a proveniente de feixe de elétrons de alta energia gerado em aceleradores, tem demonstrado ser um processo eficiente para o tratamento de efluentes líquidos e lodos por apresentar as seguintes características: produção de espécies altamente reativas, não requer a adição de reagentes químicos, permite a decomposição de compostos orgânicos, operação segura, processo facilmente controlado e limpo sem a formação de substâncias poluidoras e radioativas <sup>(5,6,8,13,27,48)</sup>.

### **2.3.1. Interação da Radiação com a Matéria**

A radiação gama proveniente de isótopos radioativos, os elétrons e os raios X gerados nos aceleradores, são conhecidos como radiações ionizantes, que interagem com os produtos e no resultado de colisões com os elétrons orbitais que constituem os materiais dos produtos, perdem energia para esses elétrons, que por sua vez são excitados adquirindo níveis mais altos de energia ou são expulsos completamente de suas órbitas colidindo com outros elétrons orbitais <sup>(34)</sup>.

Este processo complexo conduz a produção de uma grande quantidade de átomos excitados e de átomos eletricamente carregados, ou grupos de átomos denominados íons. Os produtos da ionização, os íons, os elétrons secundários,

átomos e moléculas excitadas subseqüentemente perderão suas energias para o meio que os circundam e se reverterem em estados estáveis de radicais livres.

A energia proveniente da radiação ionizante ao interagir com a camada de efluentes, ou outro material qualquer, é absorvida pelos átomos e moléculas de água que o constituem, produzindo, entre outras espécies, os radicais livres  $H^+$  e  $OH^-$ , altamente reativos<sup>(53)</sup>

No caso do tratamento de efluentes com radiações, os radicais ao interagirem com as moléculas produzirão oxidação, redução, dissociação e degradação. Os radicais livres podem combinar-se para formar algumas moléculas ativas, que são de grande utilidade para o tratamento da água, como é o caso do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e do ozônio ( $O_3$ ), produtos estes importantes também do ponto de vista de desinfecção.

A interação da radiação com os efluentes pode ser de modo direto ou indireto. A ação direta é considerada como a interação da radiação com a molécula-alvo, enquanto que a ação indireta ocorre quando a molécula alvo é afetada pelas espécies químicas formadas após a interação da radiação com a água sendo o modo indireto predominante sobre os demais no tratamento de efluentes líquidos<sup>(53)</sup>.

A radiação ionizante atua na degradação dos compostos orgânicos originando substâncias de estrutura molecular mais simples que podem ser biodegradadas no ambiente, além do que para muitos desses compostos, não há alternativas convencionais de tratamento.

Especificamente na interação da radiação ionizante com efluentes líquidos, a decomposição completa de um poluente é dependente de vários fatores tais como, a reatividade dos produtos primários da radiólise da água, a presença de sais inorgânicos, os compostos orgânicos, a estrutura da molécula, a temperatura, o pH, a concentração de oxigênio, a dose e a taxa de dose de irradiação.

Em todos os processos de irradiação é fundamental que se conheça a quantidade de energia absorvida pelo material quando ele é exposto a um campo de



radiação, onde os efeitos químicos, físicos e biológicos são dependentes da quantidade de interações dessa energia com o meio. Portanto a dose absorvida, ou simplesmente dose é definida como a quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material irradiado é a sua unidade definida pelo Sistema Internacional de Unidades é Joule por quilograma ( $\text{Jkg}^{-1}$ ) e é expressa em Gray (Gy), anteriormente denominada de rad ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ Jkg}^{-1} = 100 \text{ rad}$ )<sup>(34)</sup>.

O rendimento dos produtos químicos ou íons produzidos pela radiação é expresso como a razão da quantidade de produtos produzidos pela energia. Em química da radiação este rendimento é denominado G e a sua 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<sup>(16)</sup>.

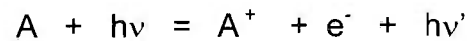
Os trabalhos de tratamento de efluentes com radiações ionizantes têm empregado basicamente dois tipos de irradiadores, que são os aceleradores de elétrons e as fontes seladas de radioisótopos emissores gama, cada um com suas vantagens e desvantagens. O uso de radioisótopos emissores gama, sendo o mais utilizado o cobalto-60, apresenta o inconveniente de possuir uma baixa taxa de dose e os cuidados inerentes a uma fonte contínua de radiação<sup>(35)</sup>.

O acelerador de elétrons é a alternativa que apresenta sensíveis vantagens, emitindo radiação apenas quando é energizado permitindo altas taxas de doses, e de acordo com a finalidade, podem ser construídas máquinas de pequeno porte facilitando o manuseio e o transporte para uso em diferentes locais e a associação com outras técnicas.

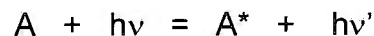
A fundamentação para o uso de feixes de elétrons de alta energia no campo da química das radiações, mais especificamente nos efeitos da radiação em materiais, é apresentada a seguir de modo sumário.

### 2.3.2. Efeitos das Radiações nos Materiais<sup>(34)</sup>

Os efeitos da irradiação nos materiais em geral são devidos ao grande número de interações da radiação com os átomos e moléculas. A principal interação é a ionização e é representada pela equação:



na qual o átomo **A** absorve a energia da interação da radiação para liberar seu elétron de ligação e tornar-se um íon carregado e essa energia de degradação pode continuar ionizando outros átomos durante a sua trajetória. Por exemplo, uma partícula de radiação (fóton) de 3,5MeV pode ionizar aproximadamente 100.000 átomos. Se uma interação resulta na absorção de somente uma parte da energia de ionização, pode ocorrer um processo de excitação representado pela equação:



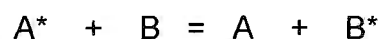
onde **A\*** é um átomo no seu estado excitado de energia com um elétron em uma órbita mais afastada (menor energia de ligação).

No evento da ionização, o átomo ionizado combina com o elétron livre para um estado excitado e esse átomo excitado retorna ao seu estado fundamental através de vários processos de relaxação, como por exemplo, por fluorescência:

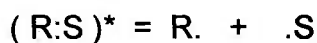


onde  $h\nu''$  é a energia liberada pelo elétron ao retornar de uma camada mais externa para a sua órbita mais interna.

Um outro processo é a transferência de energia:

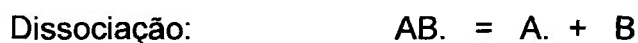


onde **B** torna-se um átomo ou molécula excitada. Um outro processo importante de relaxação é a quebra de moléculas com ligações covalentes

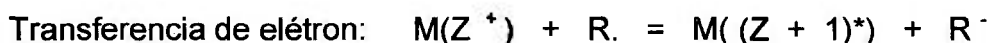


onde  $R\cdot$  e  $\cdot S$  são os radicais livres que possuem grandes energias de reatividade química.

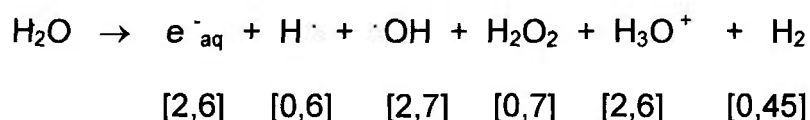
Os radicais livres têm um importante papel no processo de tratamento por radiação, pois após a sua formação possuem uma vida muito curta mas muito ativa formando previamente as seguintes equações, pela interação com átomos e moléculas vizinhas:



até que a energia dos radicais livres seja dissipada em um processo de terminação, tal como:



Para compostos puros, os efeitos resultantes são provenientes principalmente da ação direta, mas em soluções o principal mecanismo é a ação indireta da radiação. Para águas residuárias e de abastecimento o efeito da radiação deve ser relacionado principalmente com a interação da radiação com as moléculas de água e as espécies produzidas, apresentadas a seguir:



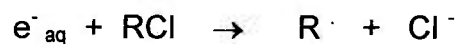
Ao contrário das reações fotoquímicas onde um fóton de luz inicia uma reação (molecular), um elétron de alta energia é capaz de iniciar milhares de reações para dissipar a sua energia. A eficiência de conversão de um elétron de alta energia, radiação ionizante, em um processo químico é definida como G (valores entre colchetes na reação acima).

### Elétron aquoso ( $e^-_{aq}$ )

O  $e^-_{aq}$  é um poderoso agente redutor e as suas reações são simples transferências de elétrons, apresentando a seguinte fórmula geral:

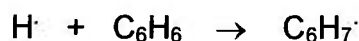


O  $e^-_{aq}$  reage com numerosos compostos químicos orgânicos e em particular com aqueles perigosos e tóxicos tais como os halogenados conforme a reação geral dessa equação:

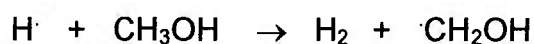


### Átomo de Hidrogênio

O  $H\cdot$  provoca dois tipos de reações com os compostos orgânicos, a adição e a abstração de hidrogênio. Um exemplo de uma típica reação de adição é apresentada com o benzeno:

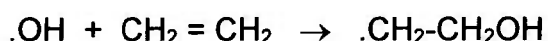


A segunda reação geral envolvendo o  $H\cdot$  com metanol é abstração de hidrogênio:

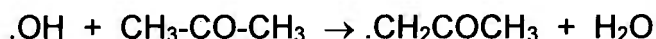


## Radical Hidroxila

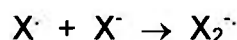
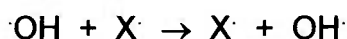
O radical hidroxila pode provocar diversos tipos de reações com produtos químicos em soluções aquosas. Os tipos de reações que comumente ocorrem são adição, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e recombinação radical-radical. As reações de adição ocorrem facilmente com compostos aromáticos e alifáticos insaturados. Os compostos resultantes são radicais hidroxilados<sup>(21)</sup>.



As reações de abstração ocorrem com moléculas saturadas e muitas não saturadas, como por exemplos os aldeídos e cetonas:



As reações de transferência de elétrons são também comuns e ocorrerão quando soluções aquosas são irradiadas com elétrons de alta energia. Por exemplo, reações envolvendo íons halogênicos ( $\text{X}^\cdot$ ) podem ocorrer como:



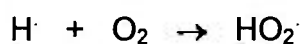
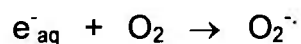
O radical  $\text{X}_2^\cdot$  pode rapidamente reagir com moléculas orgânicas formando compostos halogenados orgânicos. Os halogênios de maior interesse são o  $\text{Cl}^\cdot$  e o  $\text{Br}^\cdot$ . As reações do  $\cdot\text{OH}$  com os  $\text{Cl}^\cdot$  são insignificantes em soluções aquosas com pH acima de 2 e têm pouco interesse na aplicação do presente trabalho.

## Peróxido de Hidrogênio

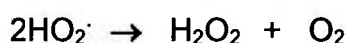
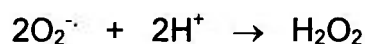
A reação que resulta na formação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é a recombinação radical-radical envolvendo o  $\cdot\text{OH}$  :



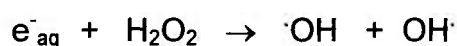
Uma segunda fonte de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em soluções aquosas oxigenadas são as reações de  $e^-_{\text{aq}}$  e  $\text{H}\cdot$  com  $\text{O}_2$ . Essas duas reações resultam na formação de oxigênio reduzido, o íon radical superóxido e/ou o ácido conjugado:



Os produtos dessas equações estão em equilíbrio e também levam a formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



A formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante o processo e a possibilidade da seguinte reação fornecendo mais radicais oxidantes para o meio:



Quando se considera os sólidos presentes em águas residuárias ou efluentes industriais podem ser concentrados por uma variedade de técnicas convencionais, como por exemplo: filtração, floculação, destilação, entre outros.

A radiação ionizante é capaz de aumentar a taxa de sedimentação ou alterar as características coloidais desses sólidos, pois em geral os colóides são estabilizados por cargas eletrostáticas que causam uma repulsão mutua entre as partículas que impedem a sua agregação em um tamanho suficiente no qual as forças de gravidade possam ocasionar uma sedimentação. A radiação produz um decréscimo ou destruição dessas forças eletrostáticas, pela produção de íons e elétrons livres que irão reagir com as espécies de carga oposta neutralizando a carga das partículas coloidais e causando conseqüentemente a sua sedimentação.

Simultaneamente, a radiação ionizante exerce um efeito letal nos microorganismos, bactérias, vírus, esporos e outros organismos como as algas, protozoários e parasitas, também através dos efeitos direto e indireto das radiações, cabendo destacar a existência de um alvo de ataque principal que é o material genético da célula, DNA e/ou RNA.

### **2.3.3. Tipos de Irradiadores<sup>(34)</sup>**

O bombardeamento de produtos por radiação gama, por raios-X ou por elétrons são técnicas efetivas no processamento por radiação ionizante, sendo a principal diferença entre essas técnicas o tipo da radiação primária que interage com o produto a ser tratado.

Após a primeira interação, o mecanismo de transporte de energia no interior do produto é o mesmo para os três tipos de radiação, prevalecendo os elétrons secundários (elétrons expulsos de suas órbitas) que produzem a maioria das excitações e ionizações provocando os efeitos químicos.

### **Fonte Gama**

Os irradiadores industriais utilizam o isótopo artificial  $^{60}\text{Co}$ , que é produzido em reatores nucleares. No decaimento radioativo natural o  $^{60}\text{Co}$  emite dois raios gama com energias de 1,17MeV e 1,33MeV. O principal uso dos irradiadores gama está focalizado na esterilização de produtos médicos e farmacêuticos, na redução de carga microbiana de especiarias, ervas medicinais, cosméticos e alimentos.

### **Aceleradores de Elétrons**

Os elétrons são produzidos em aceleradores de elétrons, que podem ser definidos como sistemas onde se estabelece um potencial de alta voltagem entre um cátodo e um ânodo num tubo de vácuo. O cátodo emite feixe de elétrons, chamados raios catódicos ou feixes eletrônicos, que seguem o mesmo princípio do tubo de televisão, onde a grande diferença é que este último utiliza, aproximadamente, 25.000 volts de energia, enquanto o acelerador utiliza da ordem de milhões de volts.



A Figura 4 representa o diagrama do acelerador industrial de elétrons localizado no IPEN.

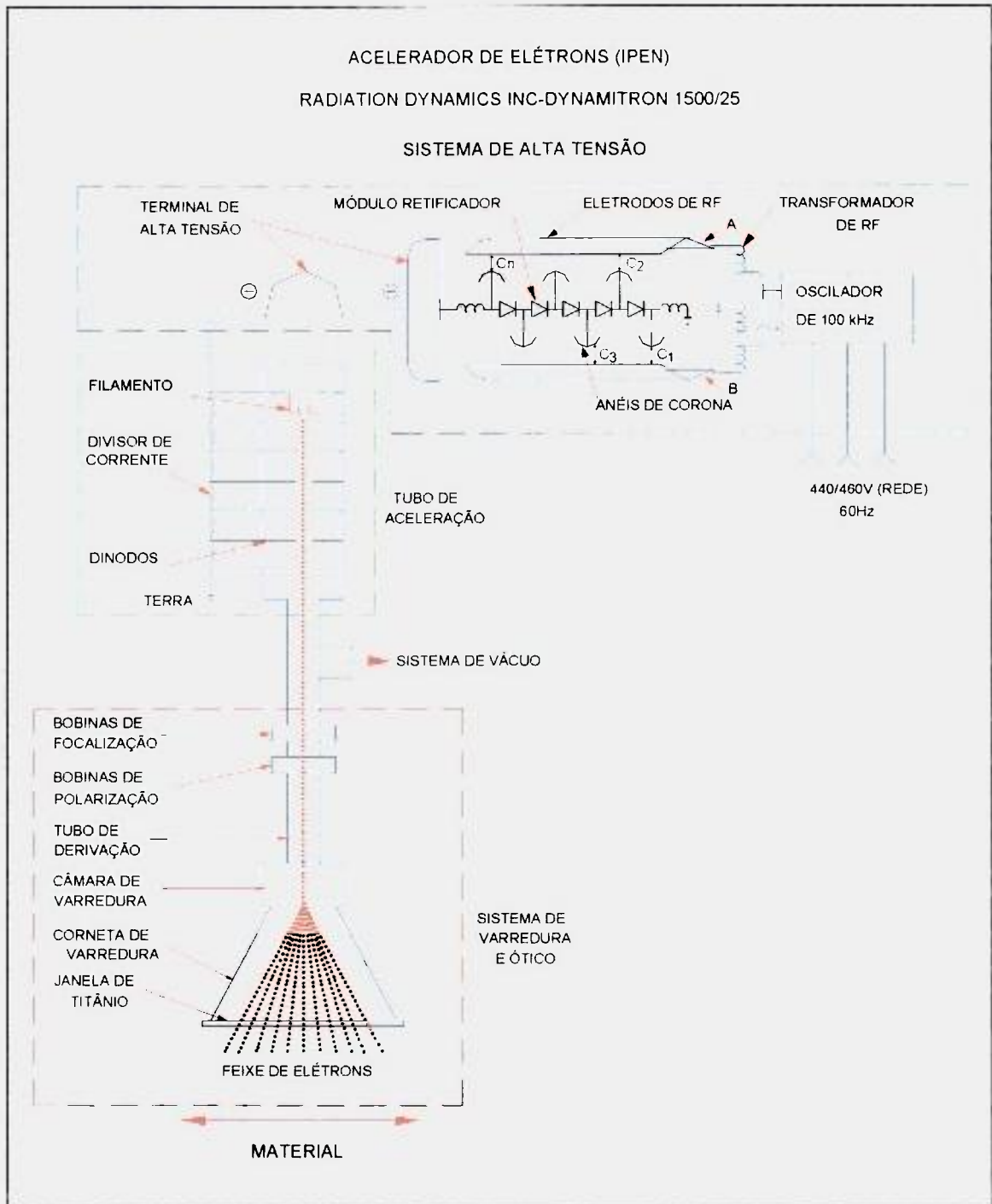


FIGURA 4 – Diagrama do acelerador industrial de elétrons do IPEN<sup>(34)</sup>.

É importante mencionar que os aceleradores de elétrons industriais disponíveis no mercado mundial são projetados e fabricados para usos específicos,

podendo-se classificar os aceleradores por faixa de energia que definem suas características construtivas.

Os aceleradores de elétrons para aplicação industrial cobrem a faixa de energia de 0,3MeV a 10MeV, sendo que na faixa de 0,3MeV a 0,5MeV se encontram os aceleradores de baixa energia, tipo transformador no qual o potencial de aceleração é obtido a partir de indução eletromagnética como nos transformadores de tensão convencionais. A principal utilização destes aceleradores é na reticulação de polímeros constituintes de filmes finos para embalagens tipo termoretrátil e também na cura de tintas e vernizes para recobrimento de diversos substratos.

Entre as faixas de baixa e alta energia, de 0,5MeV e 3MeV encontram-se as máquinas do tipo ICT (isolated core transform) e Dynamitron fabricadas pela Radiation Dynamics Inc. USA; são máquinas do tipo DC (corrente direta) que por serem máquinas industriais apresentam robustez e alta confiabilidade, permitindo uma disponibilidade operacional de no mínimo 8.000 horas por ano. As principais aplicações desses aceleradores de elétrons estão centradas na modificação da propriedades de polímeros, predominando a reticulação de isolantes de fios e cabos e de filmes para embalagens e pneus.

Na faixa de 3,0MeV a 10MeV encontram-se os aceleradores lineares do tipo Linac, onde ondas eletromagnéticas são injetadas em uma cavidade formando um guia de onda, permitindo em seu interior o surgimento de campos elétricos que se repetem em fase com o deslocamento dos elétrons, acelerando-os até altas energias (superior a 10MeV). Recentemente foi lançado comercialmente pela IBA (Bélgica) o acelerador tipo Rodhotron com eficiência superior aos Linacs, onde os elétrons descrevem órbitas circulares e ganham um incremento de energia a cada passagem pelo centro do acelerador até serem extraídos em direção ao alvo.

### **Fonte de Raios-X**

A geração dos raios-X é feita em aceleradores, onde o feixe de elétrons incide sobre um alvo de material pesado gerando por efeito Bremstrahlung os raios-X. A eficiência deste tipo de gerador é bastante baixa.

Para os aceleradores industriais com conversores de raios X, a energia de aceleração dos elétrons é limitada em 5MeV com o propósito de não gerarem fótons com energia que poderiam interagir com o núcleo de determinados elementos químicos (Cu, Zn, I, Se, entre outros) constituintes dos materiais em processamento tornando-os radioativos.

Na seleção da fonte apropriada de radiação ionizante para aplicação em processos industriais as variáveis descritas a seguir devem ser consideradas.

Para todas as fontes de irradiação a penetração da radiação ionizante é inversamente proporcional a densidade do produto a ser beneficiado. A espessura do material a ser tratado e a sua densidade são fatores determinantes na aplicação gama “versus” feixe de elétrons.

O poder de penetração do feixe de elétrons é menor do que o do gama. Por exemplo, para um material com densidade de  $1\text{g/cm}^3$  (semelhante a da água) o poder de penetração de um feixe de elétrons com energia de 10MeV é de 5cm, enquanto que para um irradiador gama utilizando  $^{60}\text{Co}$  com energia média de 1,25MeV é de cerca de 50cm.

Devido a característica do decaimento radioativo o processamento utilizando radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ) torna-o mais lento do que os que utilizam aceleradores de elétrons. Como exemplo, os irradiadores gama utilizados para esterilização e/ou redução de carga microbiana de diversos produtos e que operam em escala comercial, apresentam uma taxa de dose entre 4kGy/h até 30kGy/h em contraste com os aceleradores que apresentam uma taxa de dose muito maior chegando a 20kGy/segundo (72.000kGy/h) para um acelerador de energia de 10MeV e potência de 50kW.

Portanto as doses devem ser aplicadas de modo uniforme a fim de se obter uma eficiência elevada do processo, o que depende da geometria do material em relação à fonte e dos valores de densidade e espessura. Em instalações com aceleradores de elétrons, a dose deve ser distribuída com uma maior uniformidade, ao longo da largura do sistema de varredura do feixe.

A Tabela 2 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos irradiadores existentes.

TABELA 2 – Vantagens e desvantagens entre os irradiadores<sup>(4)</sup>.

IRRADIADOR	VANTAGENS	DESvantagens
Acelerador de Elétrons	Intensidade da radiação alta Condição do material a ser exposto mais facilitada Maior rendimento de energia Sistema Liga-desliga/Cessa emissão	Necessita de operadores especializados Custo do equipamento e instalações
Fontes Gama	Não requer operadores especializados	Operação contínua evitando o desperdício de energia Contínua radioatividade Aceitação pública Dificuldades para licenciamento, recarga e transporte da fonte

As considerações acima são determinantes do ponto de vista de desempenho técnico do processo a ser utilizado e dos valores dos exemplos acima apresentados, observa-se que a taxa de dose oferecida pelos aceleradores é predominante na seleção da fonte de irradiação. Além das variáveis técnicas apresentadas, outros fatores dos aceleradores de elétrons com relação as fontes radioativas são importantes na definição da fonte de irradiação, merecendo serem citados: otimização do capital investido, custos operacionais, segurança de operação e nível de aceitação pelo público <sup>(34)</sup>.

#### 2.4. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL <sup>(11,49,50)</sup>

A Lei Federal n. 6938 de 31/08/1981 sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, a Resolução CONAMA n. 20 de 20/06/1986 e o Decreto Estadual de São Paulo de n. 8468 de 08/07/1976, estabelecem os níveis de emissão de poluentes para descarte em um corpo receptor sem alterar a sua qualidade.

O Brasil tem uma das mais rigorosas e atuais legislação de tratamento ambiental do mundo inteiro. Em consequência disto, as estações de tratamento tanto de água potável (ETA), quanto as de Efluente (ETE) tem um rigoroso controle para liberação de seus produtos finais, que serão despejados nos corpos d'água,

com relação aos valores máximos permitidos de compostos orgânicos e inorgânicos. Os limites e padrões estabelecidos devem ser seguidos a risca para que as empresas possam fazer a emissão de seus efluentes líquidos em um corpo d'água receptor. Os limites estabelecidos pelo artigo 18 do Regulamento da Lei do Estado de São Paulo nº997 de 31/05/1976 e simultaneamente pelo artigo 21 da Resolução Federal CONAMA número 20 devem ser seguidos pelas indústrias e ser aplicado sempre o mais restritivo. As metodologias analíticas para a determinação dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos atendem às especificações das normas mais recentes da publicação do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater de autoria das instituições American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF)<sup>(55)</sup>.

Nas tabelas 3 e 4 são mostrados os parâmetros necessários e seus limites de descartes.

TABELA 3 – Classificação das águas na rede de monitoramento (Resolução CONAMA 20/86)<sup>(11)</sup>

PARÂMETRO	Unidade mg/L	Classe Especial	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
OD			6	5	4	2
PH			6 a 9	6 a 9	6 a 9	-
DBO			3	5	10	-
Nitrogênio (nitrato)			10	10	10	-
Nitrogênio (nitrito)			1	1	1	-
Fósforo total			0,025	0,025	0,025	-
Turbidez	(UNT)		40	100	100	-
Cloreto total			250	250	250	-
Alumínio			0,1	0,1	0,1	-
Bário			1	1	1	-
Cádmio			0,001	0,001	0,001	-
Chumbo			0,03	0,03	0,03	-
Cobre			0,02	0,02	0,05	-
Níquel			0,025	0,025	0,025	-
Mercúrio			0,0002	0,0002	0,0002	-
Zinco			0,18	0,18	5	-
Manganês			0,1	0,01	0,5	-
Fenóis			0,001	0,001	0,3	1
Coliformes fecais	(NPM/100mL)		200	1000	4000	-
Coliformes totais	(NPM/100mL)	Ausentes (*)	1000	5000	20000	-
Resíduo filtrável			500	500	500	-
Surfactantes			0,5	0,5	0,5	-

- quando para uso de abastecimento sem prévia desinfecção.
- OD: Oxigênio Dissolvido
- pH: Potencial Hidrogeniônico
- DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

TABELA 4 – 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) <sup>(49)</sup>

PARÂMETRO	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 <sup>2+</sup> )	15,0	15,0	15,0
Fluoretos	10,0	10,0	10,0
Manganês(Mn <sup>2+</sup> )	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	1000,0
Sulfato	-	-	1,0
Sulfeto	-	1,0	-
Sulfito	-	1,0	5,0
Zinco	5,0	5,0	-
Organofosforados e carbomatos totais	-	1,0	-
Sulfetos de carbono	-	1,0	-
Tricloroetano	-	1,0	-
Clorofórmio	-	1,0	-
Tetracloroeto de carbono	-	1,0	-
Dicloroetano	-	1,0	-
Organoclorados não listados	-	0,05	-

• Os espaços em branco indicam não referência de valores.

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

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

O trabalho foi desenvolvido utilizando-se duas metodologias, a de irradiação com um acelerador de elétrons de alta energia e a de adsorção por carvão ativado.

O trabalho foi realizado em duas etapas, na primeira etapa estudou-se o efeito da adsorção por carvão ativado e a irradiação por feixe de elétrons de alta energia em amostras de soluções padrões preparadas em laboratório e na segunda etapa realizou-se o mesmo estudo com amostra real de efluente proveniente de uma indústria petroquímica.

#### **3.1. AMOSTRAGEM**

No presente estudo foram utilizadas soluções padrões preparadas com os compostos orgânicos: clorofórmio, 1,2 – dicloroetano, tolueno, benzeno, xileno, bromofórmio, tricloroetileno, metil isobutil cetona e amostras reais provenientes da indústria petroquímica.

#### **3.2. PROCESSAMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

Para a metodologia do carvão ativado utilizaram-se os dois tipos de carvão mais comumente utilizado pelas indústrias, que são o granulado e o pulverizado.

As amostras de carvão ativado granular e pulverizado utilizadas neste trabalho foram o filtron – NA e o sorbius – LN, respectivamente fornecidas pela Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda, FBC. Esses dois tipos de carvões são normalmente utilizados em processos industriais, em sistemas de tratamento de águas e de despejos industriais.

O filtron – NA é um tipo de carvão ativado granular produzido através do processo de ativação física, com vapor de água a alta temperatura em um sistema

contínuo e controlado. Pela natureza de matéria prima “carvão vegetal” de Pinus e do processo utilizado, o carvão granular contém em sua superfície interna uma gama equilibrada de poros com tamanhos micro, médios e macro, fazendo com que esse produto tenha uma excelente capacidade de adsorção para uma série variada de compostos tornando-o indicado para a finalidade deste trabalho. Mesmo apresentando alta capacidade de adsorção e eficiência, a vida útil do carvão granular depende do produto que será adsorvido e do teor das impurezas presentes no efluente<sup>(31)</sup>. Este carvão apresenta as seguintes características:

- Índice de lodo: 800: mg/g (mínimo);
- Área interna: 840: m<sup>2</sup>/g (mínimo);
- Teor de umidade: 5% (máximo);
- Granulometria (Tyller): 3x6,6x10,8x30,12x24

No caso do Sorbius – LN, devido a sua alta capacidade de adsorção, estima-se que duas gramas de carvão para cada 100mL de efluente já garante o desempenho desejado. Portanto sempre é recomendável determinar previamente a dosagem necessária do carvão, evitando-se assim, um aumento de custo do processo e inviabilizando o tratamento<sup>(31)</sup>. Este carvão apresenta as seguintes especificações:

- Índice de lodo: 800: mg/g (mínimo);
- Área interna: 850: m<sup>2</sup>/g (mínimo);
- Teor de umidade: 10% (máximo);
- Granulometria (Mesh): 60% menor que 325 (mínimo).

No processo por adsorção em carvão ativado há a necessidade de se obter alguns dados importantes sobre o próprio carvão ativado: tais como a eficiência de adsorção considerando a concentração dos compostos orgânicos no efluente, o tempo de contato da amostra com o carvão, a determinação de saturação ou capacidade de adsorção.



A Figura 5 representa um fluxograma de tratamento com carvão ativado granulado.



FIGURA 5 - Fluxograma do processo de tratamento por adsorção por carvão ativado granulado.

### 3.2.1. Processamento com Carvão Ativado Granulado

Nos experimentos com o carvão ativado granular utilizou-se uma coluna de leito fixo, similar a uma coluna trocadora de íons, com as seguintes características: diâmetro externo da coluna de 4,2cm, diâmetro interno 3,8cm, altura do leito filtrante 17,5cm, massa de carvão 100g e vazão de efluente de 60 mL/min.

No preparo da coluna de carvão ativado granulado foram obedecidas as seguintes etapas<sup>(31)</sup>:

- Primeiramente adicionou-se água deionizada em um becker com carvão ativado granulado deixando-o por um período de 24h;

- Após este período levou-se ao fogo até ebulição, deixando neste estado por 15min. para eliminação dos voláteis;
- Passou-se a água já resfriada contendo o carvão através de papel de filtro com auxílio de uma bomba de vácuo;
- Levou-se o carvão até uma estufa a uma temperatura de 105°C por um período de 24h para sua secagem;
- Resfriou-se em um dessecador para então utilizar o carvão ativado granulado.

Para a utilização do carvão ativado pulverizado, misturou-se o efluente ao carvão, agitou-se por um tempo pré-determinado e separou-se por filtração ou decantação.

#### **Determinação da capacidade de adsorção ou saturação**

Para a determinação da saturação ou capacidade de adsorção do Carvão Ativado Granular eluíram-se da coluna de leito fixo, volumes de 20 mL da solução padrão e de efluentes reais de uma indústria petroquímica, por dez vezes consecutivas, sempre coletando-se alíquotas de 15 mL.

#### **Determinação da capacidade de regeneração ou reativação**

A regeneração do carvão ativado granular foi realizada utilizando-se uma solução de NaOH a 5% e posterior lavagem com água destilada. O índice de iodo do carvão foi determinado para verificar a sua porcentagem de regeneração. Quanto mais próximo o valor do índice de iodo estiver do seu valor inicial(carvão virgem), significa que a regeneração conseguiu eliminar a maior parte dos compostos adsorvidos pelo carvão ativado. Este experimento foi realizado nos laboratórios da Fabrica Brasileira de Catalizadores LTDA.

Como esse tratamento a regeneração nunca atinge o valor de 100% e caso haja a necessidade de se obter uma regeneração completa dos poros do carvão,

deve-se optar pela reativação do mesmo utilizando fornos a altas temperaturas com vapor de água, realizada normalmente na indústria de produção de carvão ativado, porem este método não foi abordado no trabalho<sup>(57-58)</sup>.

A eficiência de adsorção do carvão ativado granular foi verificada realizando-se os experimentos detalhados a seguir: a solução padrão foi eluída pela coluna de carvão ativado com uma vazão de 60 mL/min. Os eluídos foram analisados por cromatografia gasosa e determinou-se a eficiência de adsorção. Este procedimento foi repetido por 5 vezes consecutivas para verificar a sua reprodutibilidade.

No segundo experimento procedeu-se como anteriormente realizando-se a eluição da solução por 2 vezes consecutivas, e posteriormente mais 3 vezes consecutivas.

### **3.2.2. Processamento com Carvão Ativado Pulverizado**

Para a determinação da saturação do carvão ativado pulverizado, verificou-se qual a concentração de carvão a ser utilizada para cada um dos compostos orgânicos estudados após um tempo de contato de 30 minutos. Nesse experimento variou-se a quantidade de carvão ativado pulverizado até obter-se uma concentração do eluído praticamente constante o que demonstra a sua saturação para uma quantidade de solução de 50mL.

Para a verificação da eficiência de adsorção dos compostos orgânicos no CAP, utilizaram-se 300 mL das amostras, 5g de carvão ativado pulverizado, agitação por 30 minutos e retiraram-se alíquotas para a determinação das concentrações dos compostos por cromatografia gasosa. O processo foi realizado por três vezes consecutivas, com a finalidade de ser verificada a reprodutibilidade os resultados obtidos.

### 3.3. PROCESSAMENTO POR IRRADIAÇÃO

As amostras da solução padrão e amostras reais da indústria foram irradiadas no Acelerador Industrial de Elétrons, modelo Dynamitron II, fabricado pela Radiation Dynamics Inc., com energia de até 1,5MeV, corrente variável até 25 mA; com os seguintes parâmetros de operação:

- varredura do feixe – 112 cm,
- energia do feixe de elétrons – 1,4MeV,
- velocidade da bandeja onde foram colocadas as amostras – 6,72 m/min.

Os valores de corrente de acordo com as doses de irradiação desejadas são apresentadas na Tabela 5.

TABELA 5 – Variação da corrente do feixe de elétrons de acordo com as doses de radiação desejadas

CORRENTE (mA)	NÚMERO DE VOLTAS NO ACELERADOR	NÚMERO DE PASSADAS PELO FEIXE DE ELÉTRONS	DOSE (kGy)
3,0	1	2	5
6,0	1	2	10
6,0	2	4	20
6,0	3	6	30
6,0	4	8	40
6,0	5	10	50
6,0	6	12	60
6,0	7	14	70
6,0	8	16	80
6,0	9	18	90
6,0	10	20	100
6,0	15	30	150
6,0	20	40	200
6,0	25	50	250
6,0	30	60	300

Amostras de 30mL das soluções padrões e de efluentes reais da indústria foram irradiadas em sistemas de batelada ou “batch” em placas de Petri e/ou

bandejas do tipo “Pyrex” com capacidade suficiente em volume para atender os 4,0 mm de espessura exigidos de camada do efluente, considerando a densidade das amostras em  $1,0 \text{ g/m}^3$  e a energia de 1,4Mev dos elétrons. As placas de petri foram posicionadas sobre uma bandeja de alumínio localizada aproximadamente 250 mm da saída do feixe de elétrons e as doses aplicadas, selecionadas de acordo com o levantamento bibliográfico<sup>(13)</sup> realizado, foram definidas as seguintes: 5kGy, 10kGy, 20kGy, 30kGy, 40kGy, 50kGy, 60kGy, 70kGy, 80kGy, 90kGy, 100kGy, 150kGy, 200kGy, 250kGy e 300kGy. A Figura 6 apresenta as amostras de efluentes expostas ao sistema de varredura do feixe de elétrons do acelerador.



FIGURA 6 – Amostras de efluentes no sistema de transporte do acelerador industrial de elétrons

### 3.4. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS

Os processos foram avaliados pelas análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos presentes antes e após o tratamento por adsorção em carvão ativado e por irradiação. Estas análises foram realizadas, utilizando o concentrador

“Head space”, no Cromatógrafo a gás associado ao espectrômetro de massa GC-MS QP5000 da Shimadzu Co, nas condições seguintes:

- Coluna DB-5 capilar de sílica fundida, com dimensões de 30 m x 0,32  $\mu\text{m}$  DI e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme, J&W Scientific, Folcon, CA, USA;
- Hélio com grau de pureza 5.0 analítico, como gás de arraste, com pressão 100,0 kPa;
- Operação do detector de massa em modo de impacto de elétron (EI), usando 1,50 kV de voltagem de ionização e temperatura de 250°C;
- Temperatura da interface GCMS ajustada para 240°C;
- As análises realizadas em modo contínuo (SCAN);

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com processamento em carvão ativado e irradiação separadamente.

### **4.1. PROCESSAMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

Primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as soluções padrões, preparadas em laboratório e em seguida, serão apresentados e discutidos os mesmos ensaios com amostras reais provenientes da indústria.

#### **4.1.1. Amostras padronizadas**

Para a determinação da capacidade de adsorção ou saturação do carvão ativado granular e utilizando uma coluna de leito fixo, a concentração dos compostos diminui conforme o aumento das eluições e a partir da oitava eluição chega-se a saturação da coluna, determinando-se assim a capacidade de adsorção da coluna de carvão ativado granular utilizada.

Para a realização dos experimentos foram preparadas soluções padrões com os compostos orgânicos mais comumente encontrados nos efluentes industriais a saber: clorofórmio, 1,2 – dicloroetano, tolueno, benzeno, xileno, bromofórmio, tricloroetileno e metil isobutil cetona.

Na Tabela 6 são mostrados os resultados obtidos referentes a capacidade de adsorção ou saturação do carvão ativado granular para diferentes compostos orgânicos.

TABELA 6 – Capacidade de adsorção ou saturação do carvão ativado granular para diferentes compostos orgânicos

Clorofórmio			1,2 – DicloroEtano			Benzeno			TricloroEtileno		
C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)
Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida
0,147	1	0,0577	0,125	1	0,0411	0,088	1	0,0199	0,161	1	0,0183
	2	0,0553		2	0,0354		2	0,0188		2	0,0624
	3	0,0367		3	0,0376		3	0,0789		3	0,06
	4	0,0377		4	0,0257		4	0,0741		4	0,0477
	5	0,0219		5	0,0241		5	0,014		5	0,0379
	6	0,0151		6	0,0179		6	0,012		6	0,0296
	7	0,0157		7	0,0033		7	0,0098		7	0,0277
	8	0,0086		8	0,0031		8	0,0058		8	0,0183
	9	0,0032		9	0,0031		9	0,002		9	0,0179
	10	0,0027		10	0,003		10	0,0014		10	0,0178
Metil isobutil cetona			Tolueno			Xileno			Bromofórmio		
C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Número Eluições	C (mg/mL)
Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida
0,08	1	0,0314	0,0865	1	0,0218	0,088	1	0,0222	0,283	1	0,0707
	2	0,0311		2	0,02		2	0,0211		2	0,0687
	3	0,029		3	0,0188		3	0,0203		3	0,0625
	4	0,0192		4	0,0169		4	0,0188		4	0,0603
	5	0,0111		5	0,0153		5	0,0154		5	0,0401
	6	0,0059		6	0,0111		6	0,0136		6	0,0381
	7	0,0046		7	0,0087		7	0,0099		7	0,0354
	8	0,0033		8	0,0027		8	0,0066		8	0,0311
	9	0,0029		9	0,003		9	0,0068		9	0,0294
	10	0,0028		10	0,0031		10	0,006		10	0,0289



Na Figura 7 são apresentados os valores referentes a capacidade de máxima de adsorção ou saturação do carvão ativado granulado do clorofórmio, do 1,2, Dicloroetano, do benzeno e do tricloroetileno.

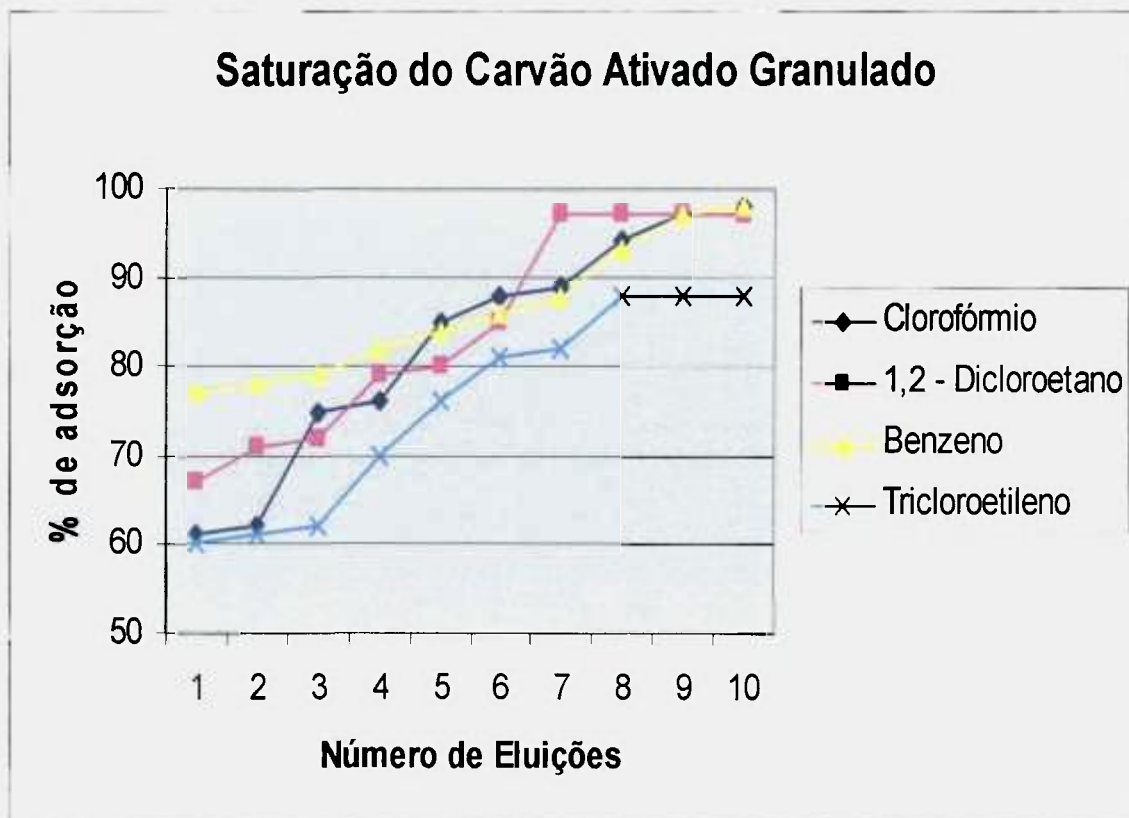


FIGURA 7 – Capacidade máxima de adsorção ou saturação do Carvão Ativado Granulado

Na Figura 8 estão representados os valores referentes a capacidade máxima de adsorção ou saturação do carvão ativado granulado do xileno, do bromofórmio, da meetil Isobutil Cetona e do tolueno.

## Saturação do Carvão Ativado Granulado

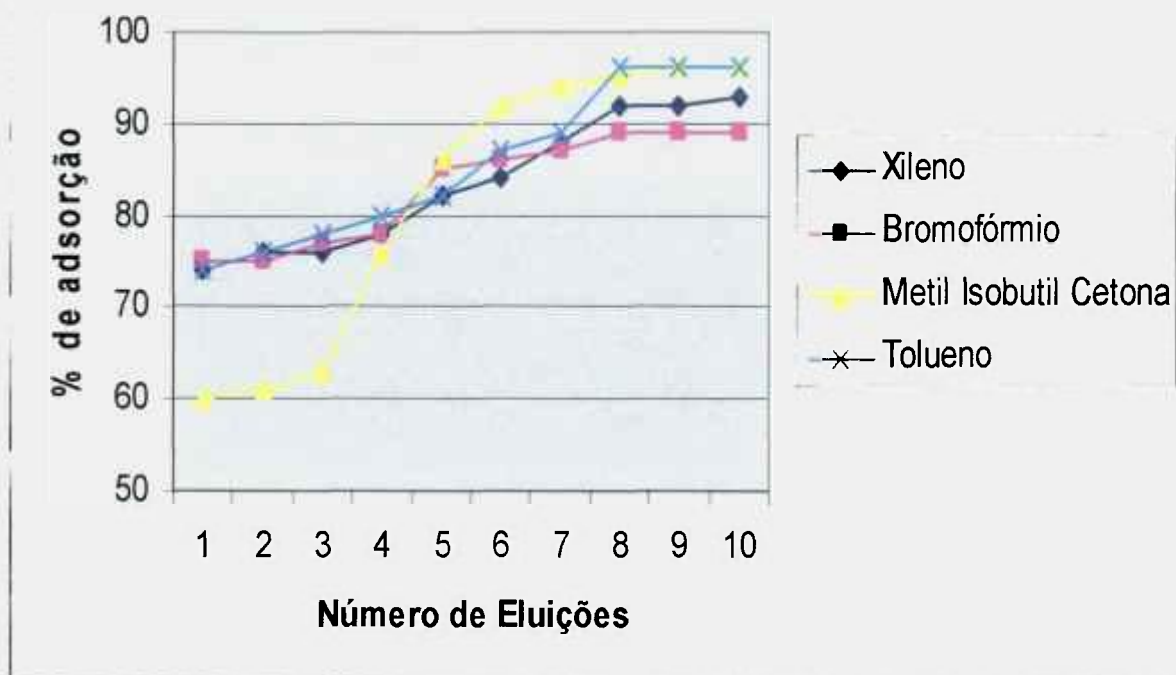


FIGURA 8 – Capacidade máxima de adsorção ou saturação do CAG

Na Tabela 7 é mostrada a capacidade de saturação ou concentração de saturação do CAG para esses compostos.

TABELA 7 – Concentração de saturação do CAG

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Concentração Padrão (mg/mL)</b>	<b>Concentração de saturação do CAG (mg/mL)</b>
Clorofórmio	0,1470	1,2290
1,2 – Dicloroetano	0,1250	1,0557
Benzeno	0,0880	0,6433
Tricloroetileno	0,1610	1,2724
Metil isobutil cetona	0,0800	0,6587
Tolueno	0,0865	0,7436
Xileno	0,0880	0,7393
Bromofórmio	0,2830	2,3648

Cabe mencionar que o carvão ativado usado nos experimentos, atinge sua saturação quando o índice de iodo apresenta valores de até 400 mg/g. Determinou-se o índice de iodo entre a oitava e nona amostragem e obteve-se o valor de 380 mg/g atingindo assim a saturação da coluna exatamente onde as concentrações obtidas não tiveram uma variação significativa, confirmando que o carvão ativado atingiu sua saturação ou seu limite de adsorção dos poluentes.

Na determinação da eficiência de regeneração ou reativação do carvão ativado granulado e de acordo com a metodologia aplicada o índice de iodo apresentou os valores obtidos na Tabela 8.

TABELA 8 - Eficiência de regeneração do carvão ativado granular

<b>Amostras de carvão,</b>	<b>Índice de iodo (mg/g)</b>	<b>Regeneração (%)</b>
Carvão Virgem	800	-
Amostra 1	680	85
Amostra 2	662	83
Amostra 3	645	80

Observa-se que com esse tratamento a regeneração não atingiu o valor de 100% , mas os resultados obtidos foram excelentes mostrando que com uma simples eluição com a solução alcalina elimina-se grande parte dos compostos adsorvidos.

A eficiência de adsorção do carvão ativado granular foi verificada utilizando-se a solução padrão e na Tabela 9 são mostrados valores médios de eficiência de adsorção acima de 94% para todos os compostos e uma boa reprodutibilidade nos resultados obtidos.

TABELA 9 - Média da eficiência de adsorção do carvão ativado granular

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Concentração Padrão (mg/mL)</b>	<b>Adsorção (%)</b>
<b>Clorofórmio</b>	0,1470	98,5
<b>1,2 – DicloroEtano</b>	0,1250	98,0
<b>Benzeno</b>	0,0880	98,8
<b>TricloroEtileno</b>	0,1610	100
<b>Metil isobutil cetona</b>	0,0800	96,5
<b>Tolueno</b>	0,0865	97,8
<b>Xileno</b>	0,0880	94,6
<b>Bromofórmio</b>	0,2830	100

A eficiência de adsorção do carvão granular foi também verificada utilizando-se um outro experimento, isto é realizando-se a eluição da solução por 2 vezes consecutivas. Na Tabela 10 são mostrados os resultados obtidos.

TABELA 10 – Média da eficiência de adsorção do carvão ativado granular após 2 eluições consecutivas

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Concentração Padrão (mg/mL)</b>	<b>Adsorção (%)</b>
<b>Clorofórmio</b>	0,1470	99
<b>1,2 – DicloroEtano</b>	0,1250	99
<b>Benzeno</b>	0,0880	99
<b>TricloroEtileno</b>	0,1610	100
<b>Metil isobutil cetona</b>	0,0800	100
<b>Tolueno</b>	0,0865	100
<b>Xileno</b>	0,0880	97
<b>Bromofórmio</b>	0,2830	100

Ao serem realizadas três eluições consecutivas da solução padrão pela coluna obteve-se uma eficiência de adsorção de 100% para todos os compostos orgânicos.

Os resultados da avaliação das melhores condições para realizar o experimento que verificou a eficiência, indicaram um tempo de contato de trinta minutos e a quantidade de cinco gramas de carvão ativado pulverizado.

Essa quantidade foi determinada com base na equação de Freundlich. <sup>(10)</sup>

$$\log a = \log K + 1/n (\log C_{eq})$$

onde,

**a** = adsorbilidade (moles (gramas) do adsorbato)/g do adsorvente;

**K** = constante, seu logaritmo representa grosseiramente a capacidade adsorptiva (adsorbilidade) do adsorvente;

**n** = constante ( $n > 1$ ), mostra a intensidade de adsorção;

**C<sub>eq</sub>** = concentração de equilíbrio do adsorbato [moles(gramas)soluto)/litro];

Na determinação da saturação ou capacidade de adsorção do carvão ativado pulverizado utilizando a solução padrão já existente, verificou-se a concentração de carvão utilizada para cada um dos compostos orgânicos estudados, foi ideal considerando a metodologia aplicada. Os resultados estão representados na Tabela 11.

TABELA 11 - Determinação da capacidade de adsorção ou saturação do CAP

Clorofórmio		1,2 – DicloroEtano				Benzeno			TricloroEtileno		
C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)
Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida
0,147	0,05	0,1344	0,125	0,05	0,119	0,088	0,05	0,0553	0,161	0,05	0,0923
	0,15	0,0706		0,15	0,0455		0,15	0,0182		0,15	0,0611
	0,25	0,0579		0,25	0,0419		0,25	0,0165		0,25	0,0264
	0,4	0,0344		0,4	0,0193		0,4	0,0082		0,4	0,0239
	0,5	0,0161		0,5	0,009		0,5	0,0055		0,5	0,0123
	0,65	0,0148		0,65	0,0076		0,65	0,0052		0,65	0,0117
	0,75	0,0111		0,75	0,0036		0,75	0,0028		0,75	0,0107
	0,9	0,0041		0,9	0,0019		0,9	0,0011		0,9	0,0059
	1	0,0039		1	0,0017		1	0,0011		1	0,0051
Metil isobutil cetona		Tolueno				Xileno			Bromofórmio		
C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)	C (mg/mL)	Carvão Ativado (g)	C (mg/mL)
Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida	Padrão		Obtida
0,08	0,05	0,0578	0,0865	0,05	0,0438	0,088	0,05	0,0295	0,283	0,05	0,1117
	0,15	0,0269		0,15	0,013		0,15	0,025		0,15	0,0937
	0,25	0,0197		0,25	0,0128		0,25	0,0226		0,25	0,0838
	0,4	0,0152		0,4	0,0126		0,4	0,0209		0,4	0,078
	0,5	0,0128		0,5	0,0122		0,5	0,0186		0,5	0,075
	0,65	0,0101		0,65	0,0117		0,65	0,0185		0,65	0,0713
	0,75	0,006		0,75	0,0107		0,75	0,0179		0,75	0,0575
	0,9	0,002		0,9	0,0045		0,9	0,0131		0,9	0,052
	1	0,0015		1	0,0042		1	0,0138		1	0,0517

Os valores da capacidade de adsorção ou saturação do carvão ativado pulverizado para os compostos orgânicos: Clorofórmio, 1,2 –Dicloroetano, Benzeno e Tricloroetileno, estão representados na Figura 9.

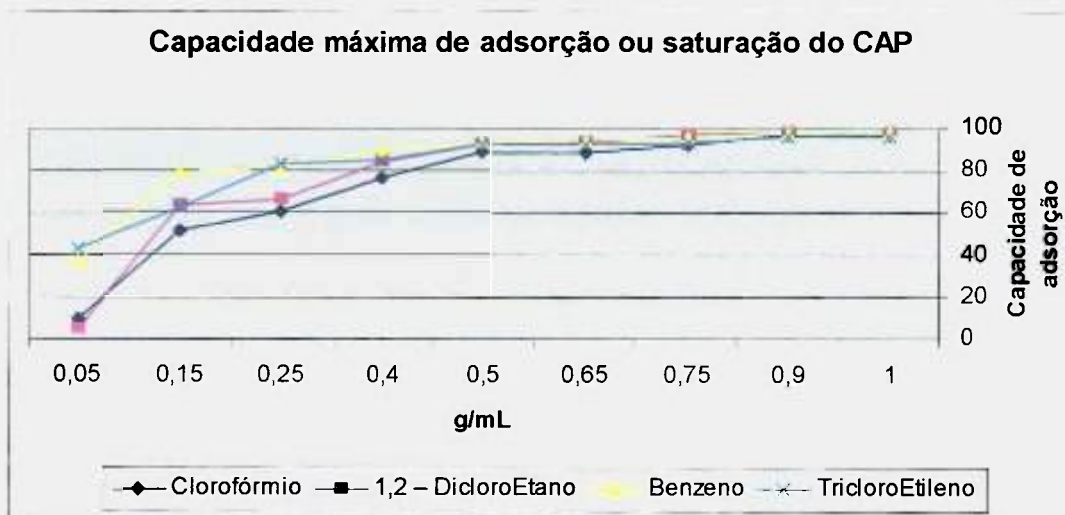


FIGURA 9 – Capacidade máxima de adsorção ou saturação do CAP

Na Figura 10 estão representados os valores referentes a capacidade máxima de adsorção do carvão ativado pulverizado dos seguintes compostos: Metil isobutil cetona, Tolueno, Xileno e Bromofórmio.

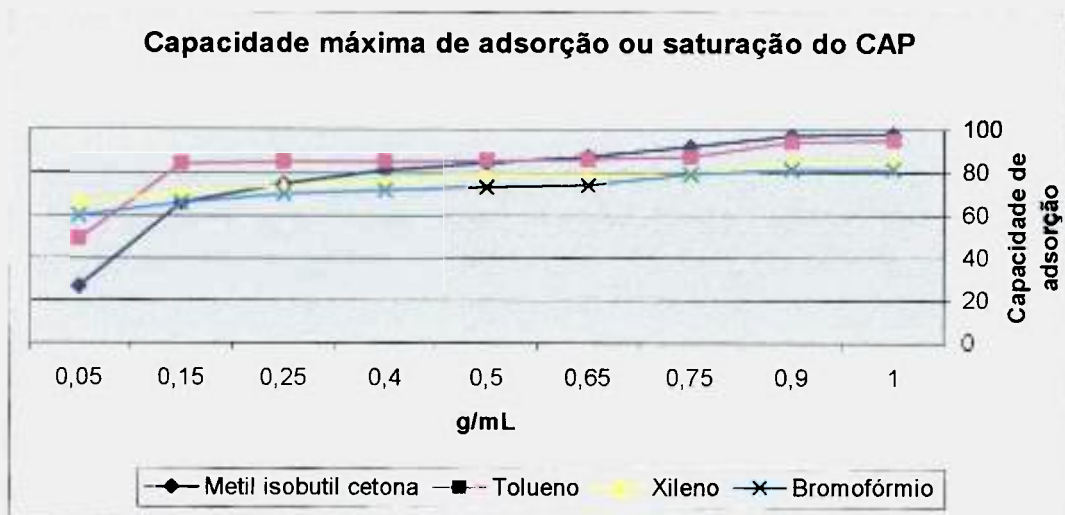


FIGURA 10 – Capacidade máxima de adsorção ou saturação do CAP

A utilização do carvão ativado pulverizado apresentou excelentes resultados na eficiência de adsorção dos compostos orgânicos presentes na solução padrão como pode ser verificado na Tabela 12.

TABELA 12 – Média da determinação da eficiência de adsorção do CAP

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Concentração Padrão (mg/mL)</b>	<b>Adsorção (%)</b>
<b>Clorofórmio</b>	0,1470	98
<b>1,2 – DicloroEtano</b>	0,1250	98
<b>Benzeno</b>	0,0880	99
<b>TricloroEtileno</b>	0,1610	100
<b>MIC</b>	0,0800	100
<b>Tolueno</b>	0,0865	100
<b>Xileno</b>	0,0880	100
<b>Bromofórmio</b>	0,2830	100

#### 4.1.2. Amostras Reais

Com as amostras reais provenientes de um efluente de uma indústria petroquímica, foram realizados ensaios para verificar a capacidade de adsorção ou saturação, a eficiência de adsorção com carvão ativado granulado e pulverizado, bem como a remoção da cor e do odor característicos do efluente.

Também foram realizados ensaios com a irradiação utilizando acelerador industrial de elétrons para determinar a eficiência de remoção dos compostos orgânicos do efluente.

Nos ensaios para verificar a capacidade de adsorção ou a saturação do carvão ativado granulado foram realizadas eluições, por dez vezes consecutivas utilizando uma coluna de leito fixo, amostras com volumes de 20 mL do efluente. Coletaram-se amostras de 15 mL, que foram analisadas por cromatografia gasosa para determinar a concentração de todos os compostos contidos na amostra.



A Tabela 13 ilustra a capacidade de adsorção após as eluições e como a adsorção é reduzida após a saturação.

TABELA 13 – Capacidade de adsorção do carvão ativado granulado após eluições

Compostos Orgânicos	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULADO									
	ELUIÇÕES (% ADSORÇÃO)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Clorofórmio	93	96	97	97	97	*97,5	97	96	96	96
1,2 – Dicloroetano	94	94	*95	88	88	85	82	82	82	82
Benzeno	88	88	89	89	*89	87	87	86	86	86
Tricloroetileno	89	89	89	*90	90	90	90	90	90	90
Metil Isobutil Cetona	88	88	88	88	89	89	90	90	*91	91
Tolueno	98	98	99	99	*99	97	97	97	97	97
Xileno	93	93	93	94	96	97	*97	93	93	93
Bromofórmio	93	94	94	96	97	97	*97	96	96	96
Outros	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90

\* Eluição em que houve a saturação do carvão ativado granulado.

Foram determinadas as concentrações em todas as eluições, verificando-se a sua saturação entre a terceira e a nona eluição. Considerando os compostos orgânicos analisados com a solução padrão, determinou-se que o Clorofórmio atingiu a saturação com seis eluições, o 1,2 – Dicloroetano com três, o benzeno com cinco, o Tricloroetileno com quatro, o Metil isobutil cetona com nove, o Tolueno com cinco, o Xileno com sete e o Bromofórmio com sete eluições.

A eficiência de adsorção do carvão ativado granular na amostra real de uma indústria petroquímica foi verificada realizando-se os experimentos descritos a seguir.

No primeiro experimento eluiu-se o efluente pela coluna de carvão ativado granulado com uma vazão de 60 mL/min. Os eluídos foram analisados por cromatografia gasosa e determinou-se a eficiência de adsorção. Este procedimento foi repetido por 5 vezes para verificar a sua reprodutibilidade. Na Tabela 14 são mostradas as médias dos resultados obtidos.

TABELA 14 - Média das eficiência de adsorção do carvão ativado granular com amostra real

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Adsorção (%)</b>
Clorofórmio	93
1,2 – DicloroEtano	94
Benzeno	88
TricloEtileno	89
Metil isobutil cetona	88
Tolueno	98
Xileno	93
Bromofórmio	93
Outros	>90

No segundo experimento procedeu-se como anteriormente realizando-se a eluição da solução por 2 vezes consecutivas. Na Tabela 15 são mostrados os resultados obtidos.

TABELA 15 – Média das eficiência de adsorção do carvão ativado granular após 2 eluições consecutivas com amostra real

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Adsorção (%)</b>
Clorofórmio	96
1,2 – DicloroEtano	94
Benzeno	88
TricloEtileno	89
Metil isobutil cetona	88
Tolueno	98
Xileno	93
Bromofórmio	94
Outros	>91

No Terceiro experimento procedeu-se como anteriormente realizando-se a eluição da solução por 3 vezes consecutivas. Na Tabela 16 são mostrados os resultados obtidos.

TABELA 16 – Média das eficiência de adsorção do carvão ativado granular após 3 eluições consecutivas com amostra real

Compostos Orgânicos	Adsorção (%)
Clorofórmio	97
1,2 – DicloroEtano	95
Benzeno	89
TricloEtileno	89
Metil isobutil cetona	89
Tolueno	99
Xileno	94
Bromofórmio	95
Outros	>93

A Figura 11 representa a eficiência do carvão ativado granulado comparando-se as experiências com as três eluições realizadas.



FIGURA 11 – Eficiência de adsorção do carvão ativado granulado com amostra real após eluições consecutivas

Observando-se as Tabelas 14, 15 e 16 e a Figura 11 verifica-se que a eficiência de adsorção do carvão ativado granulado aumenta com o número de

eluições mas ao se realizar somente uma eluição de solução do efluente, a eficiência de adsorção apresentou bons resultados com valores acima de 88% para os compostos orgânicos identificados.

A cor do efluente foi reduzida gradativamente de acordo com os números de eluições, portanto além de adsorver os compostos orgânicos o carvão também reteve grande parte da cor como esta ilustrado na Figura 12.



FIGURA 12 – Remoção da cor pelo carvão ativado granulado com o número de eluições

Com relação a regeneração do carvão ativado granulado os valores estão representados na Tabela 17. Observa-se que houve uma boa regeneração do carvão mesmo após a sua utilização com amostras reais que apresentavam grande concentração de compostos orgânicos.

TABELA 17 - Eficiência de regeneração do carvão ativado granulado

Amostras de carvão	Índice de lodo (mg/g)	Regeneração (%)
Carvão Virgem	800	-
Amostra 1	708	88,50
Amostra 2	666	83,25
Amostra 3	657	82,13
Carvão Saturado	347	-

Observa-se que a eficiência de remoção não foi total, isto é, não atingiu o valor de 100%, mas os resultados foram muito bons com uma % de remoção

elevada, com valores maiores do que os obtidos com os ensaios da solução padronizada.

Nos ensaios para verificar a capacidade de adsorção ou saturação do carvão ativado pulverizado, foram utilizados 11 erlenmeyers com capacidade de 100mL, com 50mL de efluente e um com uma quantidade de carvão pulverizado entre 1,50g até 5,0g. Em seguida cada um foi agitado por 30 minutos a velocidade constante e após a filtração do carvão coletaram-se amostras de 15 mL, que foram analisadas por cromatografia gasosa, para determinar-se a concentração de todos os compostos contidos na amostra. Na Tabela 18 são mostrados os valores da capacidade de adsorção ou saturação do carvão ativado pulverizado.

Foram determinadas as concentrações em todas as soluções, verificando-se a saturação entre 0,15 gramas e 0,65 gramas de carvão ativado pulverizado. Considerando os compostos orgânicos analisados com a solução padrão, determinou-se que o Clorofórmio atingiu a saturação com 0,15g, o 1,2 – Dicloroetano com 0,15g, o benzeno com 0,65g, o Tricloroetileno com 0,15g, o Metil isobutil cetona com 0,15g, o Tolueno com 0,15g, o Xileno com 0,15g e o Bromofórmio com 0,65g. A capacidade máxima de adsorção para cada composto é apresentada na Tabela 18.

TABELA 18 – Determinação da capacidade de adsorção ou saturação de carvão ativado pulverizado

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Adsorção (%)</b>	<b>Quantidade de carvão (mg/mL)</b>
Clorofórmio	99	0,0030
1,2 – Dicloroetano	99	0,0030
Benzeno	96	0,0130
Tricloroetileno	99	0,0030
Metil Isobutil Cetona	98	0,0030
Tolueno	98	0,0030
Xileno	98	0,0030
Bromofórmio	97	0,0130
Outros	>99	0,0030

Para a verificação da eficiência de adsorção dos compostos orgânicos no CAP, provenientes de uma amostra real, utilizaram-se 300 mL de efluente, 5g de

carvão ativado pulverizado, agitou-se por 30 minutos com quantidade de carvão que variaram de 1,5g até 5,00g e retiraram-se alíquotas para a determinação das concentrações dos compostos por cromatografia gasosa. O processo foi realizado três vezes consecutivas com a finalidade de ser verificada a reprodutibilidade os resultados obtidos.

Na Tabela 19 são mostrados os resultados da eficiência de adsorção do carvão ativado pulverizado para a remoção dos compostos orgânicos estudado com a amostra real.

TABELA 19 - Determinação da eficiência do carvão ativado pulverizado com amostra real

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Adsorção (%)</b>
<b>Clorofórmio</b>	<b>&gt;99</b>
<b>1,2 – DicloroEtano</b>	<b>&gt;99</b>
<b>Benzeno</b>	<b>&gt;99</b>
<b>TricloEtileno</b>	<b>&gt;99</b>
<b>MIC</b>	<b>&gt;99</b>
<b>Tolueno</b>	<b>&gt;99</b>
<b>Xileno</b>	<b>&gt;99</b>
<b>Bromofórmio</b>	<b>&gt;99</b>

A Figura 13 representa a eficiência do carvão ativado pulverizado comparando-se as quantidades de carvão utilizadas nos ensaios.

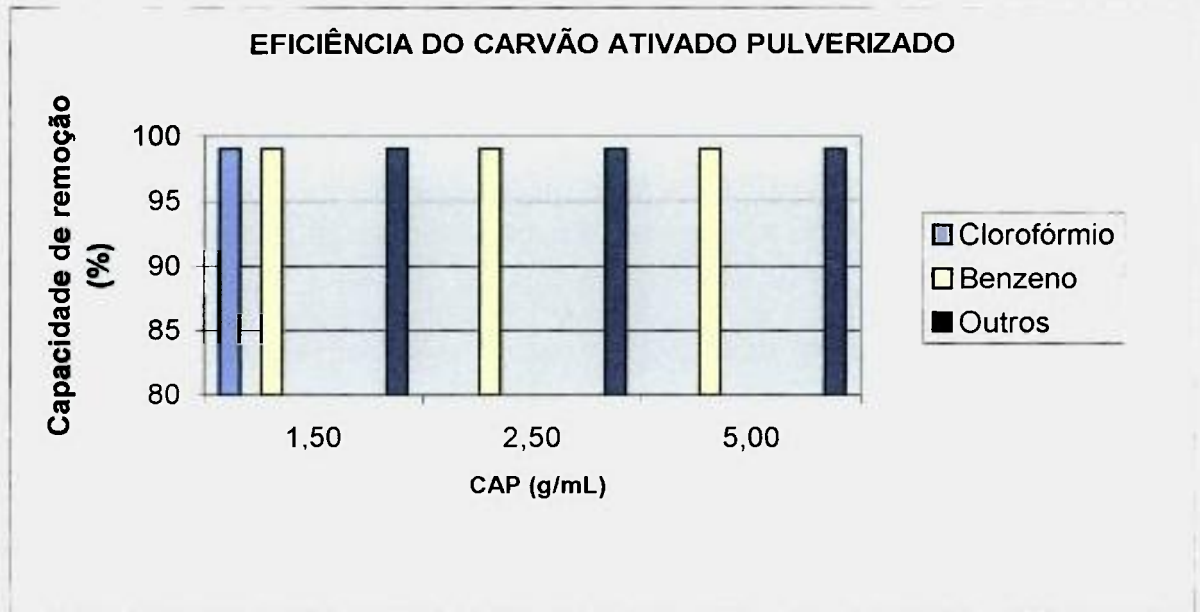


FIGURA 13 – Eficiência do carvão ativado pulverizado com amostra real

\* Os valores dos compostos orgânicos que não aparecem na tabela acima, tiveram uma eficiência acima de 99,9% de adsorção.

A cor do efluente não teve alteração de acordo com as quantidades de carvão utilizadas, portanto além de adsorver os compostos orgânicos o carvão pulverizado apenas removeu um pouco do cor do efluente, como esta ilustrado na Figura 14, representada abaixo.



FIGURA 14 – Remoção da cor pelo carvão ativado pulverizado/quantidade de carvão pulverizado em gramas

#### 4.2. PROCESSAMENTO POR IRRADIAÇÃO

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos na aplicação da metodologia de adsorção por carvão ativado e por irradiação com feixe de elétrons irradiaram-se amostras das soluções padrões com diferentes doses para verificar a eficiência de remoção desses compostos com essa metodologia.

Na Tabela 20 observam-se os resultados obtidos com doses até 50kGy, pois acima desse valor a eficiência de remoção foi em torno de 100%.

TABELA 20– Eficiência Remoção dos Compostos Orgânicos pela Irradiação

Compostos	Concentração Inicial (mg/mL)	Dose (kGy)/% de Remoção				
		5	10	20	30	50
Bênzeno	0,1470	93	97	99	99	>99
Tolueno	0,1250	89	99	>99	>99	>99
1,2 Dicloroetano	0,0880	89	94	96	99	>99
Clorofórmio	0,1610	96	97	98	99	>99
Bromofórmio	0,0800	99	>99	>99	>99	>99
Tricloroetileno	0,0865	99	99	>99	>99	>99
Metil isobutil cetona	0,2830	76	94	97	>99	>99



Comparando-se os resultados de remoção dos compostos orgânicos obtidos com o carvão ativado granular e a irradiação observou-se que os dois métodos apresentaram excelentes resultados com valores próximos a 100%, como pode ser visualizado na Figura 15.

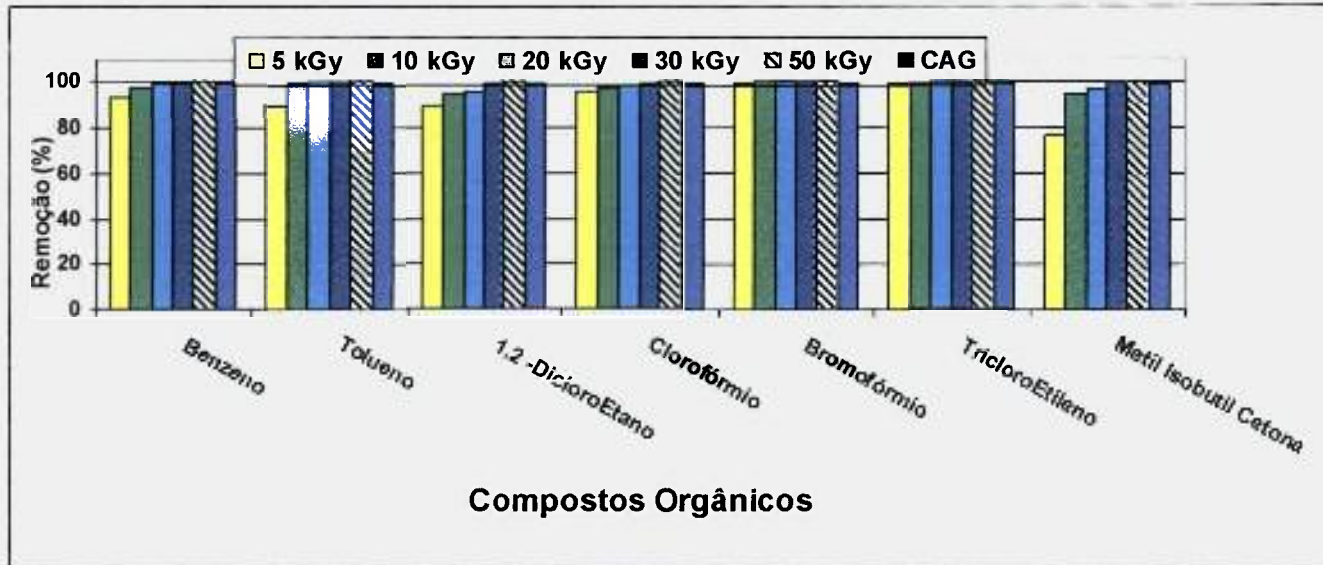


FIGURA 15 - Remoção dos compostos orgânicos por Irradiação e por Carvão Ativado Granulado

Utilizando-se amostras reais também foram realizados ensaios com irradiação no Acelerador Industrial de Elétrons de 1,5MeV - 25mA da Radiation Dynamic Inc., USA e analisadas por cromatografia gasosa para determinar a porcentagem de remoção dos compostos orgânicos. As doses aplicadas foram: 5kGy, 10kGy, 20kGy, 30kGy, 40kGy, 50kGy, 60kGy, 70kGy, 80kGy, 90kGy, 100kGy, 150kGy, 200kGy, 250kGy e 300kGy.

Na Tabela 21 observam-se os resultados obtidos com doses até 300kGy, sendo que acima de 100kGy os compostos orgânicos analisados não foram detectados.

TABELA 21 - Remoção dos Compostos Orgânicos pela Irradiação

Compostos Orgânicos	Dose (kGy)/Remoção(%)														
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	150	200	250	300
<b>Benzeno</b>	97	97	97	97	97	97	98	99	99	99	99	ND	ND	ND	ND
<b>Tolueno</b>	96	96	97	97	97	98	98	98	99	99	99	ND	ND	ND	ND
<b>1,2 DicloroEtano</b>	96	96	97	97	97	98	99	99	99	99	99	ND	ND	ND	ND
<b>Clorofórmio</b>	96	96	96	97	97	98	98	98	98	98	99	ND	ND	ND	ND
<b>Bromofórmio</b>	97	97	97	98	98	98	98	99	99	99	99	ND	ND	ND	ND
<b>TricloroEtileno</b>	97	97	97	98	98	98	98	99	99	99	99	ND	ND	ND	ND
<b>Metil isobutil cetona</b>	96	96	96	97	97	97	98	98	98	99	99	ND	ND	ND	ND
<b>Outros</b>	>97	>97	>97	>97	>97	>97	>97	>97	>97	>97	>97	ND	ND	ND	ND

ND – não detectados

Pelos resultados apresentados observa-se que com a irradiação a porcentagem de remoção é bastante alta, com valores maiores do que 95%.

#### 4.3. ESTIMATIVA DE CUSTOS DOS PROCESSOS

Uma importante avaliação para a opção entre diferentes tipos de tecnologias de processos de tratamento de efluentes industriais é o custo associado a cada uma delas.

Tanto na determinação dos custos correspondentes ao uso do carvão ativado como na utilização da por irradiação com aceleradores de elétrons, na composição dos custos unitários deve-se levar em consideração os custos fixos (capital investido, custos administrativos, depreciação, etc.) e os custos variáveis (materiais, mão de obra, utilidades e manutenção) que dependem da quantidade a ser processada.

#### 4.3.1. Adsorção em Carvão Ativado

Para o carvão ativado, a principal contribuição para o custo do tratamento está no componente custo variável que por sua vez está diretamente associado com a quantidade de carvão ativado utilizado.

Segundo estudo da estimativa de custos elaborado por Adams e Clark<sup>(1)</sup>, utilizando-se carvão ativado granular em uma planta para tratamento de água potável contaminada com componentes químicos orgânicos, com capacidade de tratamento de 1,0 (milhões de galões por dia) ou 3,7 (milhões de litros por dia), os custos unitários de processamento têm duas componentes principais:

- custo de operação da instalação que pode ser do tipo de que utiliza concreto ou aço carbono como meio de contenção do carvão ativado: Neste custo é considerado o custo do capital investido (custo fixo) que representa cerca de mais de 75% do custo operacional e as parcelas restantes são dos custos de mão de obra, energia e materiais (custo variável).
- custo de regeneração do carvão ativado: é o componente de maior incidência no custo total de processamento e também leva em consideração o custo do capital investido, que representa cerca de 40% do custo de regeneração (custo fixo) e nos custos variáveis a reposição do carvão ativado e materiais incide com uma parcela de 25% do custo total de regeneração. Normalmente são utilizados os processos de regeneração que utilizam a radiação infravermelha (para baixos volumes de processamento:  $< 1,36 \cdot 10^6$  kg/ano) ou calor direto por meio de fornos com leito fluidizado (grandes volumes de processamento:  $> 3,0 \cdot 10^6$  kg/ano)

Neste estudo os seguintes parâmetros foram utilizados na elaboração dos custos de operação e regeneração:

- Utilização da capacidade de processamento da unidade de tratamento: 70%

- Disponibilidade anual da unidade de tratamento ("up time"): 75%
- Amortização de capital investido: 10% em 20 anos
- Custo do carvão ativado granular: US\$0,90/lb ou US\$1,98/kg
- Custo da mão de obra (operador e auxiliares): US\$15,01/h
- Energia Elétrica: US\$0,08/kW.h
- Óleo combustível: US\$0,95/lb ou US\$2,1/kg
- Lucro de operação da planta: 5%
- Fator especial de trabalho: 5%
- Fator de gastos com engenharia: 10%
- Fatores de contingências durante a construção: 10%

Independentemente do tipo de planta utilizado (concreto ou aço carbono) o tempo de vida do leito de carvão ativado tem grande influência no custo unitário total e segundo o estudo realizado pode variar de 30 dias a 730 dias. Para um tempo de contacto do líquido com o carvão ativado de 15 minutos, o custo total do processamento para uma planta com capacidade de 1,0 mgd pode variar de US\$1,56/1.000kg a US\$0,417/1.000kg.

Outro fator a ser considerado é a escala de processamento, em outras palavras, a capacidade de processamento. Por exemplo, para uma vida do leito de carvão ativado de 60 dias com tempo de contacto do fluido de 15 minutos, o custo unitário pode variar de US\$0,978/1.000g para uma planta com capacidade de 1 mgd até US\$0,232/1.000g para uma planta com capacidade de 200 mgd.

#### **4.3.2. Processamento por Irradiação**

A estimativa de custos com a utilização da metodologia de irradiação com aceleradores de elétrons foi realizada em detalhes por Rela, P.R.<sup>(34)</sup>. Em sua análise a viabilidade da utilização da tecnologia de processamento de efluentes com feixe de elétrons depende na maior parte do custo do tratamento, que por sua vez depende da eficiência do processo e dos equipamentos e instalações necessárias para sua utilização. Para um estudo de viabilidade econômica com o propósito de

determinar a melhor relação custo-benefício faz-se necessário definir a dose requerida para o tratamento e a vazão do efluente.

A partir destes dados define-se o tipo de acelerador a ser utilizado com a correspondente energia de aceleração e a capacidade de corrente do feixe de elétrons, define-se também, o dispositivo de irradiação a ser utilizado que otimize o aproveitamento do feixe de elétrons e determinam-se os custos operacionais de modo a se obter o custo unitário para o tratamento de um metro cúbico do efluente.

No estudo de viabilidade econômica realizado não foi apresentada uma definição das características do efluente a ser processado, mas sim um caso que considera a utilização de um determinado tipo de acelerador explorando as suas potencialidades quanto a máxima vazão disponível para diferentes valores de doses a serem absorvidas pelo efluente.

O acelerador adotado foi do tipo ICT (internal core transformer) com a energia de aceleração do feixe de elétrons de 1,5 MeV e potências de 97,5 kW. O motivo da seleção deste tipo de equipamento foi o de ser uma das máquinas mais robustas e confiáveis existentes no mercado para aplicação industrial e de fornecimento regular de dois tradicionais fabricantes de aceleradores de elétrons: Radiation Dynamics Inc. (EUA) e Nissin Electric Co. Ltd. (Japão).

Para a estimativa de custo do processo de tratamento de efluentes por irradiação com aceleradores de elétrons foram considerados os seguintes parâmetros:

*Custo total do Investimento* – O custo do capital investido considera todos os gastos envolvidos durante a fase de implantação da unidade de irradiação até os testes pré-operacionais. Na Tabela 22 são apresentados os custos de investimento inicial para um acelerador de 1,5 MeV.

TABELA 22 - Custos do investimento inicial para instalação de um acelerador de elétrons

<b>Investimento inicial</b>	<b>Investimento (x1000) (US\$)</b>
Acelerador de elétrons (1,5MeV-97,5kW)	1.520
Instalações(blindagens e infra-estrutura de radioproteção)	350
Custo do projeto(engenharia-10% do total do investimento)	42
Custo do dispositivo de irradiação e unidades de bombeamento	60
Custo de licenciamento da instalação radioativa	10
<b>Custo total do investimento</b>	<b>1.982</b>

*Custos Operacionais:* incluem os custos fixos que permanecem inalterados em função do volume de produção (depreciação, custo do capital investido e gastos administrativos) e os custos variáveis que dependem do volume de produção (materiais, força de trabalho, manutenção e utilidades) necessários para operação rotineira da instalação durante 24 horas por dia e sete dias por semana. Na Tabela 23 são apresentados os custos operacionais para um acelerador de elétrons com energia de 1,5MeV.

Para a determinação do custo da mão de obra direta envolvida considerou-se uma equipe constituída de: um gerente operacional, um engenheiro de manutenção, 4 operadores (técnicos de nível médio), 2 técnicos de manutenção e 4 auxiliares. O gerente e o engenheiro de manutenção, para atender legislação brasileira, também acumulam a função de Supervisor de Radioproteção.

TABELA 23 - Custos operacionais de acelerador de elétrons com Energia 1,5MeV.

<b>Custos Operacionais (anual)</b>	<b>US\$</b>
Depreciação (20 anos – taxa de juros de 5% ao ano)	214.600
Custo do Capital (taxa de juros de 5% ao ano)	99.100
Administrativos: seguros, taxas (2% do custo do investimento)	39.640
Manutenção (5% do custo do acelerador)	76.000
Mão de obra direta	150.000
Utilidades–energia elétrica ao custo de US\$0,07/kWh	54.600
<b>Custo Operacional Anual</b>	<b>633.940</b>
<b>Custo Operacional Unitário (US\$/h)*</b>	<b>79,2</b>

\* considerando um regime de operação de 8.000 horas/ano

*Custo Unitário de Processamento:* Para o tratamento de efluente o custo unitário de processamento é obtido dividindo-se o custo operacional da planta de irradiação pela quantidade processada. A informação do custo unitário é importante para comparação com o custo de técnicas alternativas e concorrentes similares que adotam a mesma tecnologia.

Para determinação da quantidade processada por hora utiliza-se a fórmula apresentada a seguir: multiplicando-se o segundo termo da equação pelo rendimento do dispositivo de irradiação:

$$Q(\text{kg} / \text{h}) = 3600 \times \frac{V(\text{MeV}) \times i(\text{mA})}{D_T(\text{kGy})} \times \eta$$

onde:

Q = vazão do líquido (kg/h);

V = potencial de aceleração do feixe de elétrons (MeV);

i = corrente do feixe de elétrons (mA)

$D_T$  = dose total absorvida (kGy)

$\eta$  = rendimento global do processo de tratamento de efluentes.

Esta fórmula, considera o rendimento do dispositivo de irradiação para diferentes condições operacionais e permite, por meio dos resultados obtidos em experimentos realizados, selecionar a melhor configuração de parâmetros operacionais do dispositivo de irradiação e utilizá-los na otimização dos custos unitários de processamento.

Considerando os ensaios realizados em laboratório e tomando por base o valor máximo de eficiência, isto é, 80% nos ensaios realizados por Rela<sup>(34)</sup> e utilizando os custos operacionais da Tabela 23 para um acelerador com energia de 1,5 MeV e potência de 97,5 kW calcularam-se os custos unitários de processamento apresentados a seguir na Tabela 24.

TABELA 24 - Custo unitário do processamento de efluentes

Dose (kGy)	Custo/hora (US\$)	Vazão (L/min)	Eficiência (%)	Energia (MeV)	Potência (kW)	Custo unitário (US\$/m <sup>3</sup> )
<b>Acelerador de elétrons com energia de 1,5MeV e potência de 97,5kW</b>						
1,0	67,0	24.000	80	1,5	7,3	2,8
2,0	68,4	24.000	80	1,5	14,6	2,9
5,0	71,3	24.000	80	1,5	36,5	3,0
10,0	76,0	24.000	80	1,5	72,9	3,2
11,7	79,2	24.000	80	1,5	97,5	3,3
15,0	79,2	18.720	80	1,5	97,5	4,2
20,0	79,2	14.040	80	1,5	97,5	5,6
50,0	79,2	5,616	80	1,5	97,5	14,1

Os experimentos utilizando a metodologia de irradiação com Acelerador Industrial de Elétrons permitiram selecionar as doses de 20kGy e 50kGy como aquelas que apresentaram valores altos de eficiência de remoção dos compostos orgânicos da solução padrão e do efluente da indústria.



## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos com o carvão ativado granular e com o carvão ativado pulverizado verificou-se que a eficiência de adsorção dos compostos orgânicos apresentou excelentes resultados com valores próximos a 100% de eficiência tanto para a solução padrão quanto para amostras reais proveniente da indústria petroquímica.

Com relação ao processo de regeneração obteve, tanto para a solução padrão quanto para amostras reais, resultados excelentes acima de 80% de remoção dos compostos orgânicos dos poros do carvão ativado.

Os resultados obtidos com a utilização da metodologia da radiação ionizante com acelerador industrial de elétrons também mostraram valores próximos de 100%, apresentando uma excelente eficiência na remoção dos compostos orgânicos.

A viabilidade econômica referente aos dois experimentos utilizando a metodologia de irradiação com Acelerador Industrial de Elétrons e adsorção por carvão ativado permitiu selecionar para a irradiação as doses de 20kGy e 50kGy como aquelas que apresentaram valores altos de eficiência de remoção dos compostos orgânicos da solução padrão e do efluente da indústria. Já para o processo de adsorção por carvão ativado tanto para o granulado quanto para o pulverizado, os custos calculados foram inferiores ao da irradiação, levando-se em conta apenas à remoção e a adsorção dos compostos orgânicos da solução padrão e das amostras reais, e o uso tanto de um quanto de outro tipo depende do esgoto a ser tratado na planta de tratamento.

Desta forma, com a finalidade de se aprimorar o conhecimento referente a aplicação do carvão ativado para remoção de compostos orgânicos de efluentes industriais, Deve-se estudar a posterior disposição do carvão ativado após a adsorção dos compostos orgânicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, J.Q., Clark, R.M. 1989. **Cost estimates for GAC treatment systems**. In: Organic Removal by Granular Activated Carbon, American Water Works Association compilation of selected articles. p. 91-98.
2. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo** ABNT, 1991. (MB-3410).
3. BERTOLETTI, E. Tratabilidade e toxicidade de efluentes industriais. **Caderno técnico. Engenharia sanitária**, Vol 28 - Nº 1, pp38-41. RJ, Jan/Mar 1989.
4. BORRELY I.S. **Tratamento de esgoto sanitário com o uso de acelerador de elétrons**. 1995. Tese (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
5. BORRELY, S.I.; CRUZ, A.C.; DEL MASTRO, N.L.; SAMPA, M.H.O.; SOMESSARI, E.S.R. Radiation Processing of Sewage and Sludge. A Review. **Progress in Nuclear Energy**, vol. 33 (1-2) p.3-21, 1998
6. BORRELY, S.I.; DEL MASTRO, N.L.; SAMPA, M.H.O. Improvement of municipal wastewater by electron beam accelerator in Brazil. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 52(1-6), p.333-337, 1998.
7. BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O. Electron Beam Radiation Applied to Sewage and Sludge as a Disinfectant Technology. In: 4<sup>TH</sup> MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 18-22, Poços de Caldas, Brazil, pp.386-388, 1997.
8. BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O.; UEMI, M.; DEL MASTRO, N.L.; SILVEIRA, C.G. **“Domestic effluent - Disinfection and Organic Matter Removal by Ionizing Radiation”**, Editores: William J. Cooper, Kevin E. O’Shea e Randolph D. Curry, em “Environmental Applications of Ionizing Radiation”, capítulo 23, páginas 369-380, John Wiley & Sons, Inc., em 1998.
9. BRAILE, P. M. e CAVALCANTE, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias Industriais**, São Paulo, CETESB, 1993, 764 p.
10. CETESB. **Remoção de fenol e seus derivados**, Relatório nº3 Tratamento físico químico em colunas de carvão ativado, Relatório Anual, 1980 Convênio DAEE/CETESB.
11. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – RESOLUÇÃO CONAMA Nº20 de 18 de junho de 1986, decreto 88.351º de 1º de junho de 1983, Artigo 21- Lançamento de efluentes em corpos d’água (Federal).
12. DROSTE, R.L. **Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment**. New York, John Wiley & Sons Inc, 2a.ed. 1997.
13. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, OIKAWA, H. P.R.; SILVEIRA, C.G. Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation induced decomposition of pollutants in industrial effluents. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 63: 647-651, 2002.

14. DUARTE, C. L.; SAMPA, M. H. O.; RELA, P. R.; OIKAWA, H.; SILVEIRA, C. G. Decomposition of organic pollutants in industrial effluent induced by Advanced Oxidation Process with electron beam irradiation In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NUCLEAR AND RELATED TECHNIQUES, Oct. 22-26, 2001, Havana. Proceedings...NURT-2001. (CD ROM)
15. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; OIKAWA, H.; CHERBAKIAN, E.H.; SENA, H.C.; ABE, H., SCIANI, V. Application of electron beam irradiation combined with conventional treatment to treat industrial effluents. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 57: 513-518, 2000.
16. DUARTE C.L. **Aplicação do processo avançado de oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais**. 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
17. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; SILVEIRA, C.G. **Improvement of Conventional Parameters of Actual Industrial Effluent by Electron Beam Irradiation**. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, International Symposium on Radiation technology for conservation of the environment. IAEA - TECDOC-1023, pag. 203-211, Viena, Austria. (1998).
18. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; SOMESSARI, E.S.R.; SILVEIRA, C.G. Organic Compounds Degradation in Industrial Effluents with Electron Beam Irradiation. In: 4<sup>TH</sup> MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 18-22, Poços de Caldas, Brazil, pp.389-391, 1997.
19. ECKENFELDER, W.W & MUSTERMAN, J.L. Treatment and pretreatment requirements for industrial wastewater in municipal activated sludge plants. *Water Science and Technology*. V. 29, No.9, pp 79-88. 1994.
20. ERGUN, S. **Fluid Flow Through Packed Columns Chemical Engineering Progress**, New York, vol. 48, p. 89-94, 1952.
21. GETOFF, N. Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants-State of the Art. *Radiat. Phys.Chem.* v.4, p.581-593, 1996.
22. HAN, B., KIM, D.K., BOO, J.Y., KIM, J.K., KIM, Y., CHUNG, W. **Application of electron beam to industrial wastewater treatment**. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Final report of a co-ordinated research project 1995-1999. IAEA-TECDOC-1225, pag. 57-64, Viena, Austria. (2001).
23. HAND W.D.; CRITTENDEN C.J; ARORA H; MILLER M.J; LYKINS W.B. 1989. **Designing fixed-bed adsorbers to remove mixtures of organics**. In: Organic Removal by Granular Activated Carbon, American Water Works Association compilation of selected articles.
24. HOWARD, J.R. **Fluidized Bed Technology: Principles and Applications**. Ed. Adam Hilger. Bristol. 1989.
25. ISAAC R.L. **Controle de trihalometanos em sistemas de abastecimento: remoção por adsorção em colunas de carvão ativado granular em estação**

- de tratamento de água.** Tese (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
26. ISSAM N. NAJM, VERNON L. SNOEYINK, and TRACY L. AWWA Research Foundation, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, **Control of organic compounds with powdered activated carbon**, 1991.
  27. KRISHNAMURTHY, K.; **Radiation technology for disinfection and reuse of sewage sludge.** Brabha, Research Centre, Bombay, India, 1984.
  28. MANZOLI, I.M. **Emprego de métodos analíticos alternativos no estudo da degradação aeróbia de um substrato multicomposto.** Dissertação de Mestrado. EESC/USP. São Carlos, 1992.
  29. METCALF & EDDY, INC. **Wastewater engineering treatment, disposal and reuse.** McGraw-Hill, Inc. Third Edition, Singapore, 1991.
  30. NOLL, K.E.; GOUNARIS, V.; HOU, W.S. **Adsorption technology for air and water pollution control.** Lewis Publishers, INC. USA, 1992.
  31. PEDRUSSI GELSSO. **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal] mensagem recebida por <fbc92@uol.com.br> em 22 de janeiro de 2004.
  32. PIKAEV, A.K. Current state of radiation processing. **Russian Chem. Rev.** 64 (6):569-598, 1995.
  33. RAMALHO, R.S., **Tratamiento de Aguas Residuales**, Editorial Reverté, Espanha, 1991.
  34. RELA P.R.; **Desenvolvimento de dispositivo de irradiação para tratamento de efluentes industriais com feixe de elétrons.** 2003. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
  35. RELA, P.R.; SAMPA, M.H.O.; DUARTE, C.L.L.; COSTA, F.E.; SCIANI, V. Development of an up-flow irradiation device for electron beam wastewater treatment. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 57 (3-6), p. 657-660, 2000.
  36. SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo **Bulletin**, No.03 São Paulo, Brasil, julho de 1991.
  37. SABESP - Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Obras (São Paulo). Projeto Tietê, 1998.
  38. SAMPA, M.H.O. ; RELA, P.R.; DUARTE, C.L.; BORRELY, S.I.; OIKAWA, H. Tratamento de Efluentes de origem industrial, doméstica e lodos utilizando a radiação ionizante. In: ANAIS DO I WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS, INST.DE GEOCIÊNCIAS DA USP, pag. 17-20, São Paulo, Brasil, Outubro, 1997.
  39. SAMPA, M.H.O. Electron Beam Processing Program: Wastewater and Sludge Treatment in Brazil. In: ANAIS DO WORKSHOP ON THE POTENTIAL FOR ENGINEERING-SCALE PROCESSING OF WASTE TREATMENT STREAMS BY

- ELECTRON BEAM IRRADIATION, p.29-36, Key West, Florida, USA, Janeiro de 1997.
40. SAMPÁ, M.H.O. Tratamento de efluentes industriais, domésticos e lodos utilizando processos de oxidação avançados. *Revista Meio Ambiente Industrial*, São Paulo, Brasil, v.23, p.108-111, 2002.
  41. SAMPÁ, M.H.O. ; DUARTE, C.L.; RELÁ, P.R.; SOMESSARI, E.S.R.; SILVEIRA, C.G. ; AZEVEDO, A. L. Remotion of organic compounds of actual industrial effluents by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 52(1-6), p.365-371, 1998.
  42. SAMPÁ, M.H.O., BORRELY, S.I., MORITA, D.M. *Electron beam treatment of industrial wastewater*. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF ISOTOPES AND RADIATION IN CONSERVATION OF THE ENVIRONMENT. Karlsruhe, Germany, March 9-13, 1992. Synopses... p.123-124. IAEA-SM-325.
  43. SAMPÁ, M.H.O., MORITA, D.M., BORRELY, S.I. *Utilização de feixe de elétrons de alta energia gerado em acelerador, no tratamento de águas de abastecimento e residuárias*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Agosto, 1991 (IPEN-Pub-341).
  44. SAMPÁ, M.H.O.; BORRELY, S.I.; SILVA, B.L.; VIEIRA, J.M.; RELÁ, P.R.; CALVO W.A.; NIETO, R.C.; DUARTE, C.L.; PEREZ, H.E.B.; SOMESSARI, E.S.; LUGÃO, A.B. The use of electron beam accelerator for the treatment of drinking water and wastewater in Brazil. *Radiat.Phys.Chem.*, vol.46, no. 4-6, pp.1143-1146, 1995.
  45. SAMPÁ, M.H.O.; RELÁ, P.R.; DUARTE, C.L.; BORRELY, S.I.; OIKAWA, H. *Electron beam wastewater treatment in Brazil*. Final report of a co-ordinated research project 1995-1999, p. 65 – 86, Editor IAEA, IAEA-TECDOC-1225, June 2001.
  46. SAMPÁ, M.H.O.; RELÁ, P.R.; DUARTE, C.L. *“Industrial Wastewater Treatment in Brazil Using Electron Beam Accelerator”* Editores: William J. Cooper, Kevin E. O’Shea e Randolph D. Curry, em “Environmental Applications of Ionizing Radiation” ,Capítulo 33, páginas: 521-530, John Wiley & Sons, Inc., em 1998.
  47. SAMPÁ, M.H.O.; RELÁ, P.R.; LIMA, W. *Radioisotope and Radiation Applications on Industry, Medicine and Environmental areas. Activities developed at IPEN-CNEN/SP*. Anais do Symposium on Regional Integration in Nuclear Energy, Latin American Section of American Nuclear Society (LAS/ANS), pp.607-619, Rio de Janeiro, Brazil, July, 1995.
  48. SAMPÁ, M.H.O.; RELÁ, P.R.; DUARTE, C.L.; BORRELY, S.I.; VIEIRA, J.M. *Electron Beam Processing Programme: Wastewater and Sludge Treatment in Brazil*. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, International Symposium on Radiation technology for conservation of the environment. IAEA-TECDOC-1023, pag. 547-557, Viena, Austria. (1998).

49. SÃO PAULO (Estado). - CETESB - DECRETO ESTADUAL N° 8.468, de 8 de Setembro de 1976, Artigo 19-A - Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente(Estadual).
50. SÃO PAULO (Estado). - CETESB - DECRETO ESTADUAL N° 8.468, de 8 de Setembro de 1976, Artigo 18 – Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente(Estadual).
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. VON SPERLING, M.. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias* – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, v.01. Minas Gerais: ABES, 1995.
53. WAITE, T.D. *Overview of electron beam irradiation*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES, 2, 1996, Florida. *Anais.....* Florida: University of Miami, 1996.