



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS
EM EFLUENTES INDUSTRIAIS APÓS A IRRADIAÇÃO
COM FEIXE DE ELÉTRONS**

MÁRCIA ALMEIDA RIBEIRO

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

**Orientadora:
Dra. Ivone Mulako Sato**

**São Paulo
2002**



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**"ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM
EFLUENTES INDUSTRIAIS APÓS A IRRADIAÇÃO COM
FEIXE DE ELÉTRONS"**

MÁRCIA ALMEIDA RIBEIRO



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

Orientadora: Dra. Ivone Mulako Sato

São Paulo
2002

*Àqueles por quem a vida vale a pena...
Aos meus Pais pelo apoio, compreensão e torcida fiel.
Ao Juan por sua valiosa presença e colaboração
E aos Amigos... seres maravilhosos
que com apenas um sorriso, injetam
a confiança e a energia necessária
para seguir adiante...*

Agradecimentos

*“ Todo trabalho, não importa sua natureza,
envolve conhecimento, oportunidade e atitude.*

De maneira que este não poderia ser diferente.

*Ao reunir pessoas, idéias e um objetivo comum é possível
atingir metas que nos tornam um diferencial dentro de um grupo.*

*Sendo assim, quero deixar os meus sinceros agradecimentos
a todos que direta e indiretamente
tornaram este trabalho possível”*

À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa e
Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realização
deste trabalho.

À SABESP pelo fornecimento das amostras, na pessoa do Sr. João Batista
Nascimento e aos demais funcionários e técnicos da SABESP-Suzano pela coleta,
transporte e análises físico-químicas das amostras.

À Dra. Ivone Mulako Sato pela orientação valiosa e confiança na realização deste
trabalho.

Às Dras. Maria Helena O. Sampa e Celina Lopes Duarte do Centro de Tecnologia das
Radiações CTR/IPEN pela oportunidade e parceria na realização deste projeto de
pesquisa.

Àos Eng^{os} Elizabeth Somessari e Carlos Gaia, responsáveis pelo acelerador de
elétrons. Àos técnicos Hélio, D. Helena, Reginaldo e Etel pelo auxílio na preparação e
irradiação das amostras.

Ao Ms. Hiroshi Oikawa pelas análises de COT.

À Ms. Vera Lúcia Ribeiro Salvador e ao Bal. Marcos Scapin pelo auxílio e discussões
na elaboração dos parâmetros de medidas no espectrômetro de fluorescência de
raios X.

Aos amigos Ms. Hélio Rissie Nagatomy e Dra. Adir Janete Godoy dos Santos pela
amizade e confiança que se perpetuam desde os tempos da faculdade.

À Cleide Moreira e Cristina Sisti, pelo uso do laboratório analítico e pela amizade
irrestrita.

À Dra. Maria Inês Cantagalo pela amizade e simpatia.

Às Ms. Marycel Cotrin, Dra. Elizabeth Sonoda e ao técnico Alder pelas análises por
ICP-OES.

Aos colegas do Centro de Química e Meio Ambiente, Helena Miho, Noêmia Moraes,
Isabel Moreno, João Ulrich, Maria Nogueira, Marcos Leme, Elias Silveira, Martinha,
Emy, Augusta, Neusa e as sempre simpáticas e solícitas secretárias Elza, Edna, Sueli
e Cida.

Ao Prof^o Wilson Silva pelas sugestões na redação deste trabalho.

"ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS APÓS A IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS"

Márcia Almeida Ribeiro

RESUMO

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) utilizando aceleradores de elétrons, têm chamado a atenção da comunidade científica, devido a sua capacidade de mineralizar os compostos orgânicos tóxicos, à partir da formação de radicais altamente reativos. Este processo vem sendo adotado por vários países para a remoção de compostos orgânicos e para a degradação biológica de efluentes e esgotos. Foram realizados estudos de remoção de metais em soluções simuladas e em efluentes reais coletados em 3 pontos da Estação de Tratamento de Esgoto SABESP – Suzano (Afluente UNA, Grade Média e Efluente Final), utilizando acelerador de elétrons. As amostras de efluentes foram submetidas a diferentes doses de irradiação (20, 50, 100, 200 e 500 kGy). Foram verificados o comportamento de remoção de metais Ca, Cl, S, P, K, Al, Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Si, Co, Mn, As, Se, Cd, Hg e Pb. A determinação dos elementos foi realizada com a técnica de fluorescência de raios X (WD-XRFS) utilizando o método de Parâmetros Fundamentais, em amostras preparadas na forma de camada fina. Os elementos Fe, Zn, Cr e Co apresentaram uma remoção > 99% a 200 kGy de dose de irradiação nas amostras de efluente real. Na mesma dose, os elementos P, Al e Si apresentaram uma remoção de 81,8%, 97,6% e 98,7%, respectivamente. Os elementos Ca e S foram removidos num grau > 80% a 20 kGy e Na, Cl e K não apresentaram nenhuma remoção. A eficiência de remoção de As, Se, Cd, Hg e Pb foi estudada nas amostras simuladas e efluentes reais com adição de agentes complexantes EDTA e NaCOOH. Os elementos As e Hg apresentaram uma remoção de 92% e 99%, respectivamente, com adição de NaCOOH à uma dose de irradiação de 500 kGy. O Se apresentou uma remoção de 96,5% com a mesma dose de irradiação no efluente bruto sem adição de complexante. A remoção de Cd e Pb não apresentou uma remoção significativa, uma vez que todos os ensaios foram realizados no meio oxidante.

"STUDIES OF TOXIC METALS REMOVAL IN INDUSTRIAL WASTEWATER AFTER ELECTRON-BEAM TREATMENT"

Márcia Almeida Ribeiro

ABSTRACT

The Advanced Oxidation Process, using electron-beam, have been studied by scientific community due to its capacity to mineralize the toxic organic compound from highly reactive radical's formation. The electron-beam treatment process has been adopted by several countries for organic compounds removal and to effluents and sewers biological degradation. In this work, studies of metals removal in the simulated aqueous solutions and in the actual industrial effluents were carried out, using electron-beam treatment. The effluents samples were collected at ETE/SABESP (Governmental Wastewater Treatment Plant) in Suzano, SP city. The sampling was outlined at three distinctive sites: Industrial Receiver Unit, Medium Bar, and Final Effluent. The effluents samples were irradiated using different irradiation doses (20, 50, 100, 200 and 500 kGy). The removal behavior of metals Ca, Cl, S, P, K, Al, Fe, As, Ni, Cr, Zn, Si, Co, Mn, As, Se, Cd, Hg and Pb was verified. The elements determination was accomplished with the x-ray fluorescence (WD-XRFS) technique using Fundamental Parameters method and thin film samples. The elements Fe, Zn, Cr and Co presented a removal > 99% to 200 kGy of irradiation dose in industrial effluent. At the same dose, P, Al and Si presented a removal of 81.8%, 97.6% and 98.7%, respectively. Ca and S were removed more than 80% at 20 kGy and Na, Cl and K did not presented any degree of removal. As, Se, Cd, Hg and Pb removal was studied in the simulated aqueous solutions and industrial effluents with scavengers addition (EDTA and HCOONa). The elements As and Hg presented a removal of 92% and 99%, respectively, with HCOONa, at 500 kGy irradiation dose. The Se presented a 96.5% removal at same irradiation dose without scavengers addition. The removal of Cd and Pb did not give a significant removal, once all of the assay were carried out in the oxidant medium.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	3
1.2 – CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	8
1.3 – TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	12
1.3.1 – Vantagens.....	14
1.3.2 – Desvantagens.....	14
1.3.3 – Remoção de Metais.....	15
1.4 – APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	16
1.5 – ACELERADORES DE ELÉTRONS.....	22
1.6 – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA.....	25
1.6.1 – Mecanismos da Radiólise da Água.....	26
1.6.2 – Complexantes e/ou "Scavengers".....	28
1.6.2.1 – Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).....	30
1.6.2.2 – Formiato de Sódio (NaCOOH).....	31
1.6.3 – Mecanismos de Precipitação dos Metais pela Irradiação com Feixe de Elétrons.....	31
1.6.3.1 – Chumbo.....	32
1.6.3.2 – Cádmio.....	33
1.6.3.3 – Mercúrio.....	35
1.7 – DETERMINAÇÃO DE METAIS - Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	37
1.8 – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	45

1.9 – OBJETIVO.....	49
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	50
2.1 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	52
2.2 – COLETA DE AMOSTRAS.....	53
2.3 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS SIMULADAS.....	55
2.3.1 – Remoção de Metais Cr, Ni, Mn, Zn ,As, Se, Cd, Pb e Hg em Solução Simulada de Efluentes.....	55
2.3.1.1 – Agentes Complexantes: EDTA e NaCOOH.....	55
2.3.1.2 – Solução Pura.....	55
2.3.1.3 – Solução Adicionada de EDTA.....	57
2.3.1.4 – Solução adicionada de NaCOOH.....	57
2.3.1.5 – Preparação de Amostras para Irradiação.....	59
2.3.2 – Caracterização e Remoção de Metais Na, Al, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd Hg e Pb em Efluentes Industriais.....	60
2.3.2.1 – Preparação de Amostras para Irradiação.....	60
2.3.2.1.1 – Efluente Bruto.....	60
2.3.2.1.2 – Efluente Adicionado de EDTA.....	61
2.3.2.1.3 – Efluente Adicionado de NaCOOH.....	61
2.4 – PROCESSO DE IRRADIAÇÃO DE AMOSTRAS SIMULADAS E DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	63
2.5 – DETERMINAÇÃO DE METAIS.....	65
2.5.1 – Preparação de Amostras.....	65
2.5.2 – Obtenção da Curva de Sensibilidade (Método de Parâmetros Fundamentais).....	66

2.5.3 – Condições Experimentais de Medida (WD-XRF).....	68
2.6 – DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	70
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
3.1 – CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	72
3.2 – REMOÇÃO DE METAIS Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb e Hg em SOLUÇÕES SIMULADAS.....	74
3.2.1 – Arsênio.....	76
3.2.2 – Selênio.....	77
3.2.3 – Cádmio.....	78
3.2.4 – Chumbo.....	79
3.2.5 – Mercúrio.....	80
3.3 – REMOÇÃO DE METAIS Na, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg e Pb em EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	81
3.3.1 – Remoção de Metais Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, e As no Efluente UNA (Amostra UNA-4).....	82
3.3.2 – Remoção de Metais em Efluentes nos Pontos UNA, GM e EF	84
3.3.2.1 – Caracterização de Efluentes.....	84
3.3.2.1.1 – pH.....	84
3.3.2.1.2 – Composição Química.....	87
3.3.2.1.2.1 – Efluente UNA.....	87
3.3.2.1.2.2 – Grade Média.....	90
3.3.2.1.2.3 – Efluente Final.....	93
3.3.2.2 – Remoção de Hg no Efluente ETE-6 (UNA, GM e EF).....	97
4. CONCLUSÕES.....	105

APÊNDICE

TABELA 1 – Concentração média de compostos orgânicos determinados nas amostras de efluente ETE – Suzano nos pontos UNA, GM e EF.....	107
FIGURA 1 – Variação da DBO e DQO nos pontos UNA e EF.....	108
FIGURA 2 – Variação do conteúdo de Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico (CI) e Carbono Orgânico Total (COT) nos pontos UNA, GM e EF nos efluentes coletados na ETE-Suzano.....	109
FIGURA 3 – Variação do conteúdo de sólidos totais (ST) e sólidos solúveis totais (SST) nos efluentes da ETE-Suzano nos pontos UNA e EF.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Esquema de tratamento de efluentes industriais.....	14
FIGURA 2 - Planta de irradiação de um acelerador de elétrons para tratamento de efluentes.....	20
FIGURA 3 - Principais constituintes de um acelerador de elétrons Dynamitron.....	24
FIGURA 4 - Excitação e produção de raios X característicos.....	39
FIGURA 5 - Diagrama de um espectrômetro de raios X (WD-XRF).....	40
FIGURA 6 - Espectro contínuo e de linhas características para os tubos de raios X de W, Cr e Rh.....	41
FIGURA 7 - Condições para a difração de raios X obedecendo a Lei de Bragg.....	42
FIGURA 8 - Etapas envolvidas no estudo de remoção de metais.....	51
FIGURA 9 - Seqüência das etapas de tratamento de esgoto realizado na ETE, mostrando os pontos de coleta de efluentes UNA, GM e EF.....	54
FIGURA 10 - Esquema de fracionamento das soluções simuladas e as doses de irradiação aplicadas.....	59
FIGURA 11 - Esquema de caracterização química dos efluentes UNA e de doses de irradiação aplicadas à amostra UNA-4.....	60
FIGURA 12 - Esquema de coleta de amostras na ETE, (bruta e adicionada de complexantes) e as doses de irradiação aplicadas.....	62
FIGURA 13 - Processo de irradiação em batelada, apresentado a disposição dos recipientes de amostra sob o feixe de elétrons.....	64
FIGURA 14 - Preparação de amostras na forma de camada fina.....	65
FIGURA 15 - Curva de sensibilidade.....	67

FIGURA 16 – Taxa de remoção para arsênio para diferentes doses de irradiação.....	76
FIGURA 17 – Taxa de remoção de selênio para diferentes doses de irradiação.....	77
FIGURA 18 – Taxa de remoção de cádmio para diferentes doses de irradiação.....	78
FIGURA 19 – Taxa de remoção de chumbo para diferentes doses de irradiação.....	79
FIGURA 20 – Taxa de remoção de mercúrio para diferentes doses de irradiação.....	80
FIGURA 21 – Variação do pH no efluente bruto e com adição de EDTA e NaCOOH (para diferentes coletas).....	85
FIGURA 22 – Variação média do pH nas amostras de efluentes (bruta e modificadas) após o processo de irradiação.....	86
FIGURA 23 – Variação da concentração de metais nas diferentes coletas no ponto UNA.....	89
FIGURA 24 – Variação da concentração de metais nas diferentes coletas no ponto Grade Média.....	92
FIGURA 25 – Variação da concentração de metais nas diferentes coletas no ponto Efluente Final.....	95
FIGURA 26 – Esquema de fracionamento das amostras de efluentes UNA, GM e EF (ETE-6), adição de EDTA e NaCOOH em diferentes concentrações e doses de irradiação aplicadas.....	97
FIGURA 27 – Variação da coloração de efluentes (UNA, GM e EF) na forma bruta, com EDTA e com NaCOOH após diferentes doses de irradiação.....	99
FIGURA 28 – Taxa de remoção de Hg na forma bruta adicionada de EDTA e NaCOOH após irradiação com diferentes doses, no ponto UNA.....	101
FIGURA 29 – Taxa de remoção de Hg com adição de NaCOOH após a irradiação com diferentes doses no ponto GM e EF.....	102

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Classificação das águas na rede de monitoramento (Resolução CONAMA 020/86).....	4
TABELA 2 – Valores máximos permitidos para compostos orgânicos e inorgânicos em água potável (Portaria 36 Ministério da Saúde e Norma NTA 60 – CETESB).....	6
TABELA 3 – Valores máximos permitidos para lançamento de efluentes em corpos d'água (Artigo 18 do Regulamento pela Lei do Estado de São Paulo 997 de 31.05.76 e Artigo 21 da Resolução Federal CONAMA 020/86 e Portaria).....	7
TABELA 4 – Níveis de tratamento aplicado a efluentes industriais.....	13
TABELA 5 – Principais instalações de irradiação para tratamento de águas.....	18
TABELA 6 – Quantidade de espécies reativas formadas utilizando a irradiação com energia de 1,5 MeV.....	27
TABELA 7 – Principais "scavengers" utilizados na remoção de metais.....	29
TABELA 8 – Estabilidade de alguns complexos metal-EDTA.....	30
TABELA 9 – Composição das soluções simuladas puras I e II.....	56
TABELA 10 – Composição das soluções simuladas III e IV.....	58
TABELA 11 – Parâmetro de irradiação no acelerador industrial de elétrons.....	63
TABELA 12 – Dados de sensibilidade e limite de detecção para metais estudados.....	67
TABELA 13 – Condições experimentais de medida no espectrômetro de fluorescência de raios X (WD-XRF).....	69

TABELA 14 – Caracterização química de efluentes industriais.....	73
TABELA 15 – Taxa de remoção Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg e Pb em soluções simuladas.....	75
TABELA 16 – Resultado da análise química da amostra UNA-4 com diferentes doses de irradiação e suas respectivas taxas de remoção.....	83
TABELA 17 – Concentração de metais presentes nos efluentes coletados na ETE-Suzano no ponto UNA.....	88
TABELA 18 - Concentração de metais presentes em efluentes coletados na ETE-Suzano no ponto Grade Média.....	91
TABELA 19 - Concentração de metais presentes em efluentes coletados na ETE-Suzano no ponto Efluente Final.....	94
TABELA 20 - Concentração máxima de metais determinada nos efluentes e valores máximos permitidos para seu lançamento em corpos d'água segundo o Artigo 21 da Resolução CONAMA -020/86.....	96
TABELA 21 – Parâmetros físico-químicos das amostras ETE-6 UNA, GM e EF.....	104
TABELA 22 – Grau de remoção de metais em solução simulada e efluentes Industriais.....	106

1 – INTRODUÇÃO

O fortalecimento das indústrias e o crescimento da população, predominantemente nos grandes centros, têm levado a ocorrência de freqüentes problemas ambientais, principalmente em relação à qualidade e demanda de água. A ocupação das áreas de mananciais, a deposição indiscriminada de lixo e o lançamento de efluentes industriais não tratados nos rios e corpos d' água, entre outros fatores, é objeto de preocupação e tema de debates e estudos sobre o tratamento e reutilização das fontes de água^{39,52}.

A disponibilidade de água no planeta é de 97,3% de água salgada (mares e oceanos), 2,7% de água doce e apropriada para o consumo humano. Dessa pequena porção, a água que nos interessa está distribuída da seguinte forma: 0,01% nos rios, 0,35% nos lagos e pântanos, 2,34% nas calotas polares, geleiras e icebergs¹⁶.

Atualmente, a questão da água no meio urbano interessa aos habitantes das grandes metrópoles em função de problemas relacionados ao abastecimento de água. Além disso, os tópicos como o esgotamento das fontes naturais, problemas sanitários, enchentes, quadro de extrema degradação na qualidade das águas dos rios e, mais recentemente, os problemas relacionados ao fornecimento de energia e escassez de chuvas, são questões cada vez mais preocupantes para a população em geral^{26,39}.

No Brasil, 75% da população vivem em áreas urbanas. A região metropolitana de São Paulo envolve 39 municípios e concentra mais que a metade da população de todo o estado. O Estado de São Paulo concentra as principais atividades industriais do país. Estudos realizados sobre a ação de agentes poluidores em rios da região mostraram que muitos deles estão contaminados devido a resíduos líquidos de origem industrial³⁹.

A atividade industrial, nas suas diferentes formas, tornou-se um dos principais agentes causadores da poluição. A quantidade e a concentração desses

despejos variam dentro de amplos limites, dependendo do processo e materiais empregados^{18,20}

Os metais tóxicos como Cr, Mn, Ni, Zn, Fe, Cu, As, Cd, Hg, Pb e outros, são freqüentemente encontrados em efluentes industriais. As indústrias responsáveis pela emissão desses metais são principalmente galvanoplastias, tintas e derivados, químicas e fabricação de baterias^{18,36}.

A remoção desses metais dos corpos d'água é de extrema importância, uma vez que eles são elementos tóxicos e podem se acumular no solo e, por conseqüência nos alimentos (grãos, carnes), que são ingeridos pelo homem. A geração de diferentes tipos de efluentes e a disposição inadequada de resíduos têm estabelecido leis de proteção ambiental cada vez mais rígidas; exigindo processos de tratamento cada vez mais eficientes²⁶.

O tratamento de água é realizado para atender à finalidades higiênicas (remoção de bactérias, microorganismos, compostos orgânicos), estéticas (correção de cor, odor e sabor) e econômicas (redução da corrosividade, dureza, turbidez). Além disso, as técnicas de tratamento objetivam a redução do volume e da toxicidade do efluente. As principais técnicas utilizadas para a redução de despejos tóxicos nos corpos d'água são coprecipitação química, adsorção em carvão ativado ou em resinas, oxidação, flotação, biodegradação, incineração, radiação e reciclagem^{7,26}.

Dentro dos processos de tratamento de efluentes o processo de oxidação, tem atraído muita atenção em virtude da sua capacidade de mineralizar os compostos orgânicos tóxicos à partir de radicais hidroxila (OH^\cdot)^{9,13,16,24,44,48}.

Existem vários processos para a geração desses radicais na água, que são conhecidos como Processo de Oxidação Avançada (POA), utilizando compostos como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, a radiação ultravioleta (UV) e a radiação ionizante^{2,16,22,24,27}. A aplicação desses processos para diferentes finalidades encontram-se descritas no item 1.4.

1.1 – LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A água representa hoje, um bem inestimável. Os processos de tratamento que existem para torná-la propícia para o consumo humano, dependem principalmente de grande investimento e conhecimento técnico-científico. Além disso, necessita de um programa de monitoramento e legislações adequadas^{16,20}.

A legislação brasileira é uma das mais sérias e atualizadas em todo mundo. As estações de tratamento de água potável e de efluentes devem obedecer aos padrões de qualidade e aos limites estabelecidos por estas leis para potabilidade e despejo de efluentes nos corpos d'água²⁶.

O controle da poluição das águas de rios e reservatórios é realizado utilizando os padrões de qualidade, que definem os limites de concentração de cada substância presente na água (TAB.1). Esses padrões dependem da classificação das Águas Interiores (Resolução Federal CONANA 20/86) que classifica as águas doces variando da Classe Especial, a mais nobre, até a Classe 4, a menos nobre^{36,43}.

TABELA 1 - Classificação das águas na rede de monitoramento (Resolução CONAMA 20/86)²⁶.

PARÂMETRO	Unidade mg L⁻¹	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 _{5,20}			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	0,5	-
Níquel			0,025	0,025	0,025	-
Mercúrio			0,0002	0,0002	0,002	-
Zinco			0,18	0,18	5	-
Manganês			0,1	0,1	0,5	-
Fenóis			0,001	0,001	0,3	1
Coliformes fecais (NMP/100mL)			200	1000	4000	-
Coliformes totais (NMP/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

O Ministério da Saúde estabeleceu normas sobre os valores máximos permitidos de componentes orgânicos e inorgânicos da água potável, a Portaria 36 do Ministério da Saúde, publicada em 19/01/90. A norma paulista NTA-60, da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que consta do Decreto Estadual nº 12.486, de 20/10/78 também faz referência sobre os mesmos parâmetros em efluentes (TAB. 2)¹⁶.

As exigências formuladas para efluentes industriais estabelecem padrões de emissão que devem ser atingidos pelos efluentes líquidos da indústria e quando for o caso, os padrões de qualidade do corpo receptor devem ser mantidos. Para o lançamento em corpos d' água, os limites são estabelecidos pelo Artigo 18 do Regulamento da Lei do Estado de São Paulo 997 de 31/05/76 e simultaneamente pelo Artigo 21 da Resolução Federal CONAMA número 20, sendo aplicado sempre o mais restritivo (TAB.3)^{16,26,43}.

As metodologias analíticas para a determinação dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos atendem às especificações das normas mais recentes da publicação *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)*, ou das normas publicadas pela ISO (*International Standardization Organization*)¹.

TABELA 2 - Valores máximos permitidos de componentes orgânicos e inorgânicos em água potável (Portaria 36 do Ministério da Saúde e Norma NTA-60 CETESB)¹⁶.

PARÂMETROS	PORTARIA 36 (mg L⁻¹)	NTA - 60 CETESB (mg L⁻¹)
INORGÂNICOS		
Sólidos totais	1000	-
Sulfatos	400	250
Arsênio	0,05	0,05
Bário	1,0	1,0
Cádmio	0,005	0,01
Chumbo	0,05	0,05
Cianetos	0,1	0,2
Cromo total	0,05	-
Fluoreto	0,8	1,0
Mercúrio	0,001	-
Nitrato (N)	10	10
Nitrito (N ₂)	-	0,05
Prata	0,05	-
Selênio	0,01	0,01
Cromo IV	-	0,05
ORGÂNICOS		
Aldrin e Dieldrin	0,03	
Benzeno	10	
Benzopireno	0,01	
Carbamatos e fosforados	10	
Clordano (total de isômeros)	0,3	
DDT (p-p'DDT; o-p'DDT; p-p'DDE; o-p'DDE)	1	Não são tolerados
Endrin	0,2	resíduos
Heptacloro e heptacloro epóxido	0,1	de pesticidas e
Hexaclorobenzeno	0,01	
Lindano	3	outras
Metoxicloro	30	
Pentaclorofenol	10	substâncias
Tetracloroeto de carbono	3	
Tetracloroetano	10	estranhas
Toxafeno	5,0	
Tricloroetano	30	
Trihalometanos	100	
1,1- dicloroetano	0,3	
1,2 - dicloroetano	10	
2,4,6 - triclorofenol	10	

• (os espaços em branco indicam não haver referência de valores)

TABELA 3 - Valores máximos permitidos para lançamento de efluentes em corpos d'água (Artigo 18 do Regulamento da Lei do Estado de São Paulo 997 de 31/05/76 e Artigo 21 da Resolução Federal CONAMA - 020/86)⁴³

PARÂMETRO	Artigo 18 (mg L⁻¹)	Artigo 21 CONAMA (mg L⁻¹)
Resíduos sedimentáveis	<1,0	<1,0
Óleos e graxas	100	-
DBO	60*	-
Amônia	-	5,0
Arsênio	0,2	0,5
Bário	5,0	5,0
Boro	5,0	5,0
Cádmio	0,2	0,2
Chumbo	0,5	0,5
Cianeto	0,2	0,2
Cobre	1,0	1,0
Cromo (Cr ⁴⁺)	0,1	0,5
Cromo (Cr ³⁺)	-	2,0
Cromo Total	5,0	-
Estanho	4,0	4,0
Fenol	0,5	0,5
Ferro (Fe ²⁺)	15,0	15,0
Fluoretos	10,0	10,0
Manganês (Mn ²⁺)	1,0	1,0
Merúrio	0,01	0,01
Níquel	2,0	2,0
Prata	0,02	0,1
Selênio	0,02	0,05
Sulfato	-	-
Sulfeto	-	-
Sulfito	-	-
Zinco	5,0	5,0
Organofosforados e carbamatos totais	-	1,0
Sulfeto de carbono	-	1,0
Tricloroeteno	-	1,0
Clorofórmio	-	1,0
Tetracloroeto de carbono	-	1,0
Dicloroeteno	-	0,05
Organoclorados não listados	-	-

- os espaços em branco indicam não haver referência de valores

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

1.2 – CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

O conhecimento das características dos efluentes industriais constitui o primeiro passo para definição dos tipos de tratamento a serem aplicados. A composição dos parâmetros dos esgotos sanitários são bem definidas, podendo apresentar variação na concentração, conforme os fatores sócio-econômico da população³⁵.

Os efluentes industriais, devido a grande diversidade de indústrias, apresentam grandes variações na sua composição e concentração. É possível haver grande variação até mesmo entre indústrias do mesmo ramo de atividade, devido à diferença na composição de matérias primas utilizadas. Os principais parâmetros físico-químicos na caracterização de efluentes industriais são^{7,36,43}:

a) Matéria Orgânica

A matéria orgânica é um conjunto de compostos considerado como o principal poluente dos corpos d'água, ocasionado pelo consumo de oxigênio dissolvido por microorganismos nas suas atividades metabólicas.

Seus principais elementos são carbono, hidrogênio e oxigênio. Dependendo da origem, encontram-se presentes elementos como nitrogênio, fósforo, enxofre e ferro. Os principais compostos orgânicos encontrados nos efluentes domésticos e efluentes industriais são as proteínas, carboidratos, lipídios, fenóis, uréia, pesticidas, surfactantes e outros⁷.

A celulose apresenta-se como o mais resistente à degradação microbiana. Os lipídios (gorduras, óleos e graxas) são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos e não são de fácil decomposição microbiana. A quantificação de matéria orgânica é realizada pela determinação da DBO e DQO⁴¹.

b) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Demanda Bioquímica de Oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria biologicamente. É um dos parâmetros mais importantes na medida da poluição. A redução da DBO minimiza o desequilíbrio no consumo de oxigênio para a degradação da matéria orgânica mantendo os níveis de oxigênio numa quantidade aceitável para a saúde dos rios e reservatórios^{16,43}.

c) Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. Na determinação da DQO, além da matéria orgânica biodegradável, também é oxidada a matéria orgânica não biodegradável e outros componentes inorgânicos (sulfetos, por exemplo). Este parâmetro é utilizado na quantificação de matéria orgânica, principalmente quando um efluente contém substâncias tóxicas²⁶.

Na definição de tipo de tratamento a ser realizado, a relação DBO/DQO é muito importante para conhecer o grau de biodegradabilidade do efluente. Os compostos orgânicos presentes em efluentes industriais apresentam uma DQO alta e DBO baixa, ou seja, possui baixa biodegradabilidade^{35,36}.

d) Carbono Orgânico Total (COT)

O COT é a soma de uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos podem ser oxidados por processos químicos ou bioquímicos (DQO e DBO)¹⁶.

e) Sólidos Totais

São os sólidos que permanecem como resíduo da evaporação de uma amostra a temperatura de 105°C. A quantificação de sólidos totais de um efluente é importante, onde se determinam também as formas que se encontram, como tamanho, fração volátil e fixa e decantabilidade^{26,43}.

f) Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico mede a concentração de íons H⁺ (escala antilogarítmica) em efluentes. Este parâmetro define o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução e deve ser considerado, pois os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, alterações bruscas do pH de uma água podem acarretar o desaparecimento dos seres presentes na mesma. Valores fora da faixa de pH 6,0 a 9,5 podem alterar o sabor da água e contribuir para corrosão do sistema de distribuição de água, levando por exemplo, uma possível extração do ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio, e dificultar a descontaminação das águas^{36,43}.

g) Temperatura

Do ponto de vista do tratamento biológico aeróbio, temperaturas altas diminuem a concentração de oxigênio dissolvido e interferem na velocidade de degradação, elevando as atividades dos microrganismos com acréscimo do consumo de oxigênio. Nos sistemas anaeróbios, as temperaturas muito baixas (abaixo de 30°C) retardam o processo de digestão. Nos sistemas físico-químico por coagulação-floculação, existem a influência na formação de flocos, sendo as temperaturas mais altas favoráveis acelerando a reação. A temperatura de um efluente pode ser decorrente do processo industrial ou das condições climáticas da região^{26,35,36}.

h) Nutrientes

Os nutrientes, principalmente o nitrogênio e o fósforo, são elementos considerados essenciais ao crescimento dos microrganismos responsáveis pela degradação em efluentes. As principais fontes de nitrogênio são as proteínas e a uréia e as de fósforo são as proteínas e os detergentes sintéticos¹⁶.

Uma das grandes preocupações, relativa aos nutrientes, é a eutrofização de corpos d'água receptores, uma vez que os efluentes, mesmo tratados, podem carrear concentrações destes nutrientes, suficientes para proliferar grande quantidade de algas^{7,43}.

i) Conteúdo de Metais

Em efluentes e despejos industriais, os metais tóxicos, como Cr, Mn, Fe, Cu, Cd, Hg, Pb e outros são encontrados em concentrações variadas. Frequentemente, estes encontram-se em concentrações elevadas, o que pode levar a uma redução de microrganismos na degradação da matéria orgânica. Em muitos casos o tratamento biológico torna-se impossível, devido a alta toxicidez^{18,35}.

1.3 - TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Geralmente, as etapas envolvidas no tratamento convencional para o abastecimento de água potável para a população de uma cidade, ou de uso na indústria são: aeração, floculação, sedimentação simples ou após floculação, filtração lenta ou rápida, desinfecção e correção de pH. Frequentemente, outros tratamentos são empregados, como os para a remoção específica de ferro, gases, odor, sabor e outros. Algumas vezes, tratamentos diferenciados são utilizados para a remoção de contaminantes específicos^{7,43}.

Dependendo das condições das águas receptoras e da eficiência dos processos, pode-se classificar o tratamento de efluentes nos níveis indicados na TAB.4. Uma planta de tratamento convencional de efluentes industriais é ilustrada na FIG.1, enfocando os pontos onde são realizados os tratamentos preliminares e primários para a fase líquida do efluente^{7,26}.

TABELA 4 - Níveis de tratamento aplicado a efluentes industriais

FASE LÍQUIDA	
TRATAMENTO PRELIMINAR	
Remoção de sólidos muito grosseiros e materiais flutuantes	<ul style="list-style-type: none">➤ Grade grosseira➤ Desarenadores (caixas de areia)➤ Caixas de retenção de óleo e gordura➤ Peneiras
TRATAMENTO PRIMÁRIO	
Remoção de matéria orgânica em suspensão e a remoção parcial da DBO	<ul style="list-style-type: none">➤ Decantação primária ou simples➤ Precipitação química com baixa eficiência➤ Flotação➤ Neutralização
TRATAMENTO SECUNDÁRIO	
Remoção de matéria orgânica dissolvida e em suspensão e remoção total de DBO	<ul style="list-style-type: none">➤ Processos de lodo ativado➤ Lagoas de Estabilização➤ Lagoas aeradas➤ Filtros biológicos➤ Precipitação química com alta eficiência
TRATAMENTO TERCIÁRIO OU AVANÇADO	
Remoção específica de contaminantes para obter um efluente de alta qualidade	<ul style="list-style-type: none">➤ Adsorção em carvão ativado➤ Osmose reversa➤ Eletrodialise➤ Troca iônica➤ Filtros de areia➤ Remoção de nutrientes➤ Oxidação química➤ Remoção de organismos patogênicos

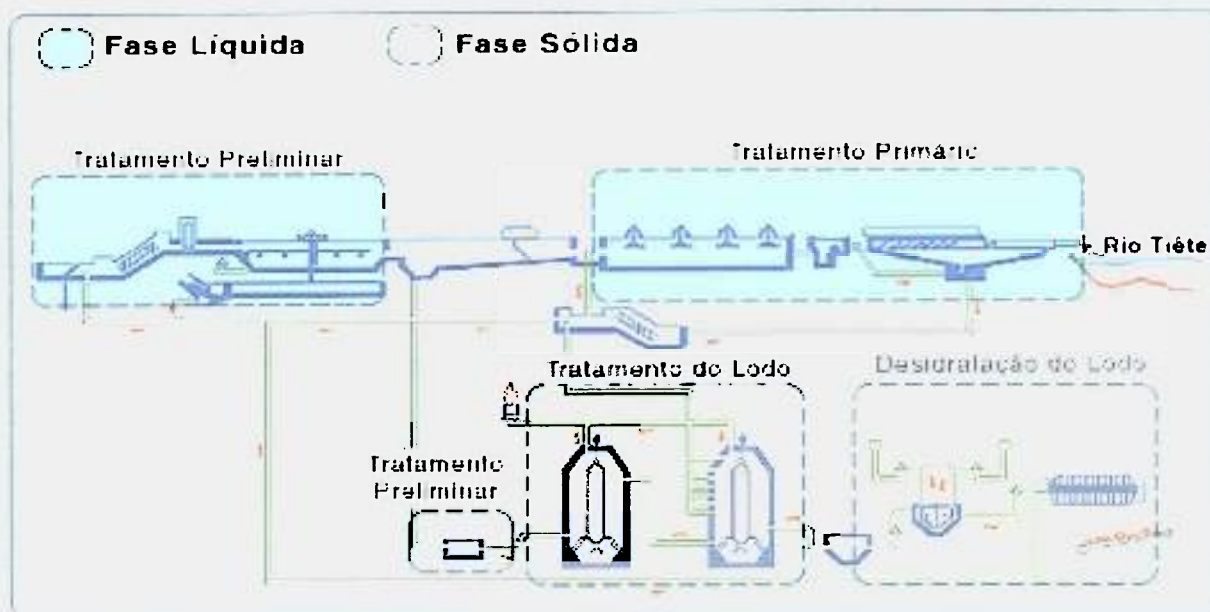


FIGURA 1- Esquema de tratamento para efluentes industriais

1.3.1 - Vantagens

O tratamento convencional de efluentes, quando bem planejado, atinge níveis ótimos de purificação, tanto para uso industrial quanto para abastecimento público. A aplicação de produtos diferentes e/ou específicos garantem a eficiência do tratamento^{7,36}.

1.3.2 - Desvantagens

O tratamento convencional pode corresponder a um custo elevado para a indústria dependendo da sua atividade. Efluentes complexos e/ou tóxicos demandam a utilização de um grande volume de produtos químicos e um controle eficiente dos processos para obter efluentes em condições apropriadas para o lançamento em corpos d'água^{7,16,36}.

1.3.3 – Remoção de Metais

No tratamento convencional, os metais como cobre, níquel, cromo, ferro, zinco e outros presentes nos efluentes industriais, devem ser removidos antes do tratamento biológico para evitar a inibição dos microorganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica²⁶.

A maioria dos metais são removidos na forma de hidróxidos ou carbonatos insolúveis, durante o processo de precipitação e são retirados juntamente com o lodo, em decantadores³⁶.

Por exemplo, o zinco e níquel são removidos eficientemente com uso de cal, numa faixa de pH de 8 a 10. No mesmo processo, mas com emprego de bissulfito de sódio, como redutor, o Cr^{3+} é removido com facilidade. O cádmio e chumbo são removidos com boa eficiência utilizando sulfeto de sódio numa faixa de pH entre 8 e 10⁴³.

O mercúrio é removido dos efluentes por precipitação com FeS , Na_2S ou NaHS . O sulfeto de mercúrio, HgS , é precipitado em decantadores e este é removido e armazenado como resíduo classe 1³⁶.

O processo de troca iônica também é utilizado para a remoção de mercúrio. Subseqüentemente, os íons de mercúrio são reduzidos com água oxigenada, glicerina ou formaldeído e retirados pelo processo de filtração⁴³.

Geralmente, o custo é o fator principal na escolha do processo de remoção a ser empregado; e o processo de precipitação tem sido o mais recomendado, por sua facilidade operacional e eficiência^{7,26}.

1.4 - APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

A consciência de preservação das fontes naturais e o desenvolvimento sustentável mostram uma tendência para o uso de tecnologias alternativas para a desinfecção e tratamento da água^{2,18,20,21,22,25,39,47,48,49,51}.

Desde o século passado, quando a radioatividade foi descoberta à partir das experiências de Roentgen (1895), Becquerel (1896), Marie e Pierre Curie (1898), diferentes aplicações foram destinadas no uso da radiação^{28,34,59}.

A utilização de técnicas alternativas de tratamento d'água e efluentes vêm sendo estudadas desde a década de 50, período em que foram desenvolvidos diferentes tipos de fontes de irradiação. São elas: ultravioleta, isótopos radioativos (⁶⁰Co), aceleradores de elétrons lineares ou feixe de elétrons e raios X^{24,27,34,53}.

A radiação ultravioleta foi a primeira a ser aplicada em larga escala para o controle de bactérias e mostrou-se eficiente para o tratamento de efluentes como alternativa para a remoção de cloretos⁴⁸.

Em meados dos anos 50, iniciaram-se as pesquisas com fontes gama aplicada a amostras de esgoto provenientes de uma estação de tratamento de esgoto do Rio Huron, Michigan. RIDENOUR e ARMBRUSTER (1956)⁴⁴ estudaram a aplicabilidade das fontes de radiação gama para desinfecção de água e esgotos.

No mesmo período, foram realizadas experiências com amostras provenientes da Estação Teste do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Engenharia de Oak Ridge, utilizando uma fonte gama de Co⁶⁰ para a desinfecção da água^{16,33}.

À partir da década de 60 a radiação gama com fonte de ^{60}Co , têm sido utilizada na destruição de parasitas e microrganismos; mostrando-se eficiente para a esterilização de produtos de uso médico e hospitalar^{5,44,47}. Diversos países demonstraram forte interesse na aplicação das fontes de radiação ^{60}Co e ^{137}Cs para o tratamento de efluentes. Dentre estes países estão Alemanha, Canadá, Estados Unidos, Japão e Índia²⁷.

A Alemanha instalou o primeiro irradiador gama com ^{60}Co para a desinfecção do lodo na Estação de Tratamento de Esgoto em Geiselbullach, em 1973, atendendo a uma população de 240.000 pessoas²⁷.

Os Estados Unidos foi o primeiro país a desenvolver estudos sobre o uso de elétrons de alta energia para a desinfecção de lodo. Em 1974, em Boston, foi instalada a planta de Deer Island e a segunda em Miami Dade, na Flórida¹⁶.

COOPER (1991)¹¹ e colaboradores publicaram dados referentes a pesquisas realizadas na década de 80 com o acelerador de elétrons no Centro de Tratamento de Esgoto instalado em Virginia Key, Flórida. Este acelerador de elétrons de 1,5 MeV de energia foi projetado para desinfetar o lodo digerido anaerobicamente e outros contaminantes como trihalometanos, tricloroetano, benzeno, tolueno e xileno, utilizando doses de irradiação de até 8 kGy.

Em 1992, um irradiador de pesquisa com fonte de ^{60}Co , foi comissionado na cidade de Baroda, Índia. Esta unidade, instalada na Estação de Tratamento de Esgoto, tem capacidade operacional de tratar cerca de 110m^3 ao dia de lodo; que após a desinfecção é utilizado como fertilizante^{33,34}.

Encontram-se relacionados na TAB.5 alguns países que utilizam a tecnologia de irradiação para aplicações diversas e os tipos de fonte de radiação adotados².

TABELA 5 – Principais instalações de irradiação para tratamento de águas².

País	Fonte	Material Processado	Potência (kW/kCi)	Dose (kGy)	Aplicação
Áustria	Acel. eletr.	Água potável	-	0,2	Tratamento químico
Áustria	⁶⁰ Co	Águas residuárias	-	0,01	Tratamento químico
Canadá	⁶⁰ Co	Lodo	12	6,0	Desinfecção primária para uso como fertilizante
República Checa	¹³⁷ Cs	Água potável	-	0,002/h	Desinfecção
Alemanha	⁶⁰ Co	Lodo	650	3,0	Desinfecção primária para uso como fertilizante
Alemanha	⁶⁰ Co	Águas de poço	-	0,2 – 0,4	Prevenir contaminação biológica
Índia	⁶⁰ Co	Esgoto	500	3,0	Desinfecção
Japão	⁶⁰ Co	Lodo	-	20	Compostagem
Japão	Acel. Eletr.	Lodo e esgoto	100	6,0 e 3,0	Compostagem e desinfecção
Noruega	⁶⁰ Co e Acel. eletr.	Lodo	-	-	Desinfecção
		Efluente	-	-	Desinfecção
África do Sul;	Acel. eletr.	Lodos	120	-	Desinfecção
E.U.A	Acel. eletr.	Águas e Esgoto	75	4,0	Desinfecção e pesquisa

Em 1990, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP iniciou um projeto de pesquisa com o objetivo de realizar estudos de viabilidade técnica e econômica para a implantação de aceleradores de elétrons para o tratamento de águas potáveis, degradação de contaminantes orgânicos, desinfecção de esgotos domésticos e hospitalares e degradação de diversos compostos químicos presentes em efluentes industriais^{47,49}.

Em 1992, foram realizados os primeiros trabalhos com uso de aceleradores de elétrons aplicando doses de irradiação em sistema estático. Os trabalhos iniciais incluíram a aplicação da radiação para a desinfecção de esgoto doméstico, lodos e degradação de TCE e PCE em água potável^{3,4,47}.

Em 1993, foi concluída a construção de uma planta piloto para o tratamento de efluentes líquidos (FIG.2). Esta instalação foi projetada para tratar cerca de 3m³/h de efluentes líquidos, operando a 1,5 MeV de energia e 3,7 kW de potência⁴².

Este sistema é constituído de tanques de armazenamento para produtos não processados e beneficiados, um sistema de bombeamento para a homogeneização e transporte do efluente. A câmara de irradiação foi construída numa geometria tal, que permite a interação do feixe de elétrons em contra fluxo do efluente a ser irradiado. Esta configuração permite um tempo maior de exposição do efluente no campo de bombeamento com feixe de elétrons⁴⁷.

À partir desta data, têm sido realizados estudos como a degradação de compostos orgânicos em efluentes de origem industrial (DUARTE)^{16,17}, degradação de compostos biológicos (BORRELY)^{3,5,6}, desinfecção de lodos (SAMPA)^{42,46,49}, utilizando os aceleradores de elétrons.

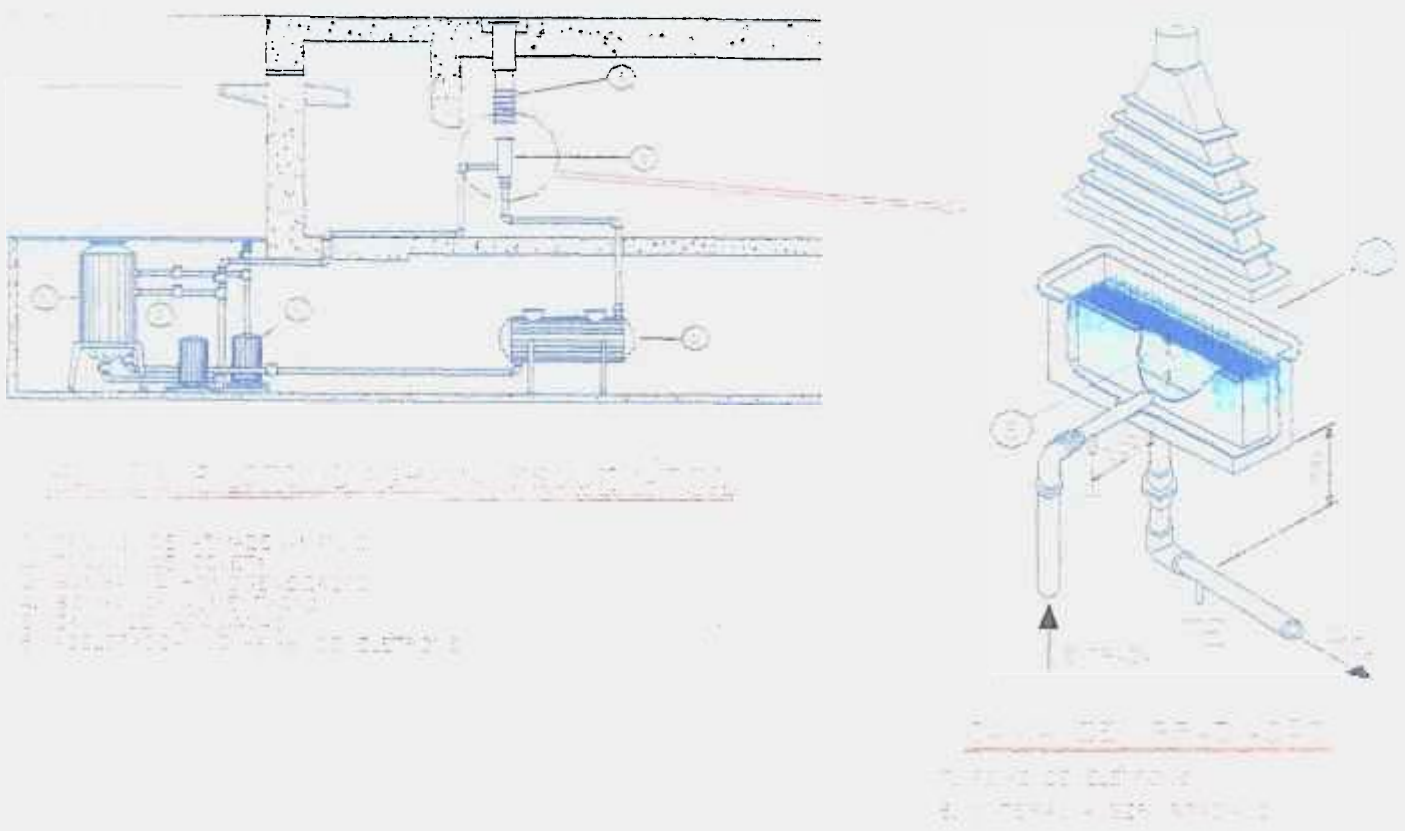


Figura 2 - Planta de irradiação com acelerador de elétrons de porte industrial

Os estudos para a viabilidade de implantação de um processo de feixe de elétrons para tratamento de efluentes, devem considerar o fator custo-benefício e não apenas em termos econômicos. As principais vantagens deste processo são basicamente^{2,16}:

- não adição de produtos químicos;
- redução do volume do lodo final;
- necessita de uma área de instalação menor em relação a um processo convencional;
- as reações com as espécies reativas são muito rápidas. Os projetos de sistemas de irradiação em fluxo permitem boa flexibilidade de estruturação;
- a formação das espécies reativas independe do pH na faixa de 3 a 11;
- o processo pode ser utilizado para tratar líquidos, solos, sedimentos e lodos;
- nenhum lodo orgânico é produzido no processo;
- nenhum gás é liberado para o ambiente, se o sistema de irradiação for fechado.

1.5 – ACELERADORES DE ELÉTRONS

Um acelerador de partículas pode ser definido como um equipamento que por meio de uma combinação de campos elétricos e magnéticos, aplica força às partículas, gerando íons de alta velocidade e alta energia cinética. Quando se estabelece um potencial de alta voltagem entre o cátodo e ânodo, no vácuo, o cátodo emite feixe de elétrons, chamados raios catódicos ou feixes eletrônicos, com uma energia da ordem de bilhões de volts⁵.

A dinâmica do feixe de elétrons apresenta uma dependência entre o movimento das partículas e parâmetros do campo na estrutura de aceleração, criando forças de interação com o feixe em movimento. O produto da intensidade do feixe ou corrente elétrica formada por partículas carregadas em movimento no acelerador de elétrons (expressa mA e eV) corresponde à potência do feixe de elétrons. A potência média do feixe de elétrons está diretamente relacionada ao rendimento da taxa de dose de irradiação^{5,16}.

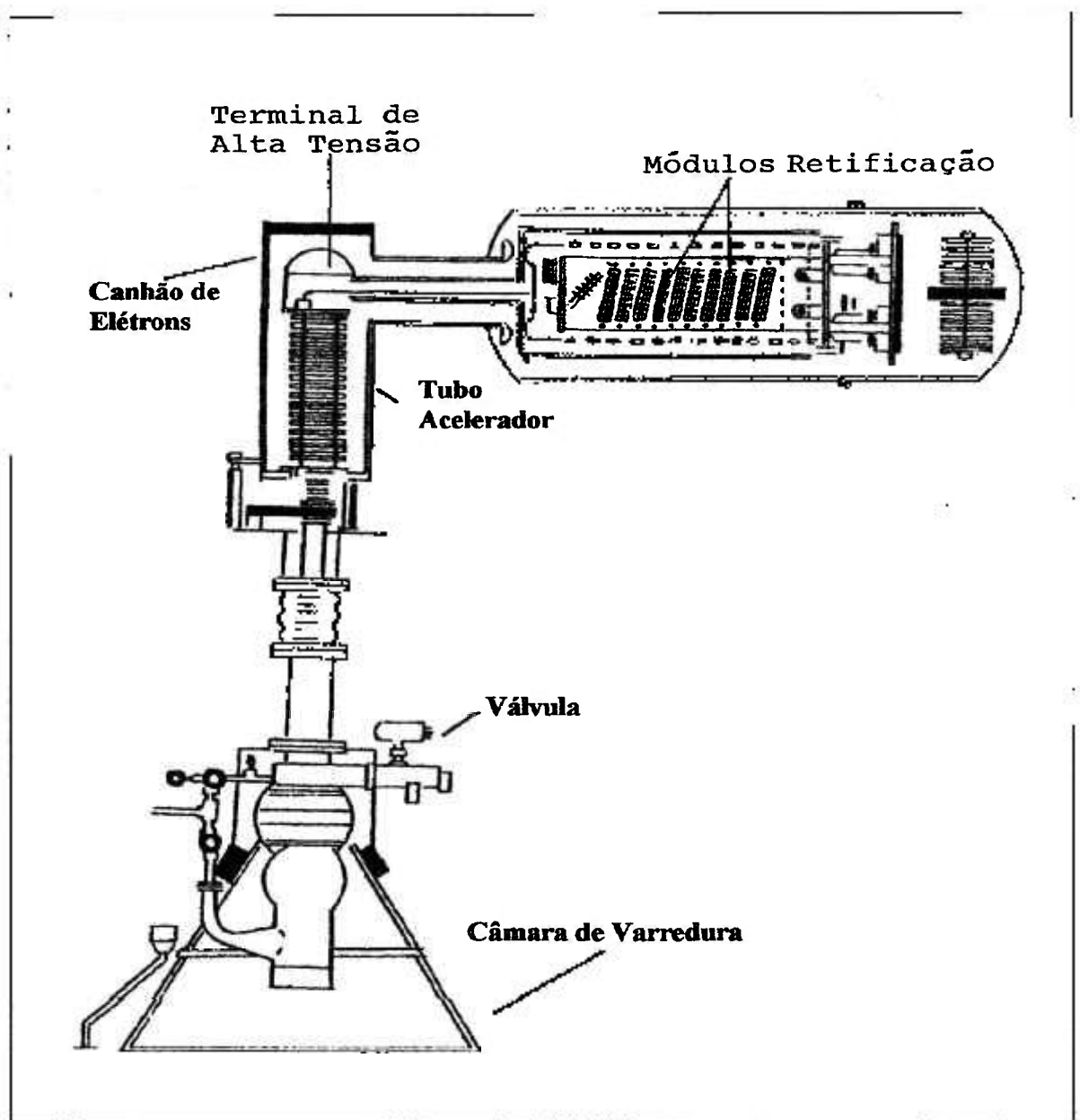
Os principais componentes de um acelerador de elétrons são: fonte de alta tensão, tubo acelerador com sistema de vácuo, canhão de elétrons, sistema de rádio-frequência, câmara de irradiação, painel de controle e sistema de blindagem da radiação⁵ (FIG.3).

Os aceleradores podem ser classificados por Aceleradores de Ação Direta, Aceleradores Ressonantes R.F., Aceleradores Lineares Ressonantes e Aceleradores de Indução².

Dentre os aceleradores de ação direta encontram-se aqueles cujo campo de aceleração é do tipo eletrostático de corrente contínua ou alternada excitado por um gerador de alta voltagem. Os aceleradores do tipo Dynamitron utilizam um tubo de vácuo com uma série de eletrodos, formando um campo eletrostático moldado para produzir uma boa transmissão do feixe^{5,24}.

Os aceleradores de elétrons disponíveis comercialmente apresentam diferentes capacidades de operação, o que permite a escolha para finalidades específicas. Os principais aceleradores de elétrons são:

- acelerador Van der Graaff: tem baixa potência, opera entre 0,4 MeV e 4,0MeV com corrente de 1,0 mA;
- aceleradores com transformador de núcleo isolado: tem baixa potência operando com até 0,5 MeV e com corrente alta, da ordem de centenas de mA;
- aceleradores lineares por microondas (LINACS) possuem tensão e potência elevadas operando entre 10 kW e 100kW;
- Aceleradores tipo Dynamitron operam com potência (1,0 a 4,5 MeV) e corrente elevadas (1,0 a 4,5 MeV e 50 a 100mA), são apropriados para aplicações industriais e oferecem um custo em kW relativamente baixo. Neste tipo de acelerador a alta tensão é gerada por um sistema multi-estágio de retificação em cascata, convertendo uma potência alternada de alta frequência (rf) em uma potência DC de alta voltagem.

FIGURA 3 - Principais constituintes de um acelerador de elétrons Dynamitron⁵

1.6 – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Todas as formas de radiação ionizante interagem com a matéria transferindo sua energia para os átomos e moléculas presentes. No primeiro momento da interação, ocorre a ionização e excitação dos átomos, resultante da troca de energia entre a radiação e a matéria. Este efeito se processa num intervalo de tempo muito curto, da ordem de 10^{-13} s a 10^{-12} s. Na segunda fase de interação, ocorre a ruptura das ligações das moléculas e formação de radicais livres. Esta ação química processa-se num intervalo de tempo estimado em 10^{-9} s^{22,23,25}.

A interação da radiação com a matéria podem ocorrer por dois mecanismos; direto: a radiação interage diretamente com as moléculas em questão e o indireto: a radiação interage com a molécula de água, gerando espécies químicas muito reativas e difusíveis que interagem com a matéria²⁴.

A quantidade de energia transferida da radiação ionizante para a matéria num determinado volume, dividida pela massa contida neste volume é definida como dose absorvida, cuja definição é a quantidade integral de energia absorvida, por unidade de massa^{4,5}.

Essa grandeza abrange todos os tipos de radiação ionizante e é válida para qualquer tipo de material absorvedor. A unidade de dose absorvida utilizada é o joule por quilograma (J kg^{-1}) ou Gray, (Gy) que substituiu o rad após 1979 correspondente as seguintes relações^{16,53}:

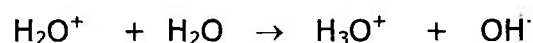
$$(1\text{rad} = 100 \text{ ergs/g}; 1\text{Gy} = 100\text{rad})$$

O rendimento de produtos químicos ou íons produzidos pela radiação é expresso como a razão da quantidade de produtos produzidos pela dose absorvida. Na química da radiação este rendimento é denominado G cuja unidade é mol J^{-1} 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^{16,53}.

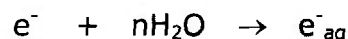
1.6.1 – Mecanismos da Radiólise da Água

A radiólise da água é o mecanismo mais importante no processo de irradiação de materiais em solução aquosa. Os íons carregados positivamente, os elétrons e as espécies excitadas são os precursores das alterações químicas observadas no material irradiado²².

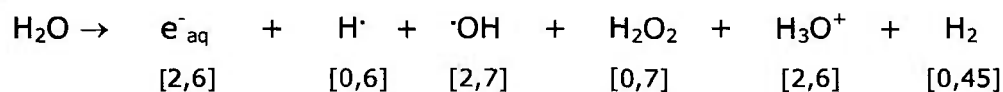
Dentro da química da radiação, os sistemas aquosos têm sido muito estudados e os mecanismos básicos de interação da radiação têm sido estabelecidos. A exposição da água à radiação produz moléculas ionizadas, excitadas e elétrons livres. As moléculas ionizadas reagem rapidamente para formar íons hidroxila²²:



os elétrons tornam-se hidratados:

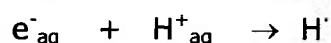


Vários compostos intermediários e produtos moleculares são formados como consequência da interação entre a radiação ionizante e a água. Os principais transientes e produtos moleculares são formados nas seguintes proporções^{23,24,25}:

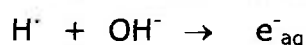


Os números em colchetes referem-se ao valor de G, correspondente ao rendimento na produção das espécies reativas e estes valores dependem do pH da solução aquosa:

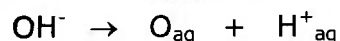
- em meio ácido o e^-_{aq} é convertido em átomo de hidrogênio:



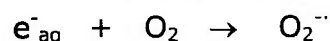
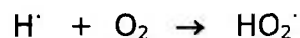
- em meio básico os átomos de hidrogênio são transformados em e^-_{aq} :



e os radicais OH^\cdot se dissociam:



➤ Na presença de ar, os radicais H^\cdot e e^-_{aq} são capturados pelo oxigênio levando à formação de radicais peróxidos:

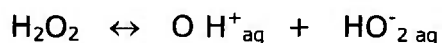
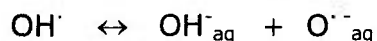
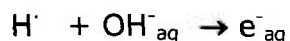
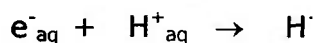
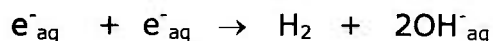
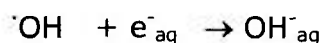
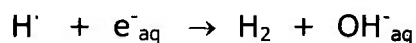
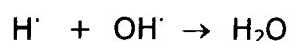
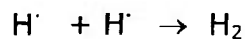


A quantidade de espécies reativas geradas depende das doses de irradiação aplicadas. A TAB.6 apresenta a quantidade de espécies geradas utilizando uma energia de 1,5 MeV na irradiação com feixe de elétrons.

TABELA 6 – Quantidade de espécies reativas formadas utilizando a irradiação com energia de 1,5 MeV²³.

Dose (kGy)	Espécies Reativas Formadas (mol J ⁻¹)			
	e^-_{aq}	H^\cdot	OH^\cdot	H_2O_2
10	27,0	6,0	28,0	7,0
50	135,0	30,0	140,0	35,0
100	270,0	60,0	280,0	70,0

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



A quantidade de espécies reativas depende da dose de irradiação e estes radicais interagem com compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que os produtos resultantes destas reações dependerão dos compostos presentes na solução ¹⁶.

1.6.2 – Complexantes e/ou “Scavengers”

A presença de metais tóxicos como Cd, Pb, Cr, As, Se e Hg em efluentes industriais é um problema de grande importância do ponto de vista ambiental devido à sua toxicidade. Por estarem presentes em concentrações no nível de traço e ultra-traço, estes apresentam dificuldade de remoção, bem como a sua determinação ^{9,10}.

Os estudos de remoção de metais com uso de feixe de elétrons têm demonstrado ser eficiente na presença de “scavengers”. A palavra “scavengers” pode ser definida como “agarradores”. Durante a irradiação, os radicais hidroxilas OH[·] tem a propriedade de reoxidar os íons metálicos que estão sendo reduzidos. Estes “scavengers” reagem com as espécies OH[·], convertendo-o em espécie reduzida. Portanto, a finalidade da adição de “scavengers” é prevenir a reoxidação dos íons metálicos ^{31,38,60,61}.

Na literatura são encontrados vários compostos utilizados como “scavengers” de radicais OH. São eles o etanol, álcool isopropílico, ácido acético e carbonatos. A seguir estão descritos suas características, vantagens e desvantagens quanto sua aplicação para a remoção de metais (TAB.7) ^{9,10,60}.

TABELA 7 - Principais "scavengers" utilizados na remoção de metais.

Composto			
Químico	Características	Vantagens	Desvantagens
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> Reage com OH[·] doando H⁺ $\text{OH}^{\cdot} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> Disponibilidade no mercado; Custo baixo; 	<ul style="list-style-type: none"> Formação de subprodutos tóxicos (acetaldeído)
Álcool Isopropílico	<ul style="list-style-type: none"> Reage facilmente com radicais OH $\text{OH}^{\cdot} + \text{CH}_3\text{CH}_3\text{CHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> Disponibilidade no mercado; Custo baixo; 	<ul style="list-style-type: none"> Formação de subprodutos tóxicos (acetona)
Ácido acético	<ul style="list-style-type: none"> Reativo com OH $\text{OH}^{\cdot} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> Disponibilidade no mercado; 	<ul style="list-style-type: none"> Baixa eficiência;
Carbonatos	<ul style="list-style-type: none"> Reativo com OH[·] utilizado para compensar a degradação de EDTA $\text{OH}^{\cdot} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^-$	<ul style="list-style-type: none"> Disponibilidade no mercado; Custo baixo; Não gera subprodutos tóxicos; 	<ul style="list-style-type: none"> Baixa eficiência;

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o formiato de sódio (NaCOOH) têm sido utilizados como "scavengers", demonstrando sua eficiência pela inibição do ataque dos radicais OH prevenindo a reoxidação de íons metálicos Cd, Hg, Pb e Cr^{9,10,37,38,60}. A seguir, estão descritos detalhadamente as propriedades de cada composto e os mecanismos de interação com as espécies reativas durante o processo de irradiação.

1.6.2.1 – Ácido etilenodiaminotetracético – (EDTA)

O EDTA (ácido 1,2-etilenodiaminotetracético), utilizado em química analítica para a determinação colorimétrica de metais, é conhecido por ser um agente complexante forte. Sua utilização em estudos de remoção de metais têm demonstrado bons resultados atuando eficientemente contra o ataque dos radicais OH e por não gerar sub-produtos tóxicos ao final da reação^{10,55,57}.

A eficiência na formação de complexos com EDTA está relacionada com a variação do pH na solução. Pode-se considerar dois fatores principais:

- Ionização do complexo-metal (pH baixo);
- Efeito de hidrólise dos íons metálicos (pH elevado).

Por esta razão, o EDTA forma complexos metálicos de forma mais eficiente em soluções básicas, a queda do pH resulta na diminuição da ionização e por último a perda da eficiência em soluções fortemente ácidas⁵⁴. O pH é o fator determinante para que ocorra a formação de complexos. A TAB. 8 apresenta a estabilidade de alguns complexos metálicos em relação ao seu pH.

TABELA 8 – Estabilidade de alguns complexos metal-EDTA⁵⁴

pH Mínimo de Complexação	Metais Selecionados
1 – 3	Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Bi ³⁺ , Fe ³⁺ ,
4- 6	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Al ³⁺ , Cd ²⁺ , Sn ²⁺ , Se ²⁺ , As ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ³⁺
8-10	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Cd ²⁺

A estabilidade dos complexos metal-EDTA pode ser alterada por dois fatores, que são a variação do pH e a presença de outros complexantes que interferem na complexação dos íons metálicos⁵⁴.

Os complexos de EDTA com íons de metais divalentes são estáveis em solução alcalina ou levemente ácida, enquanto que, complexos com íons de metais tri e tetravalentes podem existir em soluções de acidez mais elevada^{54,56}.

1.6.2.2 – Formiato de Sódio (NaCOOH)

O formiato de sódio têm demonstrado sua eficiente na remoção de metais. O mecanismo de ação do formiato de sódio envolve o radical COO^- que é extremamente redutor e participa das reações intervindo no ataque dos radicais hidroxila OH^\cdot , favorecendo a desprotonação os íons metálicos, levando-os à precipitação. Os produtos finais da reação não geram subprodutos tóxicos^{37,38,60}.

1.6.3 – Mecanismos de Precipitação dos Metais pela Irradiação com Feixe de Elétrons

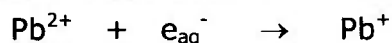
Os Processos de Oxidação Avançada (POA) são capazes de remover metais em solução aquosa. No tratamento com feixe de elétrons, as reações ocorrem basicamente pela interação dos metais com as espécies reativas e_{aq}^- e H^\cdot , reduzindo e conduzindo os íons metálicos à sua forma insolúvel. Ainda durante a irradiação, são formadas as espécies OH^\cdot e H_2O_2 (itens 1.6 e 1.6.1), também muito reativas, que interferem no processo de redução, conduzindo à reoxidação dos elementos^{9,10,37}.

Os metais como Pb, Cd e Hg têm sido estudados e os mecanismos de remoção estão descritos a seguir^{9,10,31,37,38,61}:

1.6.3.1 - Chumbo

A remoção de chumbo em soluções aquosas com feixe de elétrons ocorre resumidamente conforme as etapas relacionadas^{9,10,37,61}:

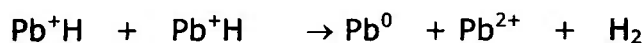
- Redução com elétron hidratado:



- Reação com átomos de hidrogênio:



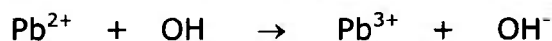
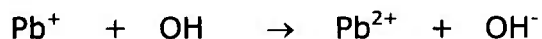
- Desprotonação:



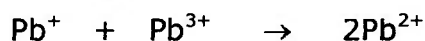
- Aglomeração e formação do precipitado:



- Recombinação:



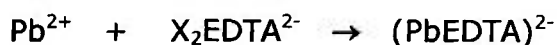
- Regeneração de Pb^{2+} :

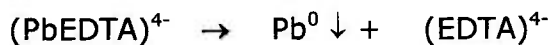
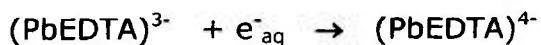
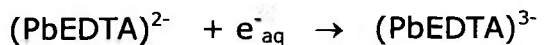


Se o rendimento das espécies e_{aq}^- e H formadas é inferior às espécies OH e H_2O_2 , a eficiência da remoção é prejudicada e a reação de recombinação é mais favorecida .

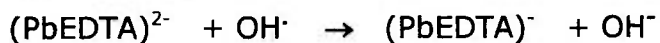
A utilização de complexantes ou "scavengers" para a remoção de Pb é atribuída aos seguintes mecanismos de reação:

a) Adição de EDTA: (íon $\text{X}_2\text{EDTA}^{2-}$)⁵³

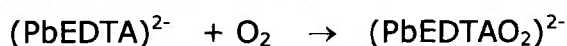




- Reação com radical OH \cdot :



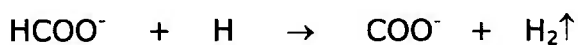
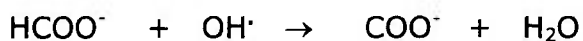
- Degradação na presença de oxigênio:



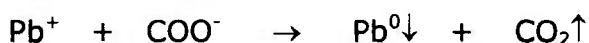
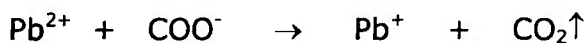
No sistema oxidante, o radical $(\text{PbEDTA})^{2-}$ sofre uma série de reações que conduzem a degradação dos ligantes de EDTA, mas não a redução do íon Pb^+ ^{9,10}.

b) Adição de NaCOOH: (íon formiato HCOO^-) ^{38,61}

- Reação com OH \cdot :



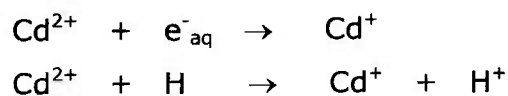
- Redução e precipitação:



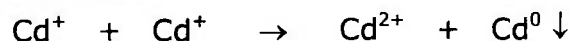
1.6.3.2 - Cádmi

A redução de Cd ocorre pela interação com os elétrons hidratados e átomos de hidrogênio formados na radiólise da água ^{31,38}.

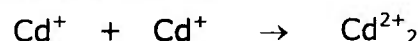
➤ Redução:



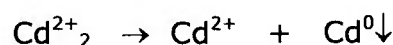
➤ Precipitação:



➤ Reação intermediária:

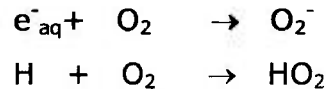


➤ Desprotonação:

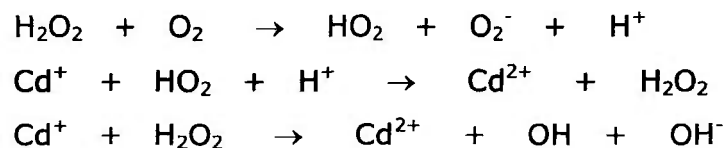


➤ Reoxidação:

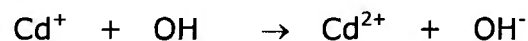
a) Na presença de ar os radicais e^{-}_{aq} e H reagem com o oxigênio:



Os produtos da reação de peróxido com oxigênio (O_2^{-} e HO_2) interagem com Cd^{+} suprimindo a redução:



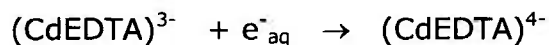
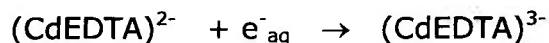
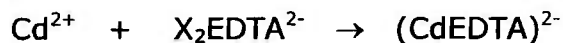
b) Reação com radical hidroxila OH :



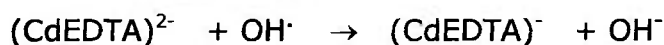
Se a produção das espécies reativas OH e H_2O_2 for maior que as espécies e^{-}_{aq} e H , a redução de Cd não é favorecida.

O mecanismo de precipitação de Cd na presença de "scavenger" pode ser ilustrado à partir das reações^{9,10,31}:

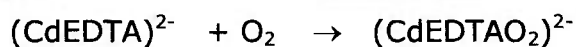
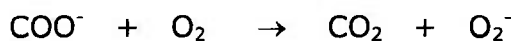
a) Adição de EDTA



➤ Reação com radical OH·:

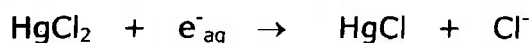
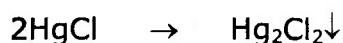


➤ Degradação na presença de oxigênio:

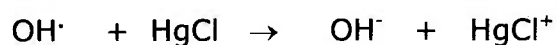
b) Adição de NaCOOH ³¹**1.6.3.3 - Mercúrio**

Os elétrons hidratados (e^-_{aq}) e os átomos de hidrogênio H^\cdot reagem muito rapidamente com sais de Hg em meio aquoso através da captura de elétrons dissociados^{9,10,37,38}:

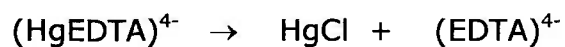
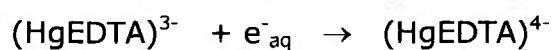
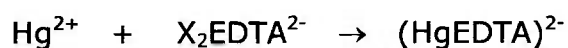
➤ Redução:

➤ Dimerização a Hg_2Cl_2 insolúvel:

➤ Reação com radical OH·, dificultando a dimerização:

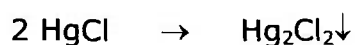


a) *Adição de EDTA*



Na literatura, não consta este mecanismo de complexação com EDTA. Este modelo é baseado nas equações propostas para outros metais, uma vez que o mecanismo de interação é semelhante⁵⁷.

b) *Adição de NaCOOH* ³⁸



1.7 – DETERMINAÇÃO DE METAIS – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Diversas técnicas instrumentais de análise são utilizadas para quantificar os elementos desde o nível porcentual (%) até ultra-traço (10^{-9} a 10^{-12} mg L⁻¹). As principais técnicas multielementares de análise são: espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio (ICP-OES), espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS), análise por ativação neutrônica (NAA), espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS)¹⁵.

Nos estudos de remoção de metais são usualmente utilizadas as técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio (ICP-OES) e espectrometria de absorção ótica^{9,31,40}.

Neste trabalho, foi utilizada a espectrometria de fluorescência de raios X (WD-XRFS) por ser uma técnica multielementar rápida, precisa e exata. Além disso, ela apresenta uma boa sensibilidade para a determinação de elementos traço (10^{-6} a 10^{-7} mg L⁻¹)²⁸.

A fluorescência de raios X é uma técnica de análise multielementar bem conhecida desde a década de 70. Atualmente, esta técnica têm sido utilizada para a determinação de elementos desde berílio a urânio em materiais geológicos, ambientais, biológicos e de engenharia de materiais³⁰.

As principais vantagens da técnica de fluorescência de raios X como ferramenta analítica, frente à outras técnicas disponíveis, podem ser assim resumidas:⁵⁴

- Realização de análises qualitativas e quantitativas rápidas;
- Determinação de praticamente todos os elementos da Tabela Periódica (Be – U);
- Possibilidade de correções matriciais específicas com métodos baseados em algoritmos e análises quantitativas em materiais os mais variados, sem a necessidade de padrão;
- Boa eficiência na produção da radiação característica fluorescente (espectros de emissão fluorescentes dos elementos) e a não interferência de composição de matrizes orgânicas e/ou biológicas.

Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, Sistema com Dispersão de Comprimento de Onda (WD-XRF)

Quando um elemento é bombardeado com fótons de raios X energéticos, os elétrons desse elemento podem ser ejetados de sua camada. Isso ocorre, desde que o quantum de energia do fóton for maior que a energia de ligação do elétrons naquela camada. Em curto espaço de tempo as transferências eletrônicas internas produzem as radiações fluorescentes (FIG.4) Estas transições ocorrem obedecendo as leis da mecânica quântica. Portanto, as radiações fluorescentes secundárias possuem energias definidas para cada elemento da Tabela Periódica; as quais são utilizadas para identificação e quantificação dos mesmos^{28,29}.

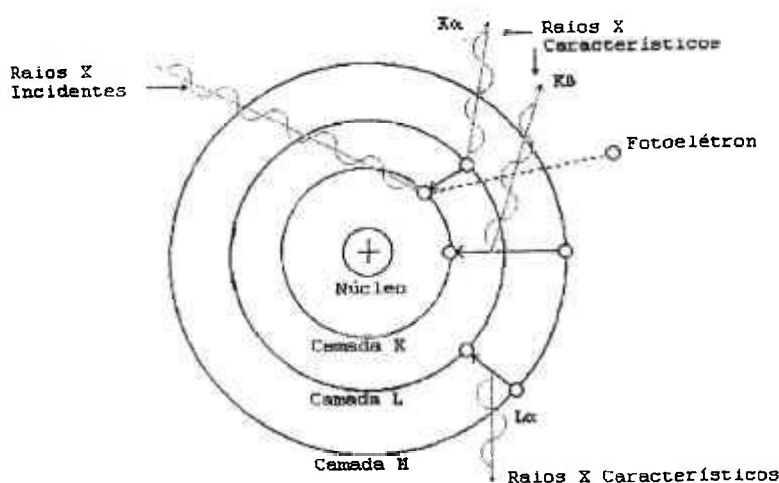


FIGURA 4 - Excitação e produção de raios X característicos.

No espectrômetro de fluorescência de raios X, sistema WD, a fonte de excitação dos elétrons é proveniente de um tubo de raios X. As radiações características emitidas pela amostra passam por um colimador, cuja função é manter o feixe paralelo. A radiação é difratada ao incidir no cristal analisador, obedecendo a Lei de Bragg. Em seguida, esta é absorvida pelo detetor e então

transformada em pulsos elétricos. A intensidade fluorescente é medida em termos de número de pulsos. Para obtenção dos espectros de pulsos de raios X emprega-se um analisador de pulso multicanal acoplado a um microcomputador (FIG.5)⁵⁴.

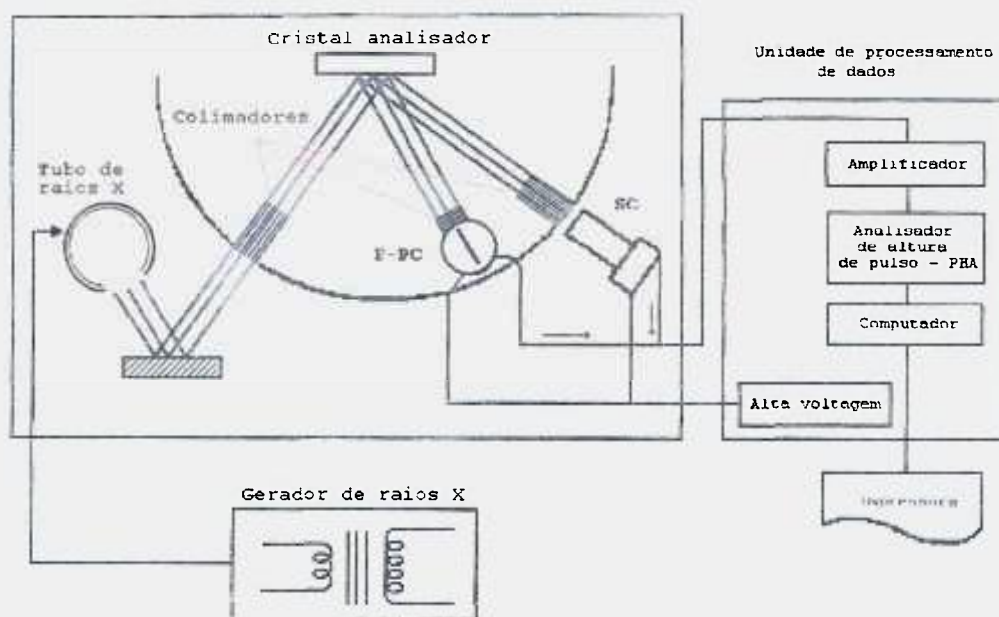


FIG. 5 - Diagrama de um espectrômetro de fluorescência de raios X (WD-XRF)

A seguir são descritos, sucintamente, os principais componentes de um espectrômetro de raios X (WD-XRF).

a) Tubo de Raios X

Os espectrômetros do tipo WD utilizam de um sistema de geração de alta tensão (20-100kV) e potência de 2 a 4 kW. Atualmente, o anodo mais utilizado para os tubos de raios X é o de Rh, existindo ainda os tubos de Cr, W, Mo e Ag²⁹. A radiação que emerge pela janela do tubo de raios X excita os elétrons dos elementos presentes nas amostras, produzindo a emissão das radiações características de cada elemento.

A distribuição de um espectro contínuo para os tubos de raios X com alvos de tungstênio (W), cromo (Cr) e ródio (Rh) submetidos a uma tensão de 45kV, como mostra a FIG.6, apresenta as posições de suas principais radiações características. O tubo de raios Rh produz uma intensidade fluorescente maior, conduzindo conseqüentemente a produção de raios X característicos de maior intensidade⁵⁴.

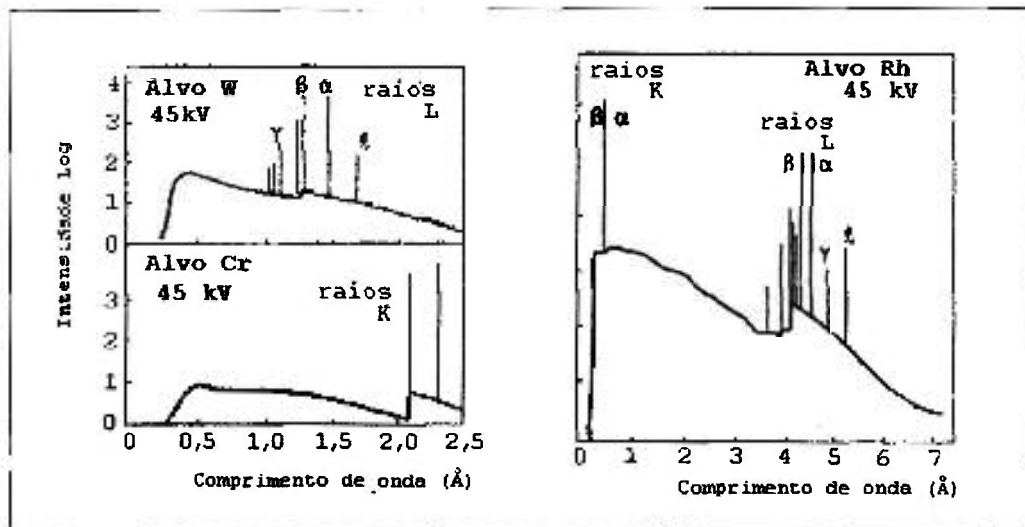


FIGURA 6 – Espectro contínuo e de linhas características para os tubos de raios X de W, Cr e Rh.

b) Colimadores

A emissão da radiação característica dos elementos presentes numa amostra ocorre em todas as direções. Os colimadores possui a função de manter o feixe paralelo. Estes são compostos, geralmente de placas de Ni e Mo paralelas e finamente espaçadas; aonde a sua resolução é função do comprimento de onda e da distância entre as mesmas⁸.

c) Cristais Analisadores

A função dos cristais analisadores é difratar as radiações fluorescentes emitidas pelas amostras. Esta difração ocorre segundo a Lei de Bragg (FIG. 7),

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

onde:

n = ordem de reflexão

d = distância interplanar do cristal analisador

λ = comprimento de onda da radiação incidente

θ = ângulo de difração entre o feixe e o cristal

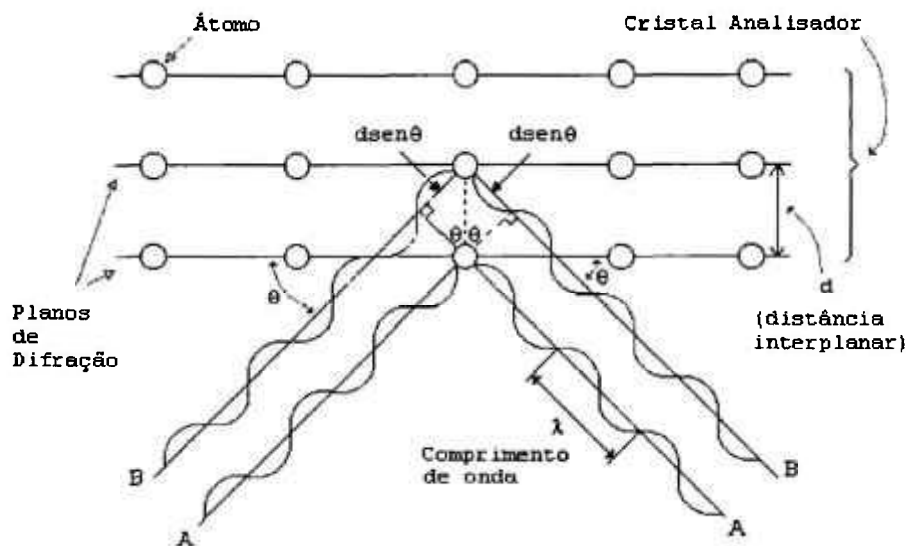


FIGURA 7 - Condições para a difração de raios X, segundo a Lei de Bragg

A escolha do cristal analisador para elementos a ser analisado é uma função do comprimento de onda, eficiência da reflexão, grau de dispersão e poder de resolução. Recentemente, novos cristais analisadores de camadas múltiplas estão sendo desenvolvidos para a detecção de elementos leves como os elementos de Be a F. Os principais cristais analisadores utilizados na determinação dos elementos são⁵⁴:

- LiF (200) – $2d = 4,028 \text{ \AA}$ – utilizado para elementos Ca a U;
- LiF(220) – $2d = 2,848 \text{ \AA}$ – utilizado para elementos Cr a U;
- PET (002) – $2d = 8,732 \text{ \AA}$ – utilizado para Al a Ti;
- TAP - $2d = 25,76 \text{ \AA}$ - específico para F, Na e Mg
- Ge (111) – específico para elementos leves P a Ca.

d) Detetores

A radiação característica que é refletida pelo cristal analisador alcança o detetor, onde ela é absorvida e convertida num pulso elétrico. A intensidade da radiação é medida em termos de números de pulsos²⁸.

Os detetores mais comumente utilizados para a técnica WD-XRF são o detetor proporcional com fluxo de gás (mistura de Ar-CH₄) e o detetor de cintilação NaI(Tl)²⁸.

O detetor proporcional é limitado a faixa de comprimento de onda entre 0,15 e 0,23 nm, apresentando uma velocidade de contagem alta ($> 10^4$ contagens s⁻¹) e um tempo morto de resposta baixo ($< 0,5 \mu\text{s}$)³⁰.

O detetor de cintilação é geralmente utilizado para a faixa de comprimento de onda de 0,03 a 0,25nm. Esse detetor também apresenta uma velocidade de contagem alta ($>10^5$ contagens s⁻¹) e um tempo morto de resposta baixo ($< 0,1\mu\text{s}$)²⁹.

Os pulsos produzidos pelos detetores são ainda amplificados e selecionados pelo analisador de altura de pulso (PHA) e os dados são registrados no microcomputador (kcps). A amplitude final dos pulsos é devida a três fatores: energia dos fótons de raios X incidentes, ganho do detetor e ganho do amplificador^{30,54}.

Uma vez amplificados, os pulsos são enviados ao analisador de altura de pulso (PHA - pulse height analyzer) que, rejeita eletronicamente radiações indesejáveis, possibilitando sua quantificação⁵⁴.

A altura dos pulsos de um mesmo elemento não é exatamente a mesma para todos, mas está em torno de um valor médio. A distribuição dos pulsos é uma curva gaussiana, que pode ser plotada para controle da estabilidade e resolução do detetor do equipamento³⁰.

Métodos de Análise

A utilização de diferentes métodos de análise tem como objetivo eliminar, minimizar e/ou corrigir os efeitos da matriz e absorção como os de absorção e intensificação.

Os métodos de análise utilizados na espectrometria de fluorescência de raios X são conhecidos e utilizados também por outras técnicas de análise. Os mais usuais são o método de regressão linear, adição, diluição, padrão interno e dupla diluição^{9,32}.

Vários métodos matemáticos e algoritmos foram propostos à partir dos anos 70. Nos últimos anos, estes métodos vêm sendo aprimorados na sua concepção e sua utilização têm se tornado acessível com o uso de computadores potentes e ágeis. Estes cálculos se tornaram mais eficientes com o uso de computadores e com o desenvolvimento de softwares capazes de otimizar as condições de medida durante as análises^{30,45,54,58}.

O método de Parâmetros Fundamentais consiste em determinar a composição aproximada de uma espécie desconhecida, calculando a intensidade fluorescente à partir de equações fundamentais e comparando-se com as intensidades medidas à partir de uma amostra padrão. Ajustes sucessivos na composição podem ser feitos desde que as intensidades teóricas e medidas

sejam consistentes. A concentração final de cada elemento será determinada através da sua representação à partir das intensidades teóricas^{28,45,54}.

Este método é largamente aplicado para a análise multielementar, onde são definidos linhas de emissão, energia de excitação adequada, cristais analisadores e o tipo de detetor apropriado para cada elemento a ser analisado.

1.8 – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

A maioria dos processos de tratamento de efluentes convencionais utilizam diferentes reagentes para a decomposição e eliminação de poluentes. Muitas vezes, os efluentes tratados que são lançados nos corpos d'água não atingem um nível de remoção completa de metais. Os metais como Cd, Pb e Hg dentro de um tratamento convencional, requer um tratamento adicional, o que acarreta um tempo maior no processo à um custo elevado para o tratamento. Outro fator a ser considerado nos processos convencionais é a necessidade de uma área consideravelmente grande para a sua instalação.

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) utilizando a radiação ionizante proveniente de feixe de elétrons, têm sido estudados desde a década de 60 para a degradação de diversos compostos orgânicos tóxicos. Nas últimas décadas, a sua aplicação vem sendo consolidada nesta área e nos processos de desinfecção bacteriana, em lodos, efluentes e águas potáveis (item 1.4).

Os estudos para aplicação da radiação ionizante na remoção de metais, em meio aquoso, são recentes. As pesquisas relacionadas à remoção de metais em efluentes reais, na sua totalidade, são inexistentes. À partir da década de 90, têm sido divulgados estudos envolvendo a aplicação de feixe de elétrons na remoção de metais em soluções aquosas simuladas. O levantamento bibliográfico refere-se aos estudos utilizando soluções sintéticas de metais para verificar a eficiência dos Processos de Oxidação Avançada (POA) na redução do conteúdo de metais.

GETOFF (1996)²³ apresentou em seu trabalho uma breve revisão dos conceitos básicos sobre as principais fontes de radiação (^{60}Co , radiação γ (gama), ^{137}Cs , raios X e aceleradores de elétrons). Foram demonstrados os mecanismos de reação na formação das espécies reativas (e^-_{aq} , H e OH^\cdot) no processo de radiólise e as reações de interação com a matéria. O rendimento e as taxas de reação para as espécies formadas foram calculadas em função do pH da solução (pH 7,0) utilizando água potável. Com base nessas informações foram realizados diversos estudos sobre a decomposição de compostos orgânicos.

PONOMAREV et al. (1997)⁴⁰ estudaram o uso combinado de acelerador de elétrons com o método de absorção de metais Hg e Cr em compostos de origem vegetal. Foram preparadas soluções simuladas de Hg^{2+} (10 mg L⁻¹) e Cr^{6+} (5 mg L⁻¹). A estas soluções foram adicionados compostos como celulose, carboximetilcelulose (CMC), glúten e farinha de trigo em diferentes concentrações (25 a 250 mg L⁻¹). Sem a irradiação, o Hg apresentou uma remoção de 30% e 35%, respectivamente para as soluções com CMC (250 mg L⁻¹) e com celulose (250 mg L⁻¹). A remoção de Cr nas mesmas condições demonstraram uma taxa de 15% e 25%. Após a irradiação, os melhores resultados foram obtidos nas amostras contendo farinha de trigo (250 mg L⁻¹), na presença de O_2 , que apresentaram uma remoção de 70% para Hg e 60% para o Cr, após uma dose de irradiação de 1 kGy.

ZHESTKOVA (1997)⁶¹ e colaboradores estudaram a remoção de Pb em soluções simuladas em diferentes concentrações de 10 a 100 mg L⁻¹. A estas soluções foi adicionado formiato de sódio (NaCOOH) a 10^{-2} mg L⁻¹. As soluções simuladas de Pb, em concentrações de 10 e 20 mg L⁻¹ apresentaram uma remoção >99% com 700 kGy de dose de irradiação. A remoção de Pb nas soluções, cuja concentração inicial eram de 50 e 100 mg L⁻¹, verificaram uma remoção de 2% e 25%, respectivamente, com 1200 kGy de dose. As soluções compostas de Pb (20 a 50 mg L⁻¹) e Cd (50 mg L⁻¹) foram adicionadas de formiato a 10^{-2} mol L⁻¹ e irradiadas com doses irradiação de 200 a 1200 kGy, na ausência de O_2 . Verificou-se que a presença de Cd na solução não interfere na remoção de Pb para as doses de irradiação aplicadas. Foi observado, também,

que a remoção de Cd inicia-se em doses de irradiação altas (>1200 kGy), imediatamente após a remoção de Pb.

KARTASHEVA et al. (1997)³¹ estudaram a remoção de Cd em soluções simuladas, adicionadas de formiato de sódio (NaCOOH) e demonstraram os mecanismos de reação envolvidos com os radicais hidroxila. A remoção de Cd foi verificada para diferentes concentrações (2 a 13,5 mg L⁻¹). As soluções foram adicionadas de formiato em concentrações, que variaram de 1 x 10³ a 5 x 10³ mol L⁻¹ e submetidas à doses de irradiação de 3,1 a 3,5 kGy. A taxa de remoção de Cd nas duas concentrações foi >99%. As soluções sem formiato e contendo oxigênio dissolvido não apresentaram nenhuma remoção significativa.

PIKAEV et al. (1997)³⁸ demonstraram o uso da irradiação com feixe de elétrons para remoção de íons Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr⁶⁺ em soluções simuladas adicionadas de NaCOOH. Uma solução de Cd (2 mg L⁻¹) adicionada de NaCOOH à 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ e uma outra solução de Pb (5 mg L⁻¹) adicionada de 10⁻² mol L⁻¹ de NaCOOH, receberam doses de irradiação diferenciadas de até 4 kGy, na ausência de O₂. O Cd apresentou uma remoção de 92,5% com 3,5 kGy de dose de irradiação. Nas mesmas condições, o Pb apresentou uma remoção de 90% com 1,5 kGy. A solução de Cr⁶⁺ (5 mg L⁻¹) foi reduzida a Cr³⁺. Num pH entre 10 e 11, esta foi irradiada com dose de 3,5 kGy e atingiu uma remoção de 99%. As amostras contendo oxigênio dissolvido não apresentaram uma remoção relevante para os mesmos elementos.

CHAYCHIAN et al. (1998)⁹ realizaram experiências utilizando etanol e EDTA como "scavengers" na remoção de Hg e Pb e demonstraram os mecanismos de reação envolvidos com o radical OH. A solução de Hg (1 x 10⁻³ mol L⁻¹), adicionada de etanol 1%, foi irradiada com dose de 3 kGy; e apresentou uma remoção >99%. Foi demonstrado que a remoção de Hg é afetada pelas espécies OH·. A presença de etanol inibe o ataque do radical hidroxila, permitindo a dimerização de HgCl a Hg₂Cl₂ estável e produzindo um radical de etanol livre formando um acetaldeído.

A eficiência na remoção de Pb foi verificada em soluções simuladas adicionada de etanol 1% e EDTA 1,2 x 10⁻³ mol L⁻¹. À partir de solução de Pb (1 x 10⁻³ mol L⁻¹) adicionada de etanol, foi verificada uma remoção de 96% com 40

kGy de dose. A remoção de Pb, utilizando etanol, envolve reações de formação de complexos intermediários até sua deposição em Pb⁰. Foi constatada também, a formação de acetaldeído. Na solução de Pb (1×10^{-3} mol L⁻¹) adicionada de EDTA e irradiada com 100 kGy de dose, em sistema fechado, foi verificada uma remoção >99%.

O oxigênio dissolvido na água foi apontado como um dos fatores de maior influência no rendimento do processo de remoção dos metais Hg e Pb, pois ele compete com os íons metálicos e solutos orgânicos nas interações com as espécies reativas.

CHAYCHIAN et al.(1998)¹⁰, demonstraram os mecanismos de redução de Cr⁶⁺ para Cr³⁺ com adição de ácido acético. À partir de uma solução de K₂Cr₂O₇ saturada com O₂ e N₂, num pH em torno de 0,4, o Cr⁶⁺ foi reduzido a Cr⁵⁺. Este, por ser instável reduziu-se a Cr³⁺ estável e pouco solúvel. Não foi quantificada a remoção de Cr nesta experiência, uma vez que os pesquisadores deram ênfase a cinética das reações. Nas soluções adicionadas de ácido acético verificaram a formação do radical carboximetilperóxido ($\cdot\text{OOCH}_2\text{COOH}$).

SCAPIN et al. (2000)⁵¹ estudaram a remoção de metais como Na, Al, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em efluentes industriais reais, aplicando doses de irradiação de 20, 100 e 200 kGy, sem adição de nenhum complexante. As amostras foram coletadas numa estação de tratamento de esgoto, contendo efluentes na sua maioria de origem industrial. Os resultados apresentaram uma remoção >97% para Cr, Fe, Co e Zn com dose de 20 kGy. Os elementos P, Si, Al apresentaram a mesma porcentagem de remoção (>97%) com 100 kGy de dose de irradiação, enquanto que K não foi afetado com as doses aplicadas.

1.9 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo sobre a remoção de metais tóxicos como Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg e Pb em efluentes industriais após a irradiação com feixe de elétrons.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

A execução deste trabalho foi realizada em três etapas distintas:

- Caracterização da composição e determinação da concentração de metais comumente encontrados em efluentes industriais coletados na ETE - Estação de Tratamento de Esgoto SABESP/Suzano;
- Realização de ensaios à partir de soluções simuladas de efluentes para verificação da eficiência de remoção dos elementos As, Se, Cd, Pb e Hg por irradiação com feixe de elétrons. A eficiência de remoção destes metais foi verificada à partir das seguintes soluções:
 - Solução simulada pura;
 - Solução simulada adicionada de EDTA e
 - Solução simulada adicionada de NaCOOH.
- Determinação do grau de remoção de metais Ca, Cl, P, K, Fe, S, Cr, Na, Al, Zn, Mn, Ni, Cu, As, Se, Cd, Pb e Hg em efluentes industriais reais nas seguintes formas:
 - Efluente bruto;
 - Efluente com adição de EDTA e
 - Efluente com adição de NaCOOH.

A FIG. 8, apresenta um resumo esquemático das etapas envolvidas nos estudos de remoção de metais.

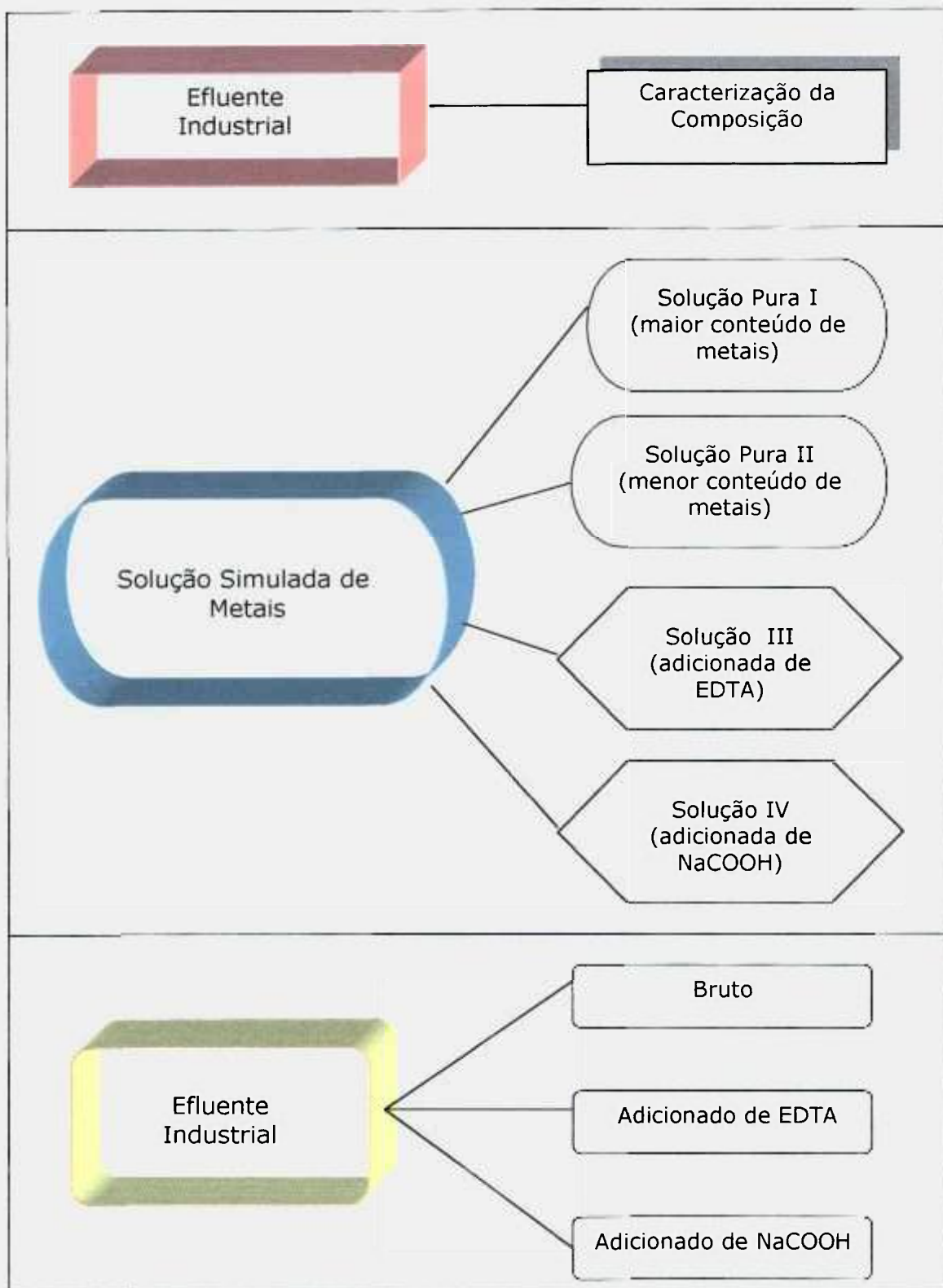


FIGURA 8 – Etapas envolvidas no estudo de remoção de metais.

2.1 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Reagentes:

- Padrão multielementar da J. Matthey Co.;
- Padrão de Cd, Pb e Hg da Aldrich Chem. Company Inc.;
- Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), P.A., Merck;
- Formiato de Sódio (NaCOOH) P.A., Merck;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) e Carbonato de Sódio (Na₂CO₃) P.A Merck;
- Dicloroetano, Clorofórmio, Metilisobutilcetona (MIC), Tricloroetileno (TCE), Tetracloetileno (PCE), Benzeno, Tolueno e Xileno P.A., Merck.

Materiais:

- Materiais volumétricos e graduados (balões, pipetas);
- Filme de polipropileno (mylar);
- Papel de filtro Whatman, Ashless 40, 20mmØ e 150mmØ;
- Fita adesiva dupla fase;
- Micro pipeta MERCK.
- Formas pirex de capacidade variável;

Equipamentos e Instalações:

- Laboratório Limpo – Classe 100;
- Sistema de ultra-purificação de água Milli-Q;
- Espectrômetro de fluorescência de raios X, Marca Rigaku Co., modelo RIX 3000, 1996;
- Balança Analítica, Mettler - H54;
- pHmetro Metronal DR-640;
- Acelerador Industrial de Elétrons da Radiation Dynamics Inc., de 1,5 MeV de energia e 37 kW de potência;

2.2 - COLETA DE AMOSTRAS

A Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP em Suzano, tem uma capacidade de tratamento de 1,5 m³/s de efluentes. A unidade recebe esgoto industrial e doméstico dos municípios de Ferraz de Vasconcelos, Mogi das Cruzes, Suzano, Poá e Itaquaquecetuba. Cerca de 60% do efluente é de origem industrial, apresentando uma carga elevada de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Inicialmente foram realizadas 4 coletas na ETE no ponto UNA, ponto de entrada do efluente bruto na estação, o qual não recebeu nenhum tipo de tratamento convencional. Todas amostras foram acondicionadas em galões de polietileno com volume de 20L e mantidos sob refrigeração até a irradiação para evitar a degradação.

Posteriormente, foram realizadas 6 coletas, num intervalo quinzenal (outubro a dezembro de 2001) em três pontos distintos da estação: no Afluente da Unidade de Recepção (UNA), Afluente da Grade Média (GM) e Efluente Final (EF), os quais estão identificados na FIG. 9. A seguir, estão descritas as características de cada ponto de coleta:

UNA – recebe efluentes de origem basicamente industrial, localizado há aproximadamente 3 Km da entrada da estação de tratamento. Estima-se neste ponto uma concentração elevada de metais. Nenhum tratamento é aplicado aos efluentes neste ponto.

GM – é um ponto de congruência onde são recebidos efluentes de origem industrial e doméstica. Pois, contém os efluentes proveniente da UNA (o qual passou apenas por uma fase de gradeamento para retenção de materiais sólidos de grande volume) e outros recebidos das indústrias de corantes, cosméticos e de limpeza sanitária, que repassam para a SABESP os rejeitos a serem tratados e

EF – é o efluente tratado coletado na saída dos decantadores após os processos de aeração, onde espera-se encontrar apenas os compostos residuais que resistiram ao tratamento biológico aeróbio.

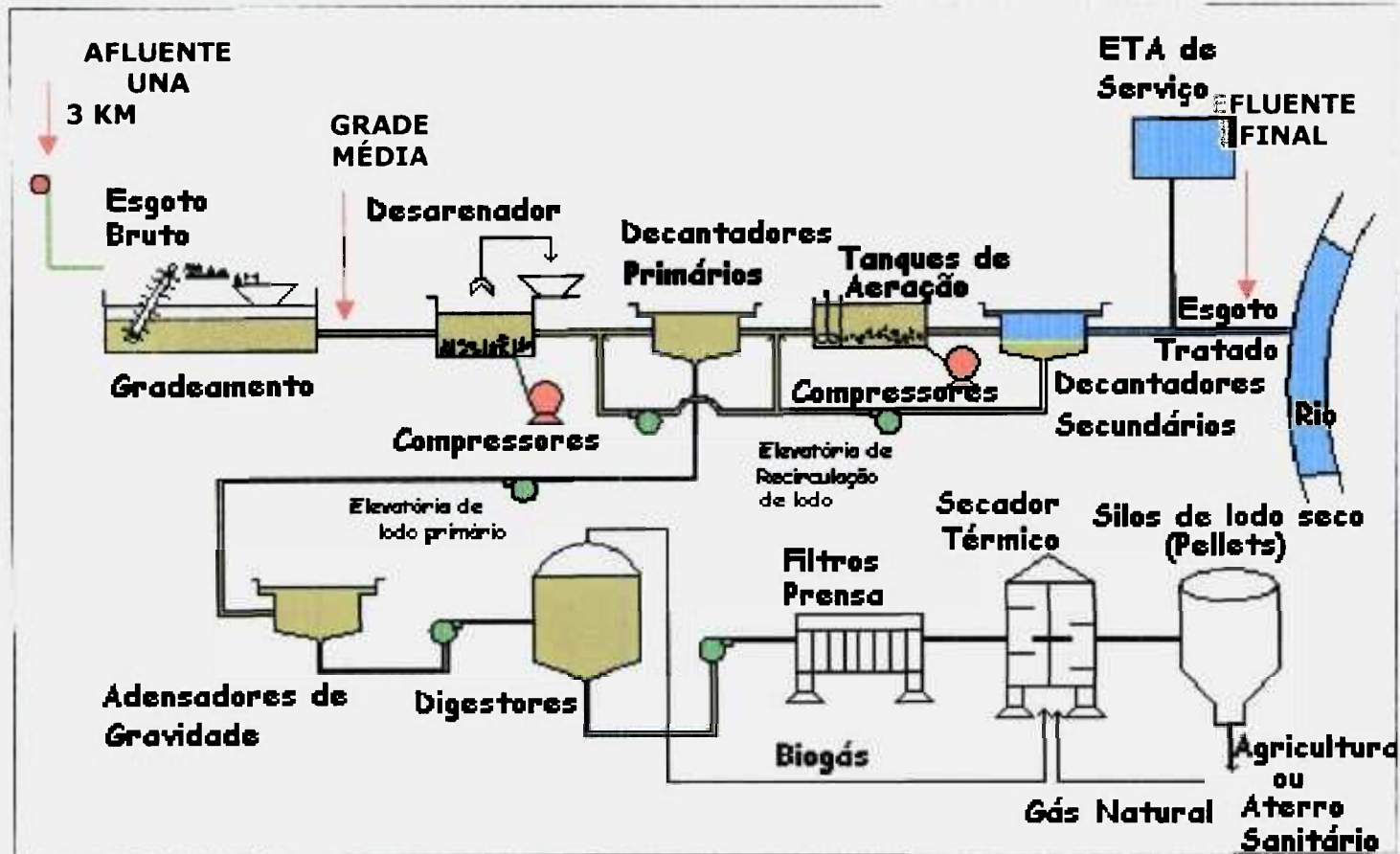


FIGURA 9 - Sequência das etapas de tratamento de esgoto realizado na ETE, mostrando os pontos de coleta de efluentes UNA, GM e EF

2.3- PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS SIMULADAS

2.3.1 – REMOÇÃO DE METAIS Mn, Ni, Cu, Zn As, Se, Cd, Pb e Hg em SOLUÇÃO SIMULADA DE EFLUENTES

2.3.1.1 – Agentes Complexantes: EDTA e NaCOOH

Conforme a descrição apresentada nos itens 1.6.2.1 e 1.6.2.2 verifica-se que vários compostos são utilizados para melhorar a eficiência na remoção de metais em soluções simuladas, principalmente para os metais presentes no nível de traço. Neste trabalho, foram escolhidos EDTA e NaCOOH por sua comprovada eficiência apresentada nos estudos de remoção de metais^{8,35,36}. As principais propriedades relacionadas a estes compostos são:

- o EDTA é um complexante forte que favorece a redução dos metais até sua precipitação;
- o NaCOOH gera radicais COO⁻ que inibe o ataque dos íons hidroxila durante a irradiação e
- os produtos finais da reação destes compostos são facilmente degradáveis.

2.3.1.2 – Solução Pura

As soluções simuladas foram preparadas à partir de reagentes químicos P.A. e padrões multielementar certificado em duas concentrações diferentes (solução I: com conteúdo maior de metais e solução II: com conteúdo menor de metais). À estas soluções foram adicionados compostos orgânicos e avolumados com água purificada em sistema Milli-Q (18,2MΩ cm) à um volume final de 1L para cada solução.

As soluções simuladas apresentaram um pH de aproximadamente 1,0. Este valor é devido à solução padrão estar em HNO₃ a 5%. Usualmente, o pH de um efluente varia de 3,0 a 6,0.

Para obter uma solução com as características mais próximo possível de um efluente real, foram preparadas soluções de NaOH (1M) e Na₂CO₃ (1M) para correção do pH. A sua adição foi finalizada num nível próximo à precipitação, à fim de manter os metais em solução.

A composição e concentração das soluções estão indicadas na TAB. 9.

TABELA 9 – Composição das soluções simuladas puras I e II

Composição	Solução I	Solução II
	g L⁻¹	g L⁻¹
Ca	33	12
Cl	25	11
P	7	3
K	7	2
Fe	2	797 mg L ⁻¹
S	1	566
Cr	1	368
Na	1	483
Al	752 mg L ⁻¹	237
Zn	741	377
Mn	306	107
Ni	77	15
Cu	62	7
Pb	14	6
Hg	17	4
As	15	8
Se	14	2
Cd	15	6
	mg L⁻¹	mg L⁻¹
Metilisobutilcetona (MIC)	123	123
Dicloroetano	84	85
Clorofórmio	140	141
Tricloroetileno (TCE)	135	139
Tetracloroetileno (PCE)	129	127
Benzeno	75	74
Tolueno	79	78
Xileno	75	76
pH	1,0	2,0

2.3.1.3–Solução Adicionada de EDTA

As soluções III e IV foram preparadas seguindo o mesmo procedimento que as soluções puras I e II; obtendo-se um volume de 1L para cada solução.

A solução de EDTA foi preparada à partir de reagente Merck P.A., numa concentração de 100 g L^{-1} . A adição desta solução na solução III, foi conduzida com o auxílio de uma bureta graduada montada em suporte universal, gotejando lentamente na solução simulada sob agitação, tendo cuidado para evitar a formação de precipitado. O volume adicionado à solução foi de 85 mL, finalizando uma concentração em EDTA de $8,5 \text{ g L}^{-1}$. Este procedimento não alterou o pH da solução.

A composição e a concentração desta solução III está apresentada na TAB. 12 conjuntamente com o valor do seu pH.

2.3.1.4 - Solução Adicionada de NaCOOH

A solução de NaCOOH foi preparada à partir do composto de grau P.A. Merck numa concentração de 150 g L^{-1} .

A adição desta solução à solução IV seguiu o mesmo procedimento do EDTA. Foi utilizado um volume de 50 mL, finalizando uma concentração em NaCOOH de $7,5 \text{ g L}^{-1}$. Neste processo também, não foi verificada uma alteração significativa no valor do pH ($\sim 1,0$).

A composição e concentração desta solução IV estão apresentadas na TAB. 10 conjuntamente com o valor do seu pH.

TABELA 10 - Concentração das soluções simulada III e IV

Elemento	EDTA	NaCOOH
	Solução III	Solução IV
	g L ⁻¹	g L ⁻¹
Cl	31	38
Ca	3	3
Na	8,6	3,7
P	2	2
Fe	3	2
Cr	2	3
Zn	1	2
Mn	1	1
Cu	1	1
Ni	0,9	0,8
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
K	535	561
Al	83	81
Pb	34	34
As	47	47
Se	46	47
Cd	17	19
Hg	17	17
Cd	17	16
pH	1,0	1,0

2.3.1.5 – Preparação de Amostras para Irradiação

Estudos preliminares realizados com doses de irradiação de 20, 50, 100, 200 e 500 kGy, demonstraram a eficiência de aplicação de doses de 100, 200 e 500 kGy para os estudos de remoção de metais.

As soluções simuladas I, II, III e IV (1L) foram fracionadas em 4 subfrações de 250 mL, onde a 1^o subfração não recebeu nenhuma dose, enquanto que as demais receberam doses de 100, 200 e 500 kGy. Cada subfração foi acondicionada individualmente em recipientes tipo pirex. Estes, foram cobertos com uma camada de filme de PVC transparente para proteger as amostras durante o transporte e evitar as perdas por evaporação durante a irradiação. Em seguida, foram colocadas no porta-amostras e submetidas ao feixe de elétrons. Após a irradiação, as amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno e mantidas sob refrigeração para posterior preparação de amostras para determinação de metais.

O esquema de fracionamento de amostras e as doses de irradiação aplicadas encontram-se apresentados na FIG.10.

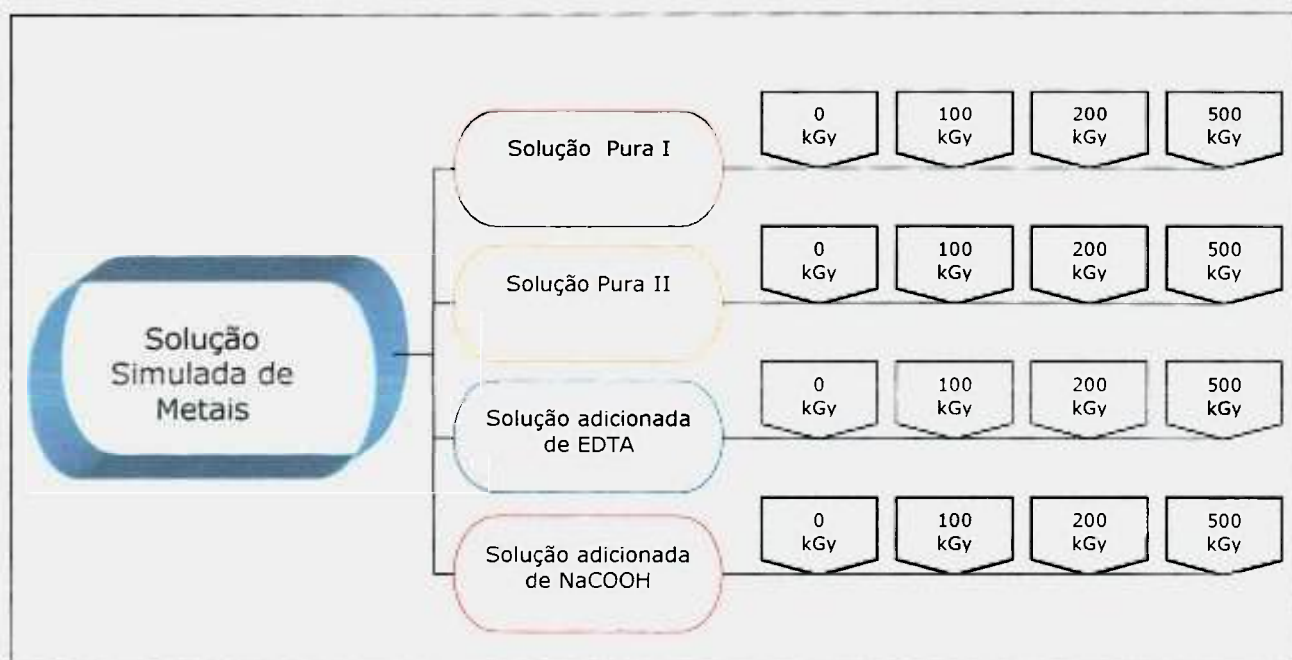


FIGURA 10 – Esquema de fracionamento das soluções simuladas e as doses de irradiação aplicadas

2.3.2. – CARACTERIZAÇÃO E REMOÇÃO DE METAIS Na, Al, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg e Pb EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

A caracterização química de efluentes foi realizada em 4 amostras coletadas no ponto UNA da Estação de Tratamento de Esgoto Suzano-SP. Estas amostras foram identificadas por UNA-1, UNA-2, UNA-3 e UNA-4.

As amostras de efluentes coletadas nos três pontos da ETE (UNA, GM e EF) foram fracionadas em 3 frações de 1L cada, as quais foram identificadas por SC (sem complexante), ED (adicionada de EDTA) e HC (adicionada de NaCOOH).

2.3.2.1 – Preparação de Amostras para Irradiação

2.3.2.1.1 - Efluente Bruto

A caracterização dos efluentes em termos de composição de metais foi realizada nas amostras UNA-1, UNA-2, UNA-3 e UNA-4 na sua forma bruta. Posteriormente, a amostra UNA-4 foi escolhida para determinação do grau de remoção de metais. Esta foi fracionada em 3 subfrações de 250 mL, recebendo respectivamente, doses de irradiação de 20, 100 e 200 kGy, conforme ilustrado na FIG. 11.

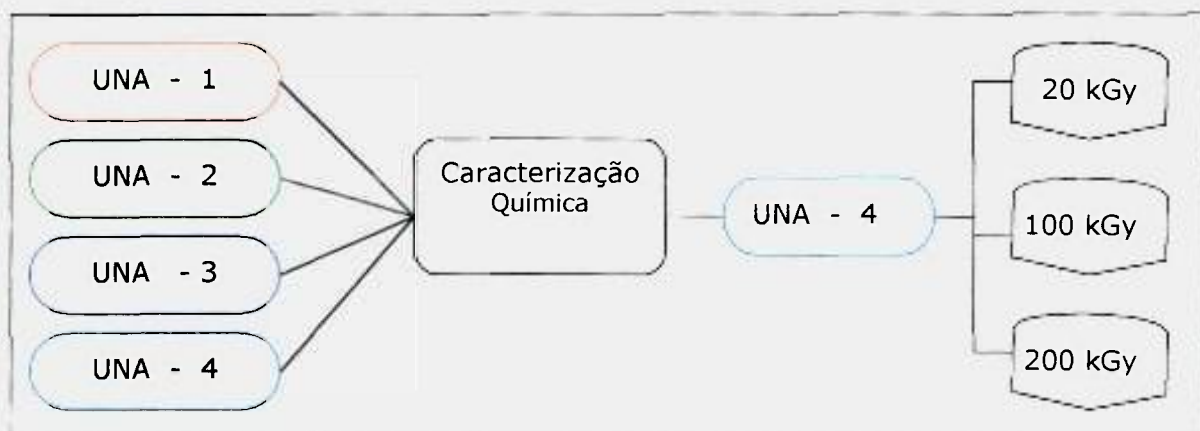


FIGURA 11 – Esquema de caracterização química dos efluentes UNA e de doses de irradiação aplicadas à amostra UNA-4

As amostras de efluentes brutas denominadas SC foram fracionadas em 4 subfrações, onde a 1ª subfração não recebeu nenhuma dose. As demais subfrações preparadas para irradiação

2.3.2.1.2 – Efluente Adicionado de EDTA

As amostras de efluentes identificadas por ED, foram adicionadas de solução de EDTA. A adição de EDTA às amostras de efluentes foi conduzida com auxílio de uma bureta graduada, gotejando a solução, conforme descrição no item 2.3.1.3. Para cada 1 L de efluente (UNA, GM e EF) foi adicionado um volume total de 20 mL de solução EDTA 15%, obtendo uma concentração de 2 g L⁻¹. Da mesma forma anterior, as amostras foram fracionadas em 4 subfrações.

2.3.2.1.3 – Efluente Adicionado de NaCOOH

As amostras de efluentes identificadas por HC foram adicionadas de solução NaCOOH. A adição seguiu o mesmo procedimento do EDTA. Para cada 1L de efluente (UNA, GM e EF) foi adicionado um volume de 20 mL de solução NaCOOH 15%, finalizando uma concentração em NaCOOH de 3 g L⁻¹. Estas amostras também foram fracionadas e preparadas para irradiação.

A FIG. 12 apresenta um esquema do fracionamento das amostras de efluente bruto e adicionado de EDTA e NaCOOH .

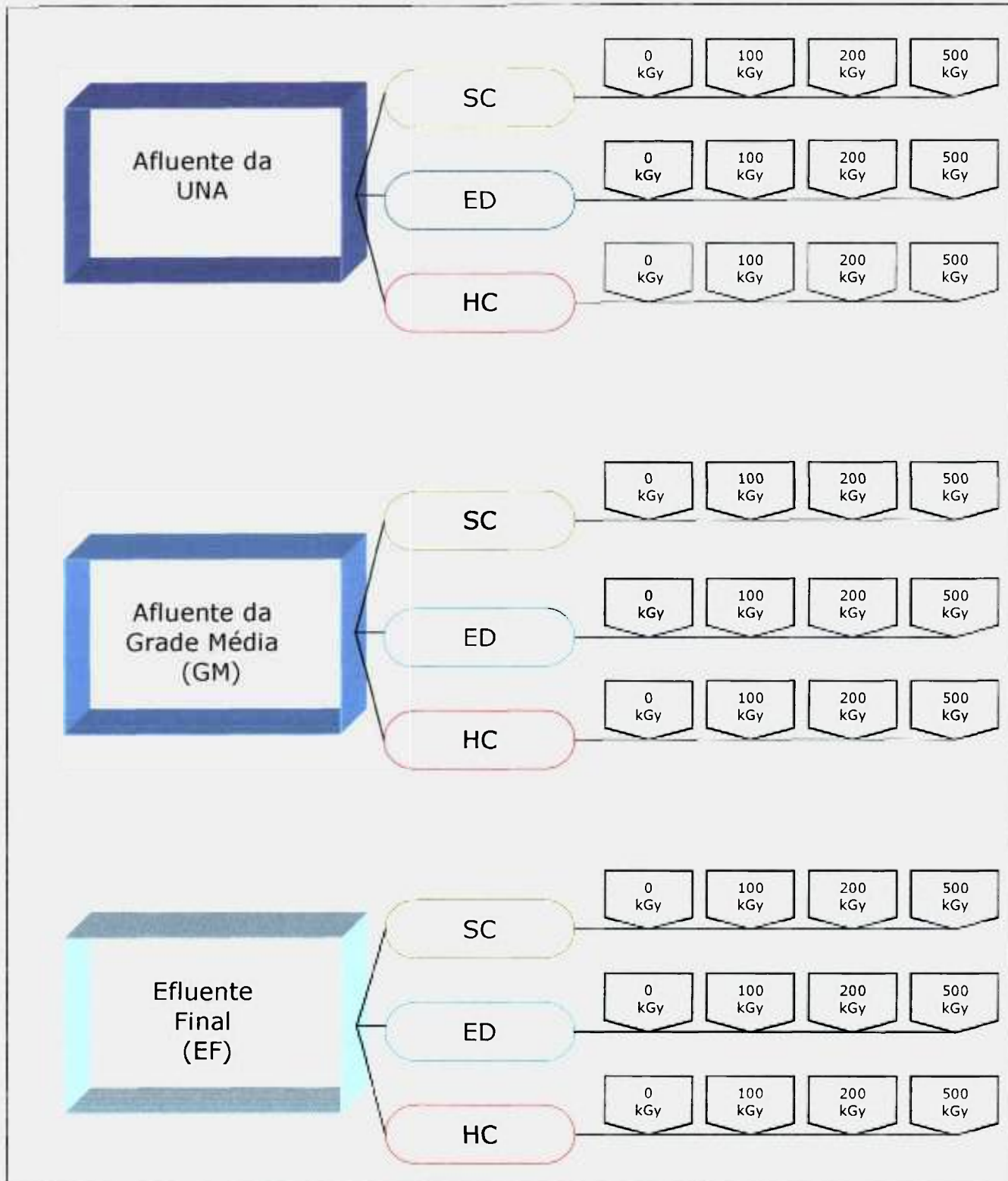


FIGURA 12 - Esquema de coleta de amostras na ETE, fracionamentos (bruta e adicionada de complexantes) e as dose de irradiação aplicadas

2.4 – PROCESSO DE IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS SIMULADAS E DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

As amostras simuladas e de efluentes da ETE foram acondicionadas individualmente em recipientes pirex, conforme descrição nos itens 2.3.1.5 e 2.3.2.1. Estes recipientes possuem dimensões que permite totalizar um volume de 250mL, respeitando a espessura de 4,0 mm, que é necessária para que a irradiação atinja todo o volume da amostra. Em seguida, foram colocadas no porta-amostras e submetidas a diferentes doses de irradiação no acelerador de elétrons (CTR/IPEN - RDI, Inc., 1,5 MeV e 37 kW) à temperatura ambiente, em sistema de batelada (FIG.13).

Os parâmetros de irradiação no acelerador de elétrons foram determinados, tendo fixa a energia de irradiação, variando-se o tempo de exposição das amostras sob o feixe de elétrons (TAB. 11).

TABELA 11 – Parâmetros de irradiação no acelerador industrial de elétrons

Espessura da camada de amostra: 4,0mm

Energia dos elétrons = 1,5MeV (HVD = 100,7 μ A)

Varredura do feixe de elétrons = 112cm (Scan = 94,1%)

Velocidade da esteira = 6,72m/min

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

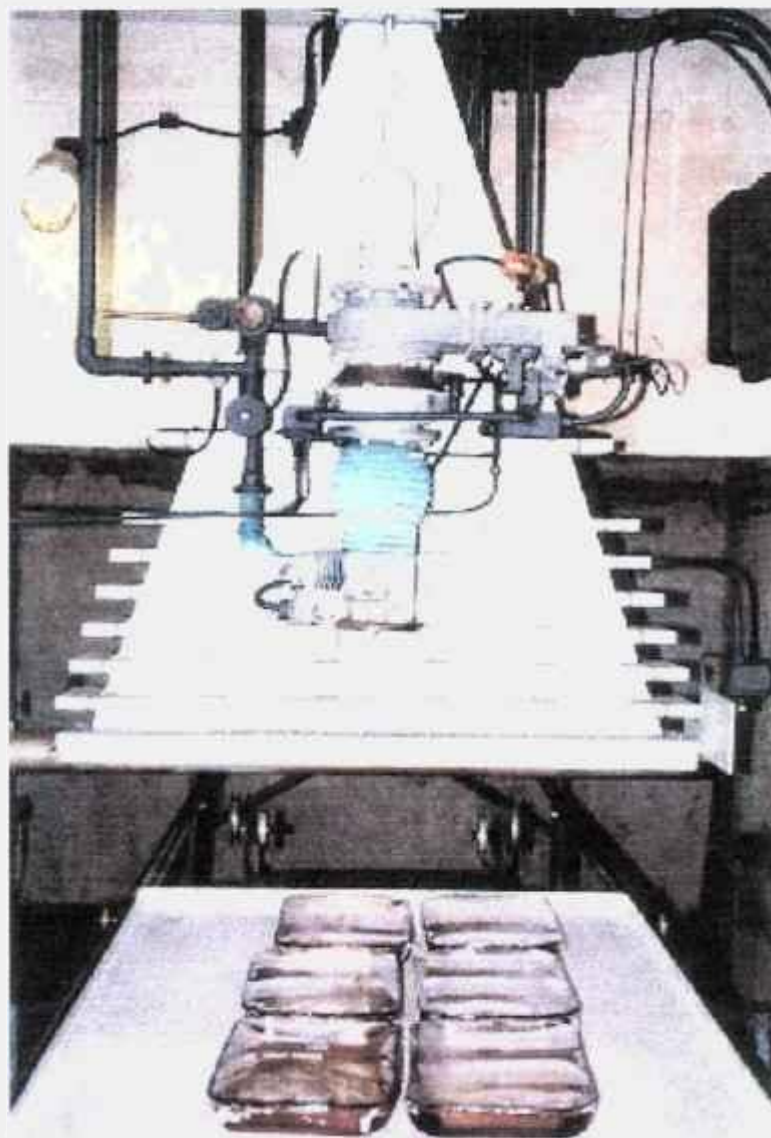


FIGURA 13 - Processo de irradiação em batelada, apresentando a disposição dos recipientes de amostra sob o feixe de elétrons

2.5 – DETERMINAÇÃO DE METAIS

2.5.1 – Preparação de Amostras

Todas as amostras (soluções simuladas e efluentes irradiadas e não irradiadas) foram filtradas em papel de filtro Whatman nº 40. Para a determinação de metais por fluorescência de raios X, as amostras foram preparadas na forma de camada fina¹⁹. Numa superfície de vidro limpa é estendido um filme de mylar (5 μm de espessura e 75 mm de largura). Em seguida é colocada uma fita adesiva de dupla face (20 mm de largura por 20 mm de comprimento) a cada 75 mm. Sobre a superfície da fita é colocado o papel de filtro (20mm de diâmetro), aonde alíquotas (1 mL a 5 mL) das amostras foram depositadas. Em seguida, estas são secas à temperatura ambiente dentro de uma câmara de lucite. Esta permite a passagem de ar e protege as amostras da poeira e partículas presentes no ar, que podem contaminar as amostras. Uma vez secas, estas são cobertas com outro filme de mylar e finalmente cortadas numa dimensão de 75 mm de comprimento e 75 mm de largura, devidamente identificadas conforme a FIG.14.

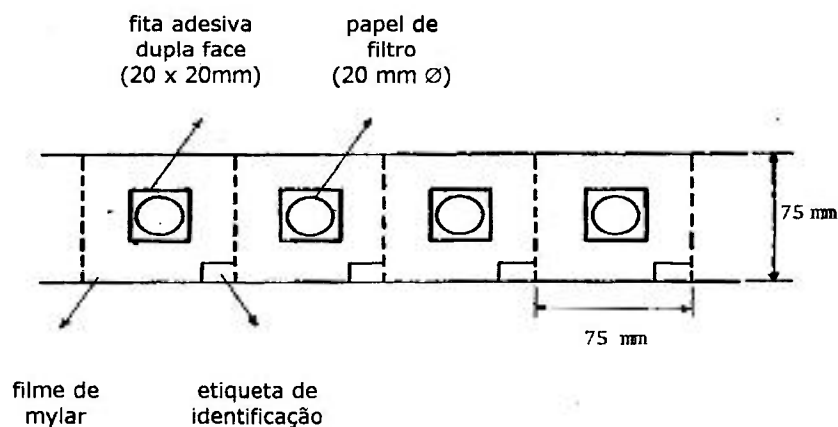


FIGURA 14 - Preparação de amostra na forma de camada fina.

Usualmente, a técnica de preparação de amostras na forma de camada fina, requer uma deposição de 50 a 200 μL de amostra para a determinação de elementos constituintes. Porém, na determinação de elementos traço a utilização desta quantidade mostra-se insuficiente para a quantificação dos mesmos. Neste trabalho, as amostras foram enriquecidas com deposições sucessivas de até 5 mL, para obter medidas de intensidade fluorescente adequadas para sua determinação.

2.5.2 – Obtenção da Curva de Sensibilidade (Método de Parâmetros Fundamentais)

O método de Parâmetros Fundamentais baseia-se na obtenção de curva de sensibilidade³⁰. A sensibilidade específica para cada elemento da Tabela Periódica é determinada pela associação da eficiência de produção das radiações características dos elementos associados aos parâmetros instrumentais de medida de um espectrômetro de fluorescência de raios X. Desta forma, deve-se definir um conjunto de condições de medida como condição de excitação, colimador, cristal analisador, detetor e PHA para obtenção da sensibilidade específica do elemento.

A curva de sensibilidade foi construída à partir de solução multielementar da J. Matthey Co. Estas soluções foram adequadamente diluídas e preparadas na forma de camada fina. As linhas de emissão características dos elementos foram medidas sob condições específicas no espectrômetro de fluorescência de raios X, para a obtenção da curva de sensibilidade experimental (FIG.15).

Neste trabalho, foi aplicado o método de Parâmetros Fundamentais da Rigaku Co.⁵⁶, utilizando o *software* instalado no espectrômetro. A sensibilidade específica e o limite de detecção, para os elementos analisados, encontram-se relacionados na TAB. 12.

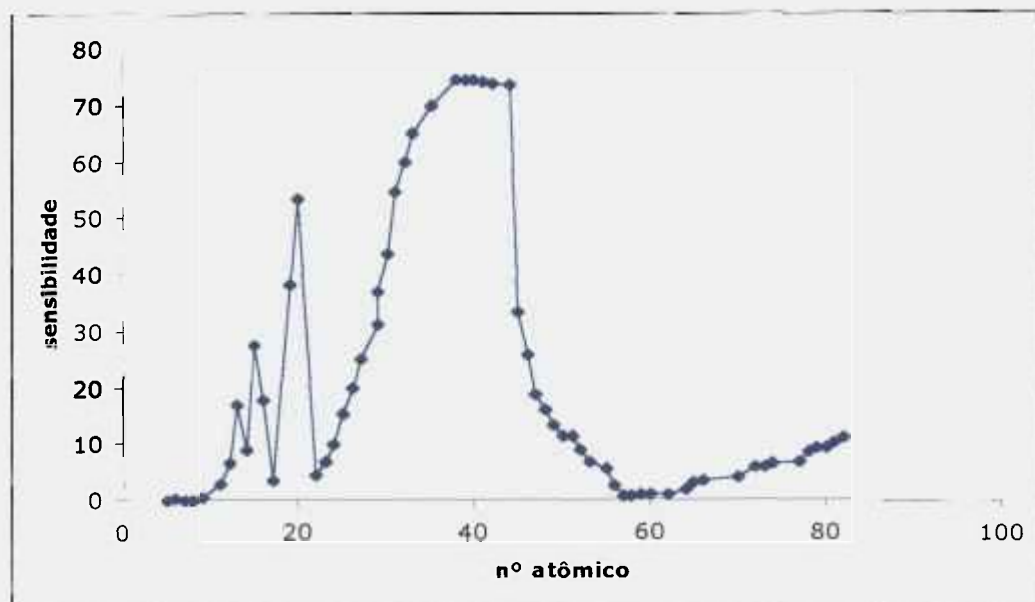


FIGURA 15 - Curva de sensibilidade

TABELA 12 - Dados de sensibilidade e limite de detecção para metais estudados

Elemento	Sensibilidade	Limite de Detecção⁸
Na	2,62	1,6
Al	16,70	0,32
P	27,44	0,12
S	17,84	0,23
Cl	3,31	2,10
K	38,17	0,07
Ca	53,52	0,10
Cr	9,68	0,02
Mn	15,16	0,15
Fe	19,86	0,11
Ni	31,23	0,06
Cu	37,00	0,05
Zn	43,76	0,04
As	65,17	0,01
Se	16,34	0,05
Cd	13,10	0,60
Hg	10,08	0,05
Pb	11,52	0,40

2.5.3 – Condições Experimentais de Medida (WD-XRFS)

Para cada elemento analisado foi estabelecida as melhores condições de medida das intensidades fluorescentes, envolvendo parâmetros como a escolha de linha de emissão, cristal analisador, detetor e tempo de contagem.

As linhas de emissão mais utilizadas são as linhas α , por estas possuírem maior intensidade fluorescente. Neste trabalho, foi selecionada a linha $K\alpha$ para a determinação dos elementos Ca, Cl, P, K, S, Cr, Na, Al, Zn, Mn, Ni, Cu e Se. Para a determinação de As foi selecionada a linha $K\beta$, pois a linha $K\alpha$ sofre interferência de $PbL\alpha$. A linha $L\alpha$ foi escolhida para determinação de Hg e Cd e a linha $L\beta_1$ na determinação de Pb.

Os cristais analisadores selecionados foram: TAP(100) para Na, PET(002) para elementos Al e P, Ge(111) para S, Cl, K, Ca e Cd e LiF(200) para os demais elementos.

O detetor proporcional (PC) foi escolhido para a medida das linhas de emissão dos elementos Na, Al, P, S, Cl, K, Ca e Cd. O detetor de cintilação (SC) foi utilizado para a medida das radiações características dos demais elementos.

As condições de medida estabelecidas para a determinação dos elementos estão apresentadas na TAB. 13.

TABELA 13 – Condições experimentais de medida no espectrômetro de fluorescência de raios X (WD-XRF)

Elemento	Linha de Emissão	Energia KeV	Cristal Analisador	Ângulo Bragg 2θ ⁽¹⁾	Detetor	Tempo de Contagem (s)
Na	Na $K\alpha$	1,070	TAP	55,12	PC	20
Al	Al $K\alpha$	1,559	PET (002)	144,61	PC	40
P	P $K\alpha$	2,142	PET (002)	89,47	PC	40
S	S $K\alpha$	2,470	Ge (111)	110,82	PC	40
Cl	Cl $K\alpha$	2,820	Ge (111)	92,87	PC	20
K	K $K\alpha$	3,310	Ge (111)	70,00	PC	40
Ca	Ca $K\alpha$	3,369	Ge (111)	61,98	PC	20
Cr	Cr $K\alpha$	5,415	LiF (200)	69,33	SC	40
Mn	Mn $K\alpha$	5,894	LiF (200)	62,95	SC	40
Fe	Fe $K\alpha$	7,111	LiF (200)	57,50	SC	40
Ni	Ni $K\alpha$	7,470	LiF (200)	48,65	SC	40
Cu	Cu $K\alpha$	8,039	LiF (200)	45,09	SC	40
Zn	Zn $K\alpha$	8,629	LiF (200)	41,80	SC	40
As	As $K\beta$	10,506	LiF (200)	34,06	SC	80
Se	Se $K\alpha$	11,177	LiF (200)	31,95	SC	100
Cd	Cd $L\alpha$	22,996	PET (002)	53,78	PC	100
Hg	Hg $L\alpha$	9,986	LiF (200)	35,89	SC	100
Pb	Pb $L\beta$	12,609	LiF (200)	28,24	SC	100

Tubo de Raio X: Rh (3,0kW)

PC: Detetor proporcional com fluxo a gás

Excitação: 50 mA e 50kV

SC: Detetor de Cintilação (NaI(Tl))

2.6 – DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

As análises dos parâmetros físico-químicos dos efluentes foram realizadas pela SABESP, baseados nos métodos do "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*"². São eles:

- DBQ;
- DQO;
- Sólidos Totais;
- Sólidos Suspensos Totais;

Nos laboratórios dos CTR/IPEN foram realizadas as análises de:

- Carbono Total (CT);
- Carbono Inorgânico (CI);
- Carbono Orgânico Total (COT);
- Compostos Orgânicos: Metilisobutilcetona (MIC), Tricloroetileno (TCE), Pentacloroetileno (PCE), Clorofórmio, Tricloroetano, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões serão apresentados considerando cada etapa de execução do trabalho, a seguir:

- Caracterização dos efluentes industriais em termos de composição química, abrangendo todos os elementos químicos da Tabela Periódica;
- Avaliação do comportamento de remoção dos elementos Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb e Hg, nas soluções simuladas puras (I e II) e com a adição de EDTA e NaCOOH;
- Avaliação do grau de remoção de Na, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb e Hg nos efluentes da ETE na forma bruta e com a adição de agentes complexantes EDTA e NaCOOH;
- Avaliação dos parâmetros físico-químicos como DBO, DQO, COT, Sólidos Totais, Sólidos Suspensos, compostos orgânicos e pH em relação a remoção de metais por feixe de elétrons.

3.1 – CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A caracterização química das 4 amostras de efluentes coletadas no ponto UNA da ETE-Suzano, mostraram diferentes níveis de concentração em metais, demonstrando que sua composição varia com a data da coleta (hora, dia da semana e mês).

Na TAB. 14 encontram-se relacionadas a composição destas amostras. Os elementos como Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe e Zn, foram encontrados em níveis de concentração que variam de g L^{-1} a mg L^{-1} . Os elementos Mn, Co, Ni, Cu e Se encontram-se presentes nas amostras em níveis de mg L^{-1} . Por exemplo, o elemento Fe apresentou uma variação de concentração de 21 g L^{-1} a 4 mg L^{-1} nas amostras estudadas. O Al variou de 11 g L^{-1} a 1 mg L^{-1} e o elemento Cr de 2 g L^{-1} a $<1 \text{ mg L}^{-1}$. A concentração de Ni variou de 5 mg L^{-1} a $<0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Para o Co verificou-se uma variação de 419 mg L^{-1} a $<0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e para o Se a concentração apresentou-se numa faixa de 50 mg L^{-1} a $<0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Os elementos Co, As, Cd, Pb e Hg encontram-se, nestes efluentes, numa concentração abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

TABELA 14 - Caracterização química de efluentes industriais

Elemento	UNA-1 Bruta g L⁻¹	UNA-2 Bruta g L⁻¹	UNA-3 Bruta mg L⁻¹	UNA-4 Bruta g L⁻¹
Ca	52	30	45	125
Cl	64	30	27	7
S	16	12	10	10
Na	16	7	<1	5
P	2	2	2	11
K	4	4	2	4
	mg L⁻¹	mg L⁻¹		
Al	149	237	<1	11
Fe	87	214	4	21
Cu	<1	<1	1	<1 mg L ⁻¹
Ni	5	<1	2	<0,1 mg L ⁻¹
Cr	37	78	1	2 g L ⁻¹
Zn	<1	1	6	2 g L ⁻¹
Se	50	<1	<1	<0,1 mg L ⁻¹
Si	<1	<1	<1	13 g L ⁻¹
Co	<0,1	<0,1	<0,1	419 mg L ⁻¹
As	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
massa total mg L⁻¹	154	87	102	253
pH	4,5	5,5	4,5	5

3.2 – REMOÇÃO DE METAIS Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb e Hg em SOLUÇÕES SIMULADAS

Após o processo de irradiação e determinação de metais, foram calculados o grau de remoção percentual desses, para as soluções puras (I e II) e soluções adicionadas de EDTA e NaCOOH (III e IV), respectivamente (TAB. 15). Na mesma tabela, encontra-se relacionados os parâmetros físicos como a formação de precipitado e alteração de cor.

As melhores taxas de remoção para Cr, Mn, Ni, Cu e Zn foram observadas na solução pura-II. Este comportamento pode ser atribuído ao pH da solução que apresentou uma variação de 2 a 4,5 para diferentes doses de irradiação, comparadas com outras soluções que apresentaram um valor de pH mais baixo. Ainda, na solução pura-II foi verificada para as doses de 200 e 500 kGy, a formação de precipitado em maior quantidade; indicando a condição favorável para a reação das espécies reativas (e^-_{aq} e $H\cdot$) com os metais. A remoção de Mn, Ni, Cu e Zn situaram-se em torno de 40% a 500 kGy de dose de irradiação; enquanto que, a remoção de Cr foi de 92,5%. Estes elementos, pertencentes ao grupo dos metais de transição, devem apresentar um comportamento semelhante quanto à sua remoção. A diferença de grau de remoção de Cr pode ser atribuída ao seu caráter anfótero.

As soluções simuladas III e IV adicionadas de EDTA e NaCOOH não apresentaram uma taxa de remoção significativa para estes elementos. Este resultado pode ser atribuído às condições desfavoráveis de meio ácido (pH $\sim 1,0$). Ainda, demonstraram que as concentrações utilizadas de EDTA ($8,5 \text{ g L}^{-1}$) e NaCOOH ($7,5 \text{ g L}^{-1}$) não são suficientes para induzir a remoção destes metais.

TABELA 15 - Taxa de remoção de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb e Hg em soluções simuladas

	Solução I			Solução II			Solução III			Solução IV		
	Pura			Pura			EDTA			NaCOOH		
	Doses de Irradiação (kGy)											
%	100	200	500	100	200	500	100	200	500	100	200	500
Cr	0	4,8	52,7	26,05	84,7	92,5	11,8	3,6	18,8	4,2	0	0
Mn	0	5,9	11,2	16,04	32,8	40,9	10,0	2,5	8,0	2,5	0	0
Ni	0	4,6	8,4	18,04	28,7	38,5	10,8	1,8	19,9	1,5	0	0
Cu	8,1	9,6	0	14,3	24,3	42,8	0	0	0	0	0	0
Zn	0	0	2,7	7,4	23,7	38,8	0,9	0	0	10,9	1,9	20
As	0	5,8	4,6	56,2	0	0	8,3	0	22,2	53,6	43,2	92,5
Se	14,3	7,1	7,1	29,1	61,5	96,5	9,8	2,4	20,6	0	6,3	10
Cd	99,8	99,8	99,8	33,3	99	66,6	96	96	96	15,8	10,5	31,4
Pb	0	21,,4	28,6	14,3	14,3	28,6	9	0	14,9	10,7	3,5	1,4
Hg	0	0	4,1	7,5	96,7	96,7	40	76	47	99	99	99
pH	2	2,5	4	3,5	4,5	4,5	1	1	1	1	1	1
ppt			***		***	***						
Alteração de cor	***	***		***					***			

A seguir são discutidos individualmente os resultados de remoção para os elementos As, Se, Cd, Pb e Hg.

3.2.1 - Arsênio

Nas soluções puras, a maior remoção de As foi verificada na solução II, apresentando uma remoção de 56,2% com dose de 100 kGy. A remoção de As na solução simulada I não apresentou uma remoção significativa que pode ser atribuída ao meio ácido não favorável (pH ~2,0).

A solução III adicionada de EDTA, não apresentou uma remoção significativa para este elemento como mostra a FIG. 16. Na solução IV adicionada de NaCOOH, verificou-se uma remoção de 53,6% a 100 kGy de dose, ocorrendo uma diminuição a 200 kGy (43,2%). Esta variação pode ser atribuída a uma recombinação do As, retornando-o à solução. Porém, a aplicação de uma dose de 500 kGy, promoveu uma remoção de 92,5%. Isto indica a formação dos radicais COO^- em maior quantidade, que possibilita a inibição do ataque dos radicais oxidantes (OH^- e HO_2) no processo de reoxidação. Pode-se concluir que a adição de NaCOOH a $7,5 \text{ g L}^{-1}$ é suficiente para uma boa remoção de arsênio, mesmo em meio não favorável de pH (~ 1).

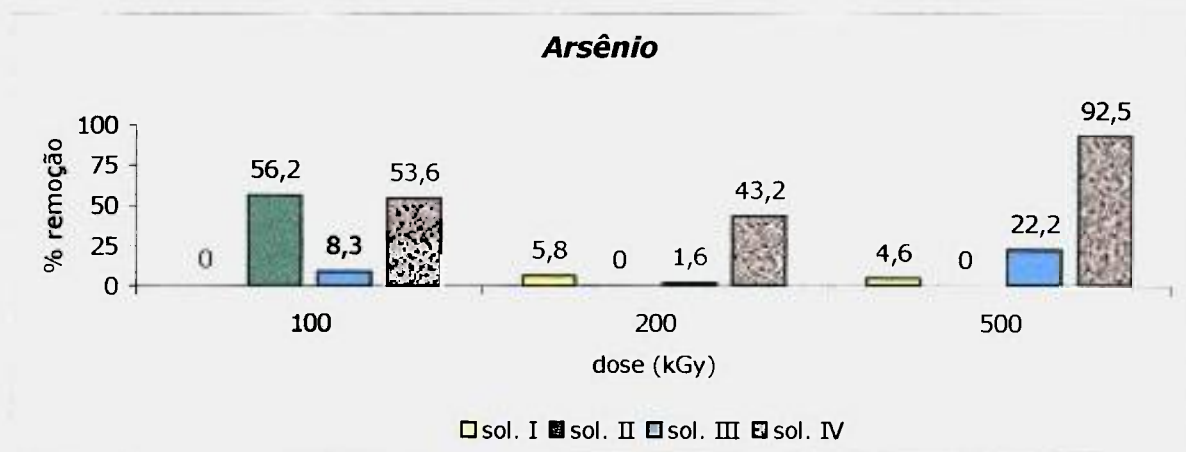


FIGURA 16 - Taxa de remoção para arsênio após irradiação com diferentes doses

3.2.2 - Selênio

A remoção de Se apresentou melhores resultados na solução pura II, mostrando uma progressiva taxa de remoção de 29,1% 61,5% e 96,5% nas doses de irradiação aplicadas, como mostra a FIG. 17. Esta progressiva remoção pode ser atribuída ao aumento do valor do pH de 2,0, 3,5 e 4,5 e ao aumento, também, progressivo das doses de irradiação de 100, 200 e 500 kGy, que implica na maior produção das espécies reativas.

Nas soluções III e IV, a taxa de remoção foi pouco significativa, apresentando uma remoção de 20,6% com EDTA e 10% com NaCOOH ambas com 500 kGy de dose. Durante a irradiação, o pH da solução manteve-se ao redor de 1,0. Este resultado pode ser atribuído à condição do meio extremamente ácido, aonde as espécies reativas produzidas são consumidas na degradação do ácido. No meio ácido forte o complexo metal-EDTA formado é instável, não permitindo a precipitação do metal. A utilização de NaCOOH (7,5 g L⁻¹) também demonstra que é insuficiente para conduzir o selênio à precipitação. Pode-se concluir que as reações de recombinação foram predominantes.

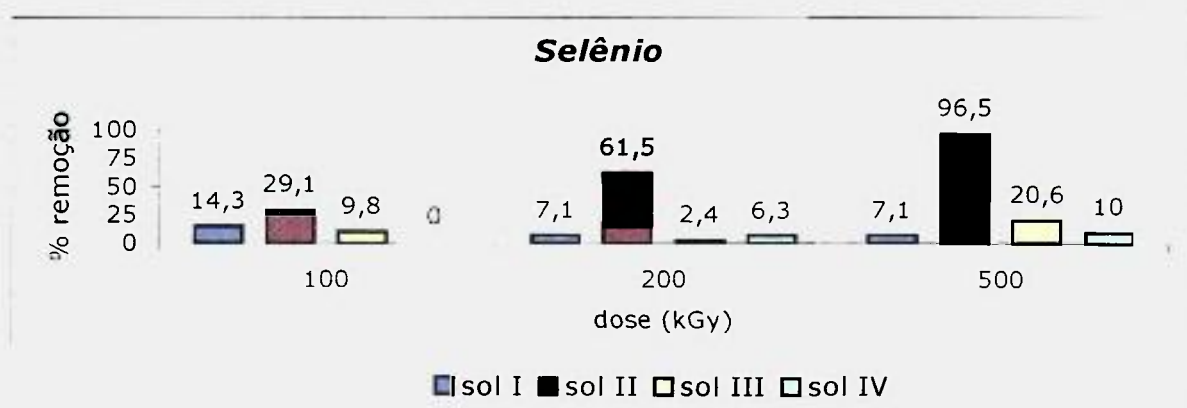
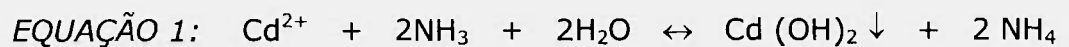


FIGURA 17 – Taxa de remoção de selênio após irradiação com diferentes doses

3.2.3 – Cádmi

A solução pura-I apresentou uma remoção progressiva de Cd de 21%, 27% e 44% nas doses de 100, 200 e 500 kGy de irradiação. A solução pura-II apresentou uma melhor remoção de 53% a 100 kGy. Verificou-se que a remoção de Cd é atribuída à precipitação do elemento na forma de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, que inicia em $\text{pH} \sim 4$ em meio nítrico, conforme a EQ.1⁵³:



As soluções III e IV adicionadas de EDTA e NaCOOH , respectivamente, apresentaram uma remoção pouco significativa de Cd (FIG.18). Esta baixa remoção deve-se à acidez da solução e a presença de O_2 ; este reage com as espécies reativas formando radicais peróxido que levam os íons metálicos à reoxidação. PIKAEV (1998)⁴⁹ mostrou a eficiência na remoção de Cd em solução, na ausência de oxigênio e adicionada de EDTA. Pode-se concluir que, a eficiência na remoção de Cd está vinculada à ausência de oxigênio do ar e condições apropriadas de pH. A remoção de Cd na solução adicionada de NaCOOH ($7,5 \text{ g L}^{-1}$) não apresentou resultados significativos; nesta a produção dos íons COO^- não foi suficiente para a remoção do metal, ainda indicando que estes íons são consumidos pela acidez da solução.

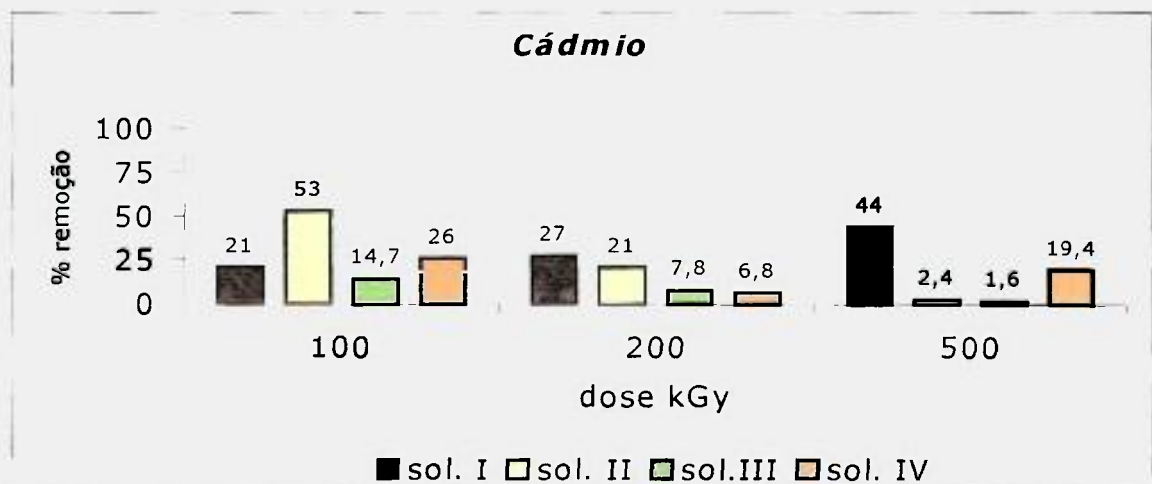
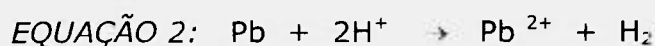


FIGURA 18 – Taxa de remoção para cádmio após a irradiação com diferentes doses

3.2.4 – Chumbo

As soluções I e II puras apresentaram uma baixa remoção de Pb de 28,6%, com dose de 500 kGy para ambas soluções. As soluções adicionadas de EDTA e NaCOOH (III e IV) não apresentaram uma remoção significativa (FIG. 19).

Um dos fatores limitantes para a remoção de Pb pode ser atribuído a acidez das soluções. A presença de íons H^+ reoxida o Pb, mantendo-o em solução como indica a EQ. 2:⁹



Outro fator que pode explicar essa baixa taxa de remoção é a presença de oxigênio. PIKAEV (1998)⁴⁹ e colaboradores demonstraram que a remoção de Pb em meio oxidante, segue um mecanismo onde as espécies reativas (e_{aq}^- e $H\cdot$) reagem com o oxigênio formando radicais peróxidos. Estes radicais reagem com os íons metálicos levando-os à reoxidação.

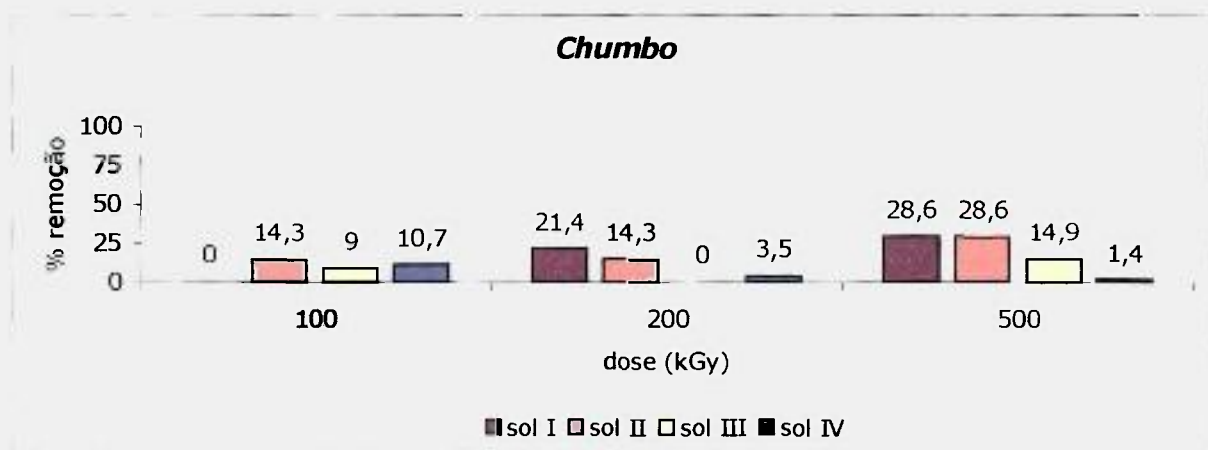
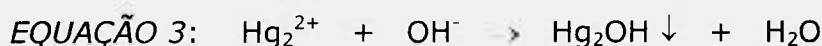


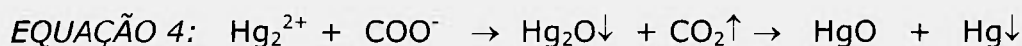
FIGURA 19 – Taxa de remoção para chumbo após irradiação com diferentes doses

3.2.5 - Mercúrio

A solução pura-I não apresentou uma remoção de Hg para todas as dose de irradiação aplicadas. Este comportamento pode ser atribuído ao pH da solução, aonde a precipitação de Hg é favorecida à partir de pH $\sim 4,5$. A solução pura-II apresentou uma remoção de 96,7% com doses de 200 e 500 kGy (FIG. 20). A irradiação à partir de 200 kGy produz maior quantidade de espécies reativas que consomem o H^+ , favorecendo a precipitação de Hg na forma de hidróxido conforme a EQ. 3⁵³:



A solução III adicionada de EDTA apresentou uma melhor remoção de 76% a 200 kGy. A solução IV adicionada de NaCOOH apresentou uma remoção de Hg de 99% a 100 kGy, mantendo a mesma eficiência nas demais doses. As espécies reativas formadas com feixe de elétrons conduzem à produção dos radicais COO^- , que reagem com íons de Hg^{2+} , levando-os à precipitação na forma de óxido, conforme a EQ. 4⁸:



Os resultados demonstram que a utilização de NaCOOH é eficiente na remoção de Hg em solução aquosa.

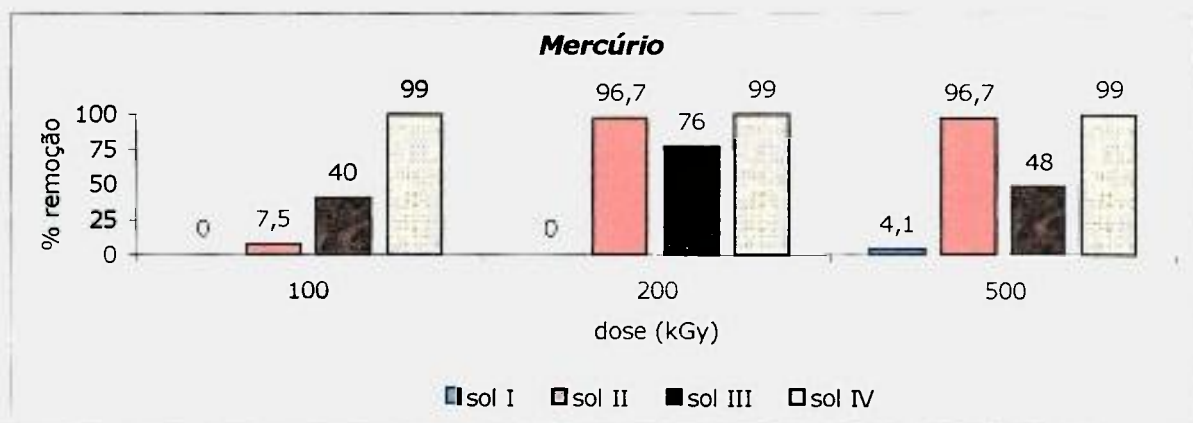


FIGURA 20 – Taxa de remoção para mercúrio após irradiação com diferentes doses

3.3 – REMOÇÃO DE METAIS Na, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg e Pb em EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os efluentes industriais apresentam uma composição complexa. A atividade das indústrias que atuam na região, os diferentes produtos utilizados em seus processos e a forma de descarte de seus efluentes, se contínuo ou em batelada, promovem uma variabilidade tanto na composição como na concentração. Além disso, outros fatores influenciam na sua composição como estações de chuva, que podem deixar os poluentes mais diluídos, ou até mesmo como ocorreu recentemente, o racionamento de energia elétrica, que conduziu a muitos setores da indústria a diminuir sua produção interrompendo suas atividades.

A amostragem destes efluentes foi realizada no período de outubro a dezembro de 2001, com intervalo quinzenal entre as coletas. O aspecto visual das amostras apresentou uma coloração escura, forte odor, presença de folhas, galhos, plásticos e grande quantidade de matéria suspensa no ponto UNA. Na Grade Média (GM), apresentou a mesma coloração, odor e pouca matéria suspensa. No Efluente Final (EF), verificou-se uma melhora importante no aspecto visual do efluente; ausência de odor, matéria suspensa e praticamente incolor.

3.3.1 – Remoção de Metais Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e As no Efluente UNA (Amostra UNA-4)

O comportamento de remoção dos elementos presentes nos efluentes foi verificado na amostra UNA-4, por esta apresentar um maior conteúdo de metais. As doses de irradiação selecionadas foram de 20, 100 e 200 kGy. A TAB. 16 apresenta os resultados da taxa de remoção para as diferentes doses aplicadas.

A amostra apresentou um pH adequado ($\sim 5,0$) para os estudos de remoção, não sendo necessário introduzir qualquer mudança em seu valor. Também, não foi adicionado complexantes, devido ao grande conteúdo de metais presentes na amostra.

A aplicação de 20 kGy de dose promoveu uma elevada taxa de remoção para Fe e Zn (99,9%) e mantendo este valor nas doses de 100 e 200 kGy.

Os elementos Al, Si, Cr, Co e P apresentaram uma remoção progressiva às diferentes doses. Verificou-se uma remoção de 72,7%, 97,8% e 97,6% para Al nas doses de 20, 100 e 200 kGy, respectivamente. O Si apresentou uma remoção de 51,5%, 97,6% e 98,7% para as mesmas dose de irradiação. O Cr apresentou uma taxa de remoção de 97,3% a 99,6% para as doses de 20 a 200 kGy. A taxa de remoção verificada para o elemento Co com doses de 20 e 100 kGy foi de 96,6% e 99,7% com 200 kGy. O P apresentou uma remoção de 72,7% a 20 kGy e permanecendo constante de 81,8% nas demais doses aplicadas.

O Ca apresentou uma remoção de 82,4% a 20 kGy, enquanto que para doses mais elevadas uma remoção de cerca de 44,8%; este comportamento indica a recombinação deste elemento.

Os elementos S e Na apresentaram uma taxa de remoção de 80% e 40%, respectivamente com doses de 20 kGy. Para estes elementos mais o Cl, foi verificado um aumento de sua concentração para doses de irradiações mais elevadas. A remoção de K não foi verificada em nenhuma das doses aplicadas.

TABELA 16 – Resultado da análise química da amostra UNA-4 com diferentes doses de irradiação e suas respectivas taxas de remoção.

Elemento	Doses de Irradiação				Taxa de Remoção		
	0	20	100	200	20 kGy	100 kGy	200kGy
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	%	%
Ca	125	22	69 g L ⁻¹	69 g L ⁻¹	82,4	44,8	44,8
Fe	21	162	< 1 mg L ⁻¹	< 1 mg L ⁻¹	99,9	99,9	99,9
Si	13	8	310 mg L ⁻¹	163 mg L ⁻¹	51,5	97,6	98,7
Al	11	3	237 mg L ⁻¹	260 mg L ⁻¹	72,7	97,8	97,6
Zn	2	< 1 mg L ⁻¹	< 1 mg L ⁻¹	< 1 mg L ⁻¹	99,9	99,9	99,9
K	4	4 g L ⁻¹	4 g L ⁻¹	4 g L ⁻¹	nd	nd	nd
Cr	2	54 mg L ⁻¹	9	8 mg L ⁻¹	97,3	99,5	99,6
S	10	2 g L ⁻¹	22	25 g L ⁻¹	80	nd	nd
P	11	3 g L ⁻¹	2	2 g L ⁻¹	72,7	81,8%	81,8%
Cl	7	20 g L ⁻¹	113	119 g L ⁻¹	nd	nd	nd
Na	5	3 g L ⁻¹	21	31 g L ⁻¹	40	nd	nd
Co	419	16	14	< 1	96,2	96,6	99,7
Cu	< 1	< 1	< 1	< 1	nd	nd	nd
Ni	< 1	< 1	< 1	< 1	nd	nd	nd
Mn	< 1	< 1	< 1	< 1	nd	nd	nd
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	nd	nd	nd
Massa Total	253						
g L ⁻¹							
pH	5	5,5	6,5	6,5			

nd - não determinado

3.3.2 – Remoção de Metais em Efluentes nos Pontos UNA, GM e EF

3.3.2.1 – Caracterização dos Efluentes

3.3.2.1.1 - pH

Os estudos realizados com soluções simuladas indicaram a importância do conhecimento da acidez dos efluentes para a avaliação da remoção de metais. Desta forma, foram determinados os valores de pH para as 6 coletas nos 3 pontos da ETE. No ponto UNA, o pH médio dos efluentes foi de $6,9 \pm 0,2$, no ponto Grade Média apresentou um pH médio de $6,9 \pm 0,3$ e no Efluente Final de $6,7 \pm 0,4$.

Foram determinados os valores de pH nas amostras adicionadas de EDTA e NaCOOH. Verificou-se que a adição de EDTA levou a uma diminuição do pH inicial, enquanto que o NaCOOH ocasionou um aumento em seu valor. Na FIG. 21 estão relacionados os valores de pH dos efluentes coletados nos diferentes pontos da ETE e os respectivos valores de pH após a adição de EDTA e NaCOOH em cada amostra, antes da irradiação.

As medidas de pH, após a irradiação, indicaram um aumento no seu valor (FIG. 22). Este comportamento indica a formação das espécies reativas durante a irradiação que promovem o consumo de íons H^+ , tornando as soluções menos ácidas.

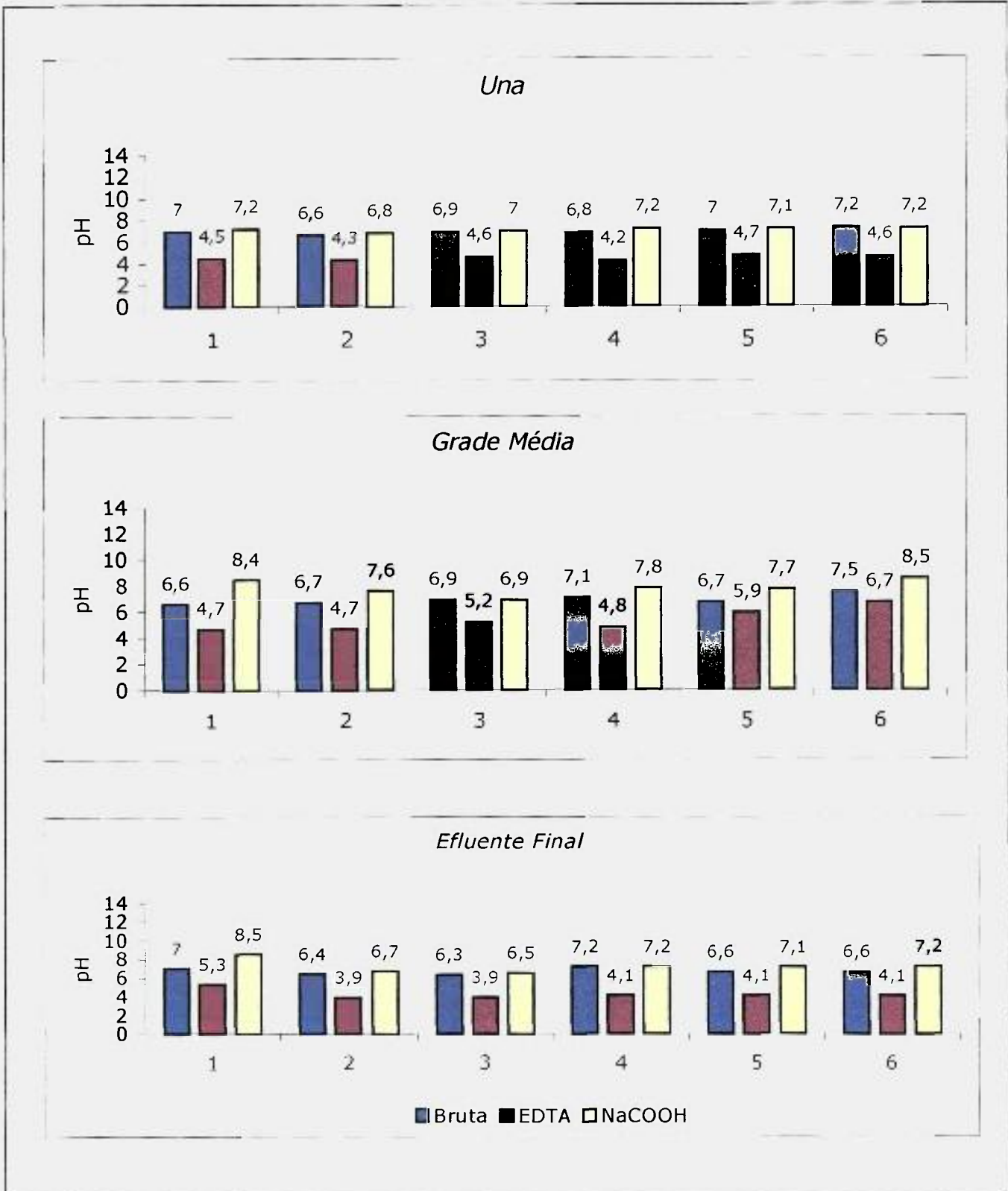


FIGURA 21 - Variação do pH no efluente bruto e com as adições de EDTA e NaCOOH (para diferentes coletas)

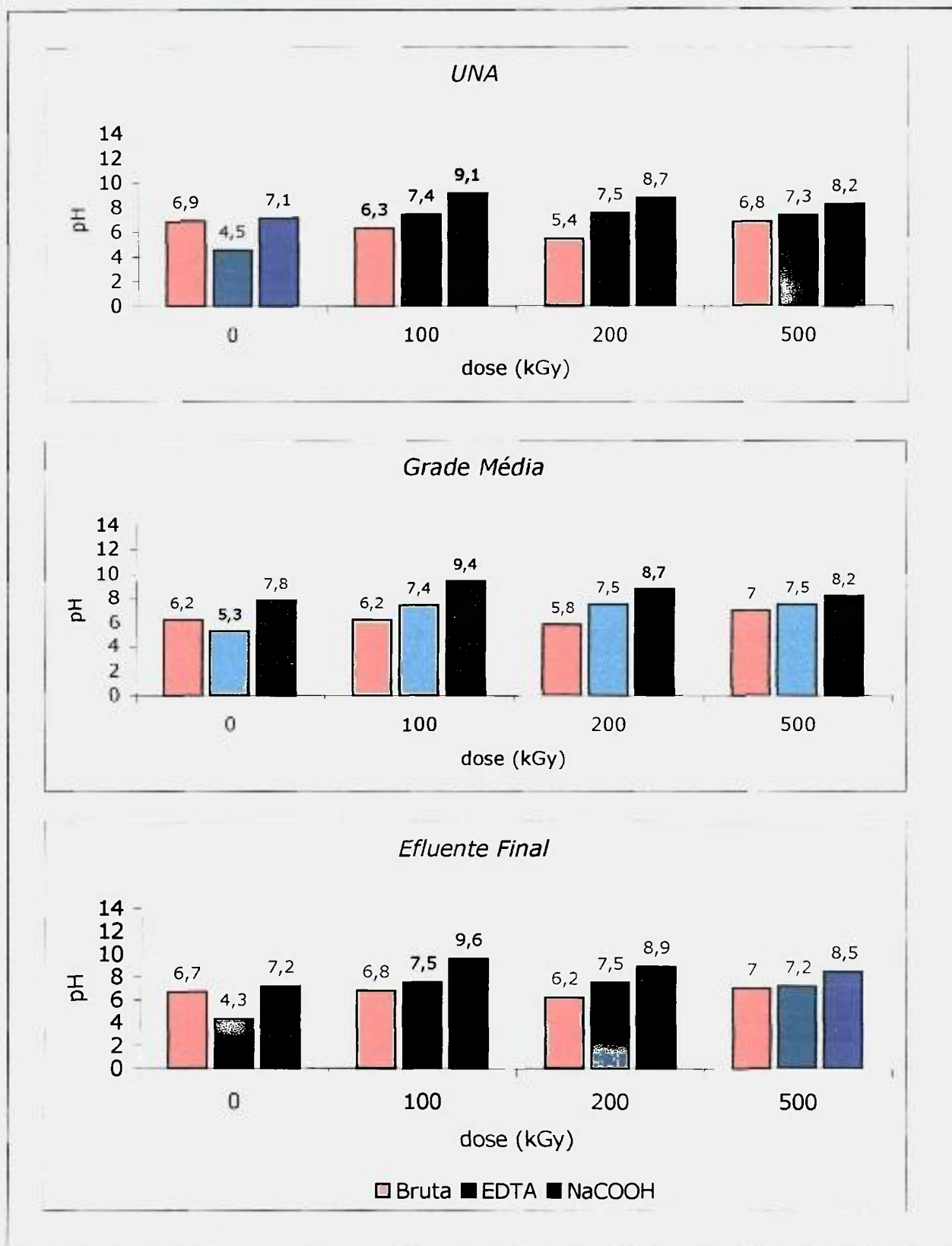


FIGURA 22 - Variação média do pH nas amostras de efluentes (bruta e modificadas) após o processo de irradiação.

3.3.2.1.2 – Composição Química

A análise quantitativa de todas as amostras brutas (6 UNA, 6 GM e 6 EF), foram realizadas aplicando-se o método de Parâmetros Fundamentais.

3.3.2.1.2.1 - Efluente – UNA

No ponto UNA, o conteúdo Na, K, Ca, apresentaram uma variação de concentração de 11 a 189 mg L⁻¹, 5 a 35,5 mg L⁻¹ e 13 a 157 mg L⁻¹, respectivamente. Os elementos como P, S e Cl não foram determinados nestas amostras. A legislação não determina o limite máximo de descarte para os metais Na, K, Ca, P, S, e Cl em corpos d'água.

Os elementos como Mn, Cu e Zn apresentaram uma concentração de 0,1 a 19 mg L⁻¹, 0,31 a 0,47 mg L⁻¹ e 0,08 a 3,8 mg L⁻¹, respectivamente. Estes metais apresentam-se num nível de concentração inferior ao limite de descarte no ponto de entrada de efluentes na ETE. O conteúdo de Al, Fe e Co mostraram-se inferior a 1 mg L⁻¹. Os elementos Cr, Ni e As apresentaram uma concentração <0,1 mg L⁻¹, e o Se < 0,01 mg L⁻¹.

Comparando-se estes resultados com os da amostra UNA-4, comprova-se, novamente a grande variabilidade de concentração dos elementos nos efluentes. Por exemplo, na amostra UNA-4, os elementos Al e Fe, apresentaram uma concentração de 15 g L⁻¹ e 21 g L⁻¹, respectivamente e Cr e Zn uma concentração de 2 g L⁻¹.

As concentrações de Cd e Pb não foram determinadas pela técnica de fluorescência de raios X, por esta não apresentar uma quantificação eficiente para os elementos no nível de ultra-traço. A quantificação de Cd e Pb foi realizada por ICP-OES Spectro-Spectroflame/MIZOE. A concentração destes elementos variou de 0,03 a 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,7 a 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Segundo o Artigo 21 da Resolução CONAMA 20/86, a concentração máxima para despejo desses metais em efluentes é de 0,2 mg L^{-1} para Cd e de 0,5 mg L^{-1} para Pb.

A concentração de Hg nas amostras da UNA apresentaram uma variação de 0,15 a 0,29 mg L^{-1} (TAB. 17 e FIG. 23).

TABELA 17 – Concentração de metais presentes nos efluentes coletados na ETE-Suzano no ponto UNA.

Elem	ETE-1 mg L^{-1}	ETE-2 mg L^{-1}	ETE-3 mg L^{-1}	ETE-4 mg L^{-1}	ETE-5 mg L^{-1}	ETE-6 mg L^{-1}
Na	79,3 ± 0,9	87 ± 3	59 ± 5	75 ± 12	11 ± 2	189 ± 10
Al	<1	<1	<1	<1	<1	<1
K	35,5 ± 0,3	5,4 ± 0,2	10,3 ± 0,2	14,5 ± 0,5	6,6 ± 0,2	31,4 ± 0,1
Ca	157,0 ± 0,4	27 ± 2	37,8 ± 0,5	117 ± 2	13,1 ± 0,4	157,0 ± 0,6
Cr	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mn	19,2 ± 0,3	1,0 ± 0,1	0,10 ± 0,09	0,09 ± 0,03	<0,1	17,5 ± 0,1
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Co	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	0,36 ± 0,03	0,40 ± 0,06	0,47 ± 0,04	0,38 ± 0,09	0,34 ± 0,09	0,31 ± 0,05
Zn	3,8 ± 0,1	0,58 ± 0,07	0,40 ± 0,06	0,08 ± 0,03	0,11 ± 0,05	0,22 ± 0,01
As	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	<0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$
Hg	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,03	0,26 ± 0,13	0,25 ± 0,06	0,29 ± 0,12	0,22 ± 0,16
Pb	<0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	<0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$

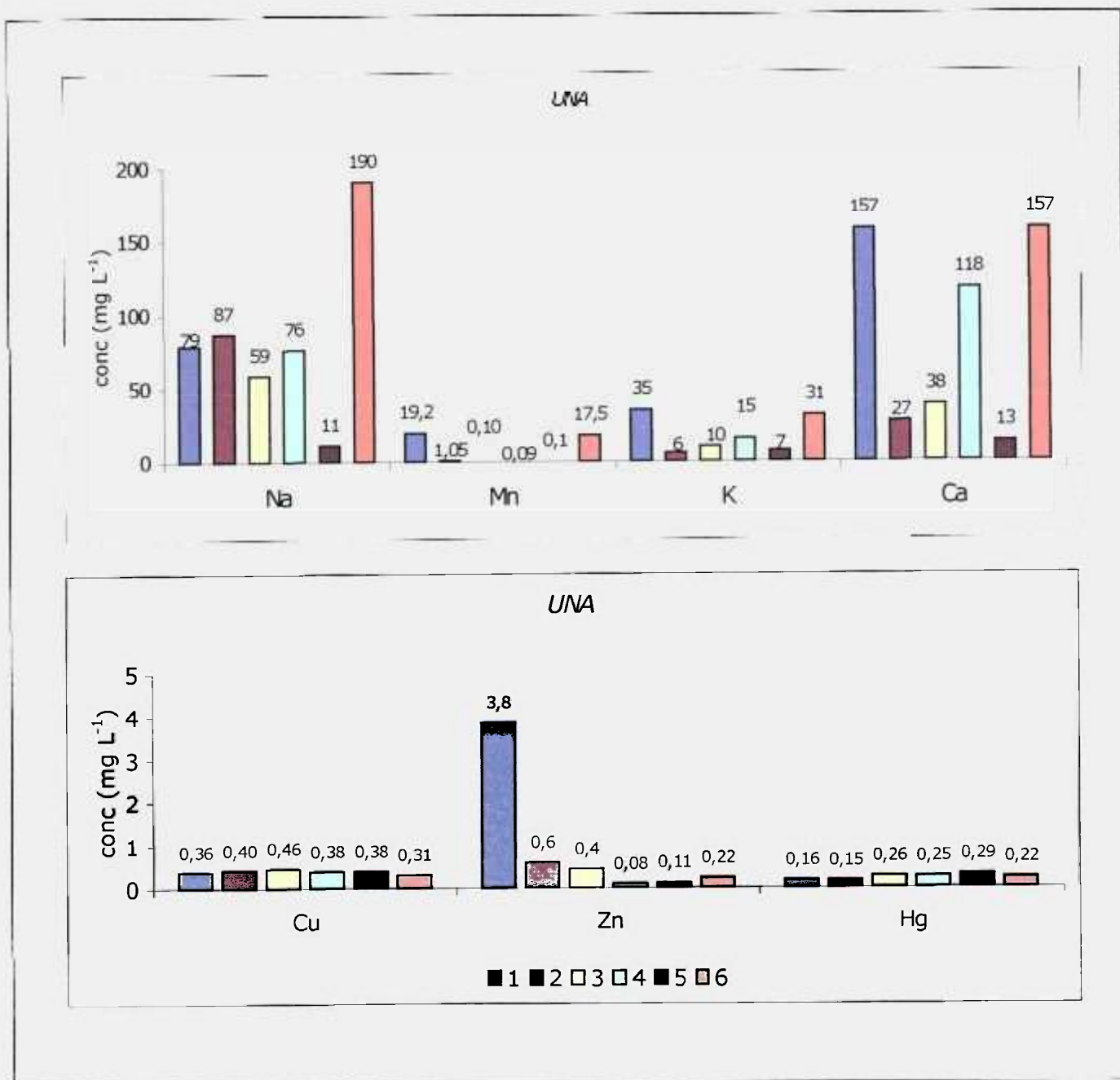


FIGURA 23 - Variação da concentração de metais nas diferentes coletas no ponto UNA

3.3.2.1.2.2 - Grade Média

Nas amostras de efluentes coletados no ponto GM, os elementos Na, K, Ca, Mn, apresentaram concentrações inferiores a 202 mg L⁻¹, 62 mg L⁻¹, 151 mg L⁻¹ e 3,0 mg L⁻¹, respectivamente; e os elementos Cu e Zn concentrações inferiores a 0,4 mg L⁻¹ e 3,1 mg L⁻¹ nesta ordem.

Os elementos Al, Fe e Co apresentaram o mesmo nível de concentração que as amostras no ponto UNA (<1 mg L⁻¹). Os elementos Cr, Ni e As apresentaram uma concentração <0,1 mg L⁻¹, e Se <0,01 mg L⁻¹, apresentando, também, os mesmos valores do ponto UNA.

As concentrações de Cd e Pb determinadas no ponto GM, foram <0,1 µg L⁻¹ e < 0,8 µg L⁻¹, respectivamente. Estas concentrações encontram-se num nível inferior ao limite de lançamento em corpos d' água, conforme a legislação vigente.

A concentração de Hg no ponto GM apresentou uma variação de 0,11 a 0,22 mg L⁻¹ (TAB.18 e FIG. 24).

TABELA 18 – Concentração de metais presentes nos efluentes coletados na ETE-Suzano no ponto Grade Média.

Elem	ETE-1 mg L⁻¹	ETE-2 mg L⁻¹	ETE-3 mg L⁻¹	ETE-4 mg L⁻¹	ETE-5 mg L⁻¹	ETE-6 mg L⁻¹
Na	19 ± 1	29,0 ± 0,5	17,3 ± 0,2	57,8 ± 0,2	18,0 ± 0,4	202 ± 5
Al	<1	<1	<1	<1	<1	<1
K	17,6 ± 0,1	7,2 ± 0,4	1,6 ± 0,3	20,5 ± 0,7	17,9 ± 0,6	62 ± 4
Ca	7,0 ± 06	12,3 ± 0,1	5,3 ± 0,3	75,2 ± 0,4	13,4 ± 0,8	151 ± 4
Cr	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mn	3,0 ± 0,1	< 0,1	0,4 ± 0,01	< 0,1	< 0,1	0,15 ± 0,03
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Co	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	0,39 ± 0,07	0,33 ± 0,01	0,35 ± 0,04	0,36 ± 0,2	0,38 ± 0,05	0,36 ± 0,03
Zn	3,1 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,18 ± 0,04	0,34 ± 0,05	0,12 ± 0,03	0,49 ± 0,04
As	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	<0,1 µg L ⁻¹	<0,09 µg L ⁻¹	<0,06 µg L ⁻¹	<0,05 µg L ⁻¹	<0,08 µg L ⁻¹	<0,1 µg L ⁻¹
Hg	0,19 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,21 ± 0,04	0,11 ± 0,03	0,22 ± 0,04
Pb	<0,8 µg L ⁻¹	<0,7 µg L ⁻¹	<0,5 µg L ⁻¹	<0,3 µg L ⁻¹	<0,8 µg L ⁻¹	<0,6 µg L ⁻¹

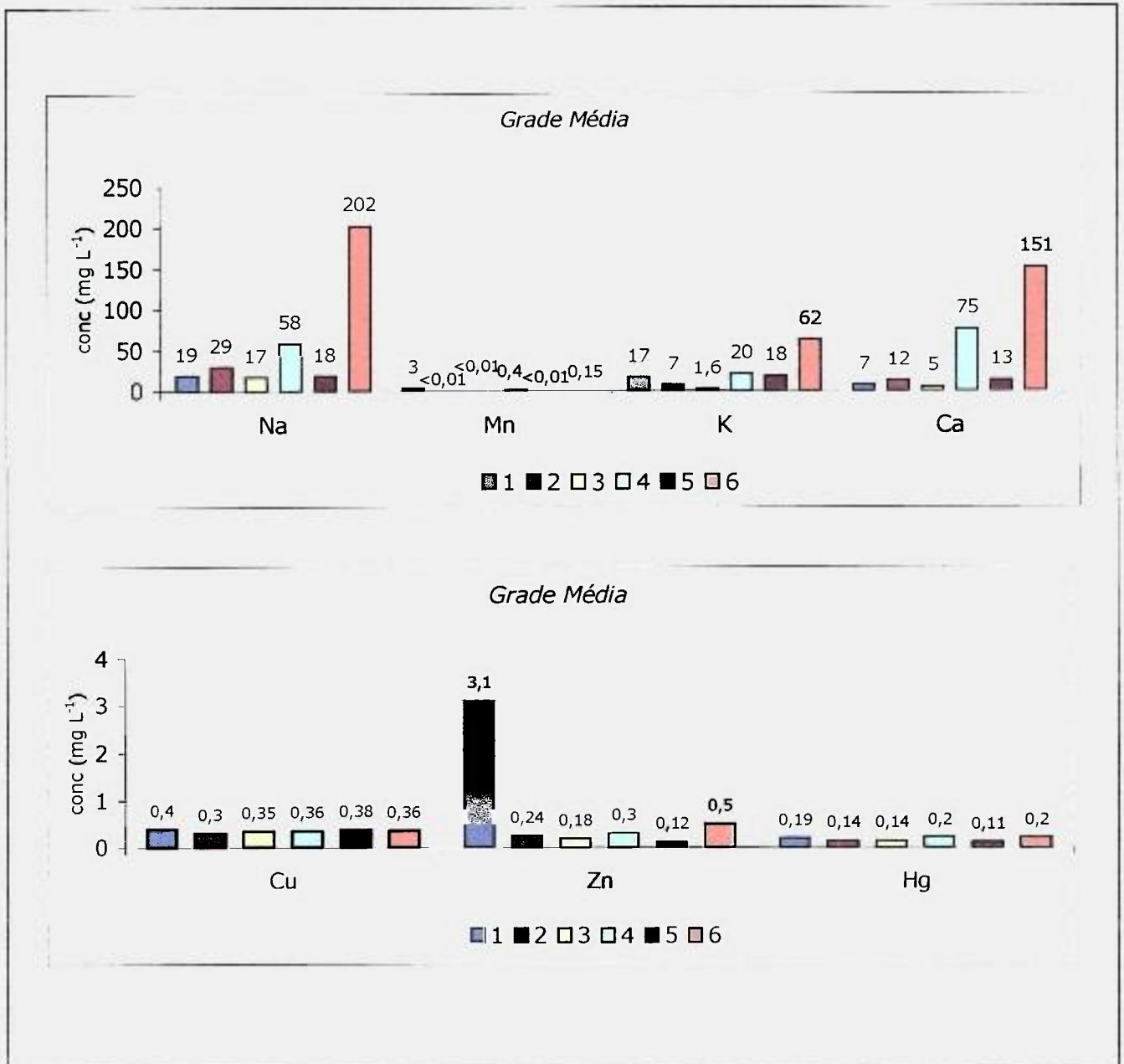


FIGURA 24 - Variação da concentração de metais nas diferentes coletas no ponto Grade Média

3.3.2.1.2.3 - Efluente Final

A determinação dos elementos Na, K, Ca, Mn, Cu e Zn apresentaram concentrações inferiores 110 mg L⁻¹, 31 mg L⁻¹, 1,2 mg L⁻¹, 0,8 mg L⁻¹ e 0,42 mg L⁻¹, respectivamente.

Os elementos Al, Fe, Co, Cr, Ni, As e Se apresentaram as mesmas concentrações dos pontos UNA e GM.

As concentrações de Cd e Pb apresentaram concentrações inferiores ao limite estabelecido para despejo em corpos d'água <0,09 µg L⁻¹ e <0,6 µg L⁻¹, respectivamente.

A concentração de Hg apresentou uma variação de 0,02 a 0,29 mg L⁻¹. Estas concentrações estão num nível acima do limite de descarte. A legislação determina um despejo de Hg de 0,01 mg L⁻¹ (TAB.19 e FIG. 25).

TABELA 19 – Concentração de metais presentes nos efluentes coletados na ETE-Suzano no ponto Efluente Final

Elem	ETE-1 mg L⁻¹	ETE-2 mg L⁻¹	ETE-3 mg L⁻¹	ETE-4 mg L⁻¹	ETE-5 mg L⁻¹	ETE-6 mg L⁻¹
Na	79 ± 4	86,7 ± 4,1	39,1 ± 0,2	110 ± 9	16,1 ± 0,8	75,4 ± 0,3
Al	<1	<1	<1	<1	<1	<1
K	31,6 ± 0,3	19,1 ± 0,2	16,7 ± 0,3	22,4 ± 0,4	10,7 ± 0,5	25,3 ± 0,2
Ca	24,5 ± 0,6	68,6 ± 0,2	34,7 ± 0,6	68,0 ± 0,1	27,3 ± 0,2	44,6 ± 0,5
Cr	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mn	1,2 ± 0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,45 ± 0,3
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Co	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	0,88 ± 0,03	0,36 ± 0,06	0,36 ± 0,02	0,36 ± 0,09	0,24 ± 0,02	0,37 ± 0,02
Zn	0,22 ± 0,06	0,21 ± 0,06	0,42 ± 0,06	0,42 ± 0,07	0,05 ± 0,02	0,24 ± 0,01
As	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	<0,06 µg L ⁻¹	<0,01 µg L ⁻¹	<0,05 µg L ⁻¹	<0,09 µg L ⁻¹	<0,1 µg L ⁻¹	<0,09 µg L ⁻¹
Hg	0,24 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,24 ± 0,03	0,02 ± 0,06	0,04 ± 0,01	0,29 ± 0,01
Pb	<0,3 µg L ⁻¹	<0,2 µg L ⁻¹	<0,5 µg L ⁻¹	<0,1 µg L ⁻¹	<0,3 µg L ⁻¹	<0,1 µg L ⁻¹

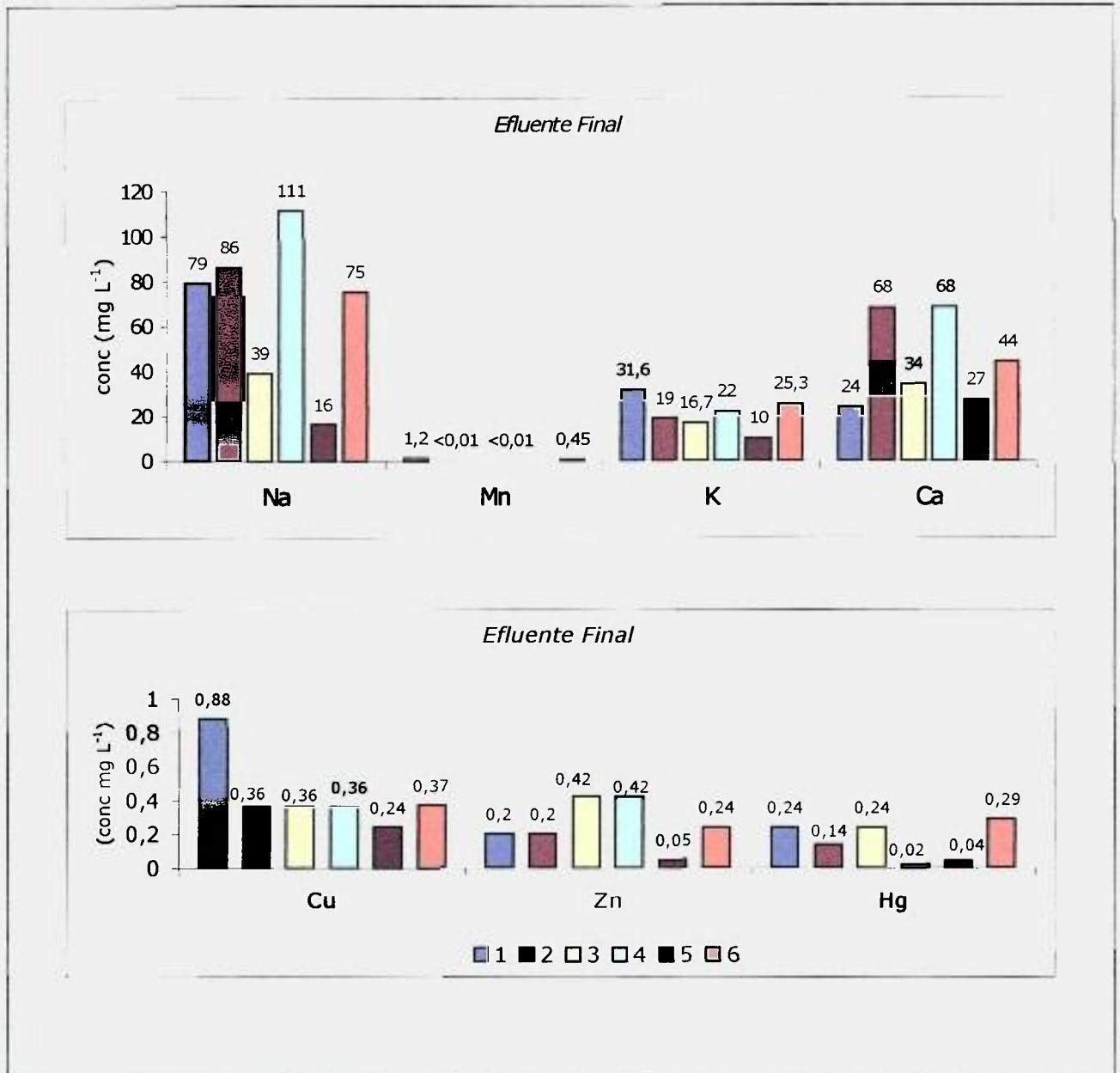


FIGURA 25 - Variação da concentração de metais nas diferentes coletas no ponto Efluente Final

A avaliação do conteúdo de metais nas 3 grades de coleta demonstraram que os elementos Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd e Pb encontram-se todos abaixo do limite máximo de concentração para descarte estabelecido pela Resolução CONAMA 020/86.

Na TAB. 20 encontram-se relacionadas as concentrações máximas dos elementos encontrados nas 6 amostras da grade do Efluente Final relacionados com os valores correspondentes à legislação vigente.

TABELA 20 - Concentração máxima de metais determinada nos efluentes e valores máximos permitidos para seu lançamento em corpos d'água segundo o Artigo 21 Resolução CONAMA - 020/86.

Elemento	Artigo 21	
	ETE - EF mg L ⁻¹	CONAMA 20/86 mg L ⁻¹
Na	110 ± 9	-
Al	<1	-
K	31,6 ± 0,3	-
Ca	68,6 ± 0,2	-
Cr total	<0,1	-
Mn	1,2 ± 0,1	1,0
Fe	<1	15,0
Co	<1	-
Ni	<0,1	2,0
Cu	0,88 ± 0,03	1,0
Zn	0,24 ± 0,01	5,0
As	< 0,1	0,5
Se	<0,01	0,05
Cd	0,2 µg L ⁻¹ *	0,2
Pb	0,9 µg L ⁻¹ *	0,5
Hg	0,29 ± 0,01	0,01

- os espaços em branco indicam não haver referência de valores

* valor referente à amostra ETE-UNA

3.3.2.2 – Remoção de Hg no Efluente ETE-6 (UNA, GM e EF)

As taxas de remoção para Hg foram determinadas nas amostras brutas, adicionadas de EDTA e NaCOOH no efluente ETE-6 .

Foram determinadas a remoção de metais no efluente bruto, com adição de EDTA em três concentrações distintas (0,2%, 1% e 2%) e com adição de NaCOOH também com três concentrações diferentes (0,3%, 1,5% e 3%), como indicado na FIG. 26.

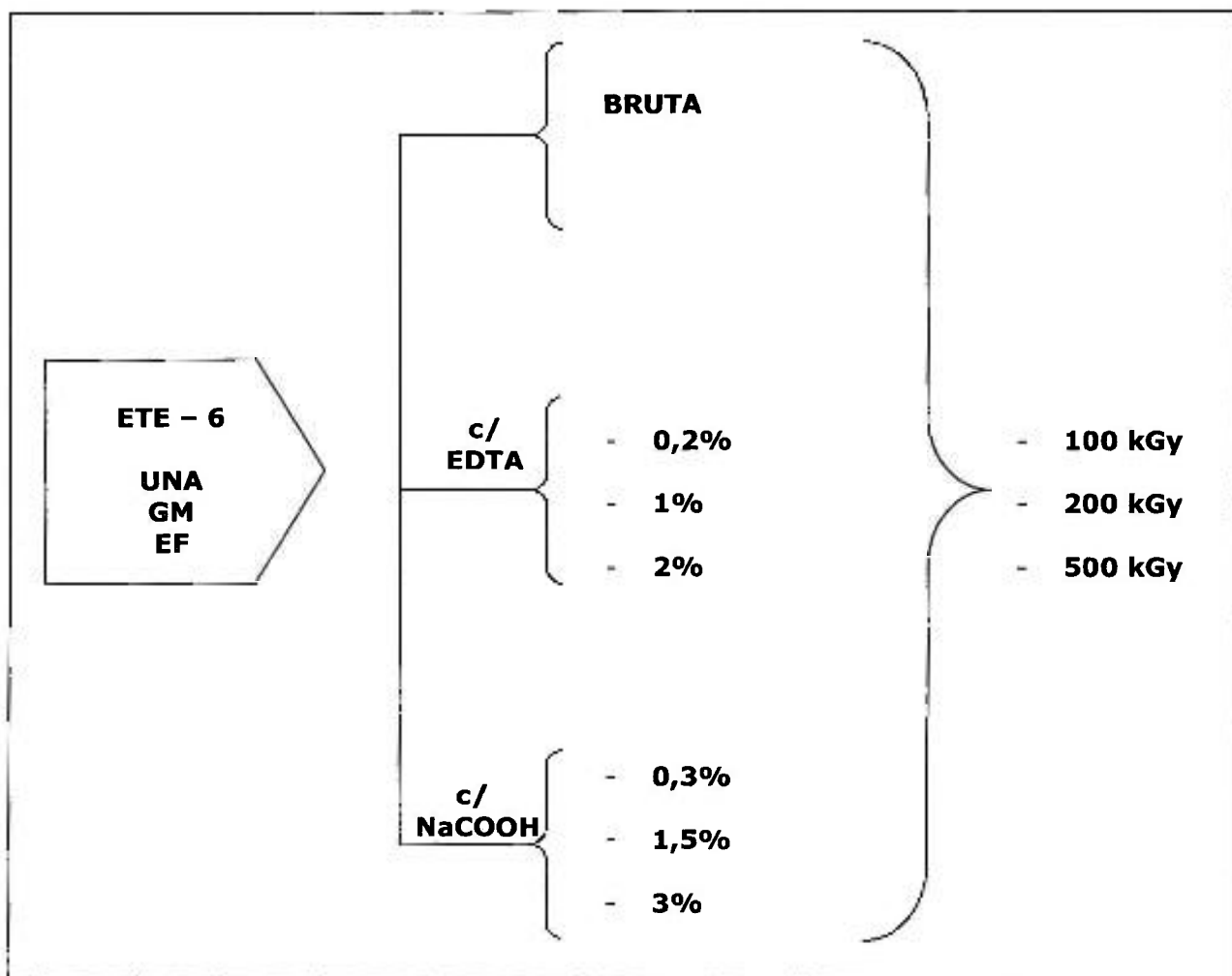


FIGURA 26 – Esquema de fracionamento das amostras de efluente UNA, GM e EF (ETE-6), adição de EDTA e NaCOOH em diferentes concentrações e doses de irradiação aplicadas.

Após a irradiação, as amostras apresentaram uma diferença em sua coloração (FIG. 27). As amostras na forma bruta (UNA, GM e EF), sem complexantes, apresentaram uma leve alteração de cor às diferentes doses de irradiação aplicadas.

Uma mudança de coloração mais intensa, é verificada nas amostras adicionadas de EDTA. Este composto é um agente complexante forte, usualmente utilizado na determinação colorimétrica de metais. Esta mudança de cor, evidencia a complexação de metais nos efluentes. Ainda, a aplicação de uma dose de irradiação maior indica maior grau de complexação.

A adição de NaCOOH mostra uma alteração visual menos intensa, que a com EDTA; porém indica uma mudança do comportamento químico. Neste caso, também, maior alteração é constatada para doses de irradiação maiores. Pode-se verificar uma alteração menor de coloração nas amostras do EF; indicando o menor conteúdo de metais nestas, em relação aos efluentes UNA e GM.



FIGURA 27 - Variação da coloração das amostras UNA, GM e EF na forma bruta, com EDTA e com NaCOOH após diferentes doses de irradiação.

A taxa de remoção de Hg no ponto UNA, na forma bruta apresentou uma remoção de 36%, 63% e 29% nas doses de irradiação de 100, 200 e 500 kGy, respectivamente.

A fração adicionada de NaCOOH a 0,3%, apresentou uma remoção de 27% a 100 kGy. Para as demais doses, verificou-se uma remoção menor, indicando uma recombinação de Hg e seu retorno à solução. Nas frações adicionadas de NaCOOH a 1,5% verificou-se uma remoção progressiva de Hg de 26%, 34% e 50%. Taxas de remoção de 43%, 52% e 71% foram determinadas para as frações adicionadas de NaCOOH 3% (FIG. 28).

A remoção de Hg nos efluentes da GM e EF apresentou o mesmo comportamento verificado na amostra UNA, isto é, remoção progressiva com aumento da concentração de NaCOOH e dose de irradiação. As melhores remoções, ao redor de 50%, podem ser verificadas no efluente GM com adição de NaCOOH com dose de irradiação de 500 kGy. A melhor remoção de Hg na amostra EF, foi de 42% com adição de NaCOOH 3% a 500 kGy de dose de irradiação (FIG. 29).

Na mesma FIG. 28, verifica-se que a adição de EDTA em diferentes concentrações (0,2%, 1% e 2%) não apresentou uma remoção significativa. Este resultado demonstra que o EDTA não é um composto adequado para auxiliar a remoção de Hg. Esta baixa remoção é explicada devido à formação de um complexo estável e solúvel metal-EDTA, onde as espécies reativas, formadas durante o processo de irradiação, não são capazes de romper a ligação do complexo e conduzir a precipitação do elemento em questão.

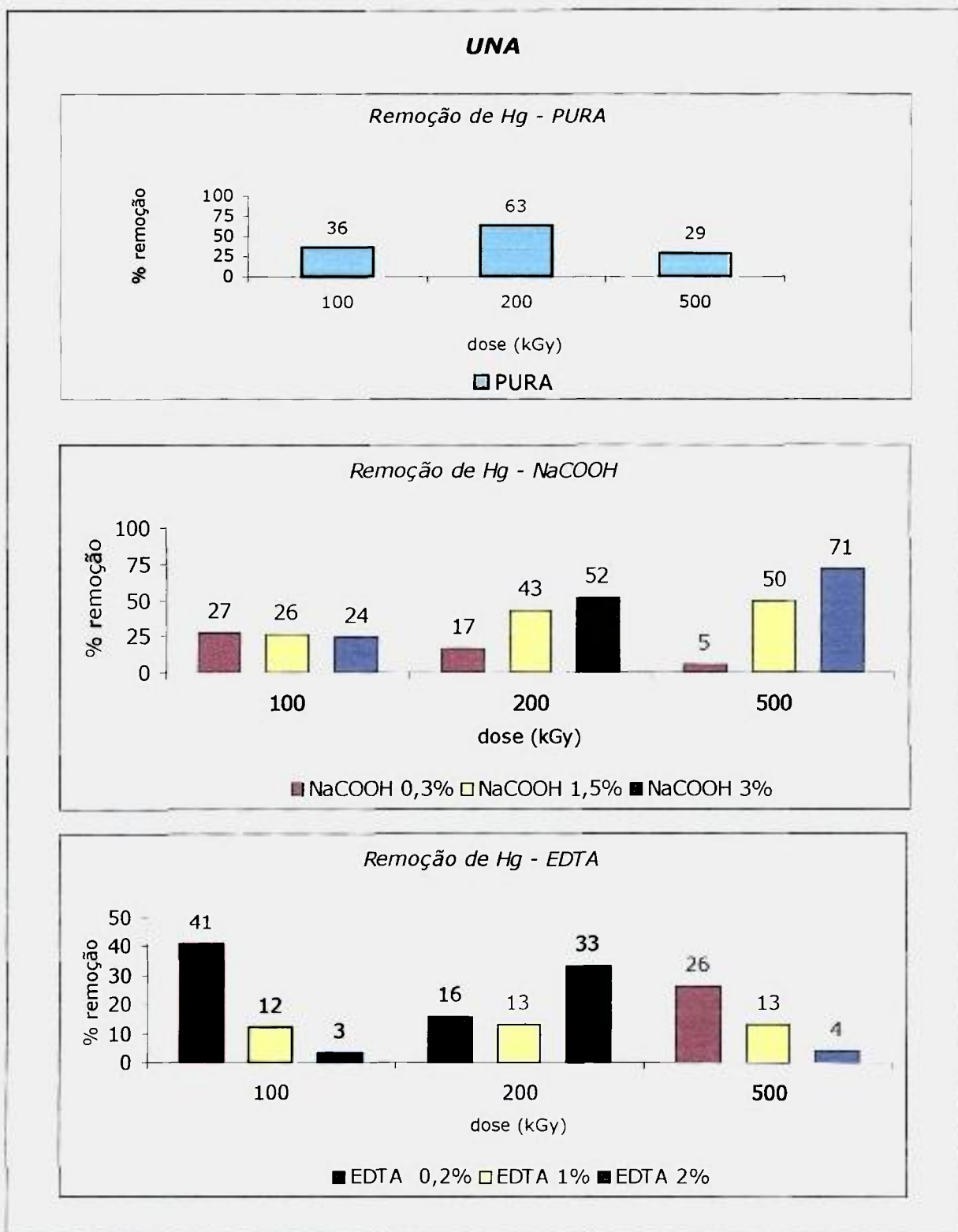


FIGURA 28 - Taxa de remoção para Hg na forma bruta, adicionada de EDTA e NaCOOH após irradiação com diferentes doses, no ponto UNA.

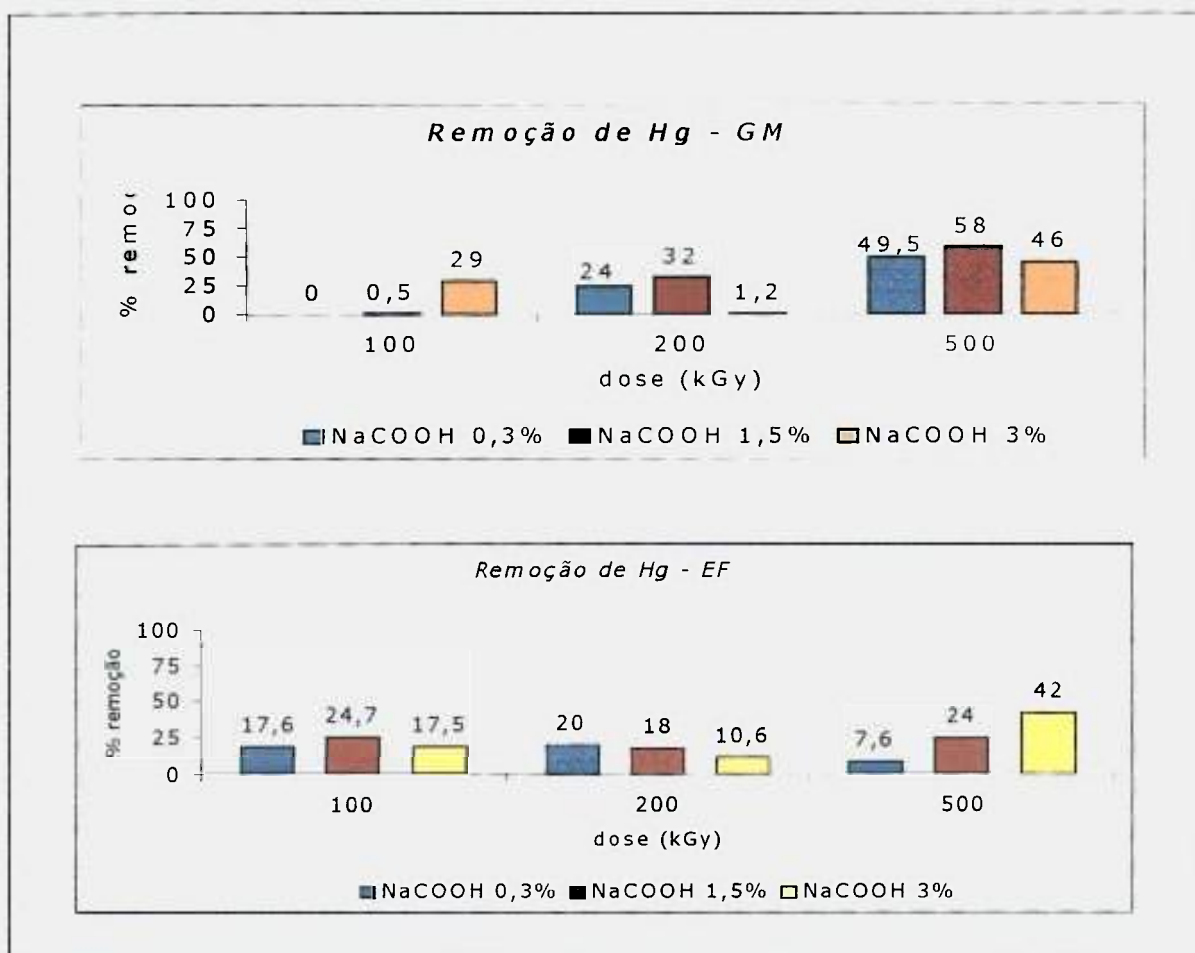


Figura 29 - Taxa de remoção para Hg com adição de NaCOOH após a irradiação com diferentes doses no ponto GM e EF.

A diferença de remoção verificada nestas amostras (UNA, GM e EF), pode ser atribuída às características físico-químicas do efluente, tais como conteúdo total de metais (TAB. 17, 18 e 19), compostos orgânicos, DBO, DQO, CT, CI e COT.

A caracterização de compostos orgânicos presentes nos efluentes da UNA, GM e EF, apresentou uma baixa concentração de clorofórmio, dicloroetano, TCE, MIC, PCE, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. Foram determinados os valores médios da concentração destes compostos. Estes, estão apresentados na TAB. 1 (APÊNDICE).

A concentração da DBO e DQO foram determinadas em todas as amostras UNA e EF e estão relacionadas na FIG. 1 (APÊNDICE).

Os conteúdos de Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico (CI) e Carbono Orgânico Total (COT) foram determinados para todas as 6 amostragens nos 3 pontos de coleta e estão relacionados na FIG.2 (APÊNDICE).

O conteúdo de sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST) foram determinados em todas as amostras UNA e EF e estão relacionados na FIG. 3 (APÊNDICE).

Na TAB. 21, estão relacionados os parâmetros físico-químicos da amostra ETE-6 (UNA e EF). Pode ser verificado que existe uma notada diferença entre a concentração dos constituintes do efluente na UNA e no EF. O conteúdo de metais dissolvidos e de compostos orgânicos no efluente UNA é cerca de 63% e 91% maior que o efluente EF. Da mesma forma, o conteúdo de DQO, DBO, Sólidos Totais e Carbono Orgânico Total (COT), é maior no efluente UNA. Por exemplo, a DBO e COT apresentaram um conteúdo maior que 95%.

TABELA 21 – Parâmetros físico-químicos das amostras ETE-6 UNA e EF

PARÂMETROS	UNA	EF
Metais Dissolvidos (mg L ⁻¹)	396	147
Compostos Orgânicos (mg L ⁻¹)	10,3	0,97
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	925	109
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	330	13
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	1380	845
Carbono Orgânico Total (COT) (mg L ⁻¹)	117	5,5
pH	7,2	7,2

Pode-se concluir que, os parâmetros físico-químicos desempenham um papel fundamental no processo de remoção de metais por feixe de elétrons.

A utilização de NaCOOH 3% à 500 kGy de irradiação promoveu uma remoção parcial de Hg. Pode-se concluir que, para os efluentes com as características relacionadas, necessitam de aplicação de dose de irradiação maior e/ou adição de NaCOOH numa concentração mais elevada para assegurar uma remoção completa de Hg.

4 - Conclusões

- O tratamento realizado pela SABESP apresenta uma melhora importante no aspecto visual dos efluentes, bem como na redução do conteúdo de metais e na carga poluidora como um todo.
- O processo de irradiação com feixe de elétrons mostra-se como uma técnica alternativa promissora para a remoção de metais. Neste trabalho foram alcançados os seguintes resultados inéditos(TAB. 22):
 - Taxa de remoção % de metais em efluente real sem adição de complexantes:
 - Fe e Zn - > 99% a 20 kGy
 - Cr - > 99% a 100 kGy
 - Co - > 99% a 200 kGy
 - Se - > 96% a 500 kGy
 - ◆ Elementos que não tem restrições conforme a Res. CONAMA 020/86:
 - Si, Al e P - > 96% a 100 kGy
 - Ca e S - > 80% a 20 kGy
 - Na, K, Cl - nenhuma remoção.
- Taxa de remoção % de metais tóxicos/pesados presentes no nível de traço em solução simulada de efluente:
 - Se - > 96% a 500 kGy sem complexante
 - As - > 92% a 500 kGy com NaCOOH
 - Hg - > 99% a 500 kGy com NaCOOH
 - Cd e Pb - a remoção deve ser realizada no meio redutor ou inerte.

- Aplicação de maior dose de irradiação (> 500 kGy) para remoção de metais presentes no nível de traço;
- Influência dos parâmetros físico-químicos dos efluentes (pH, DBO, DQO, conteúdo de metais etc) na remoção de metais.

TABELA 22 - Remoção de metais em soluções simuladas e efluentes industriais.

Elemento	Concentração		Tipo de Amostra	Dose de Irradiação (kGy)	Taxa de Remoção (%)
	Inicial (g L ⁻¹)	pH			
Fe	21	5,5	Efluente	20	99,9
Zn	2	5,5	Efluente	20	99,9
P	11	6,5	Efluente	100	81,8
Al	11	6,5	Efluente	100	97,6
Si	13	6,5	Efluente	200	98,7
Co	419 μg L ⁻¹	6,5	Efluente	200	99,7
Cr	2 g L ⁻¹	6,5	Efluente	200	99,6
	mg L ⁻¹				
Mn	107	4,5	Simulada - Pura	500	40,9
Ni	15	4,5	Simulada - Pura	500	38,5
Cu	7	4,5	Simulada - Pura	500	42,8
As	47	1	Simulada - HCOONa	500	92,5
Se	2	4,5	Simulada - Pura	500	96,5
Cd	15	4	Simulada - Pura	500	99,8
Pb	6	4,5	Simulada - Pura	500	28,6
Hg	17	1	Simulada - HCOONa	100	99
	0,22	7,5	Efluente - HCOONa	500	71

APÊNDICE

TABELA 1 - Concentração média de compostos orgânicos determinados nas amostras de efluente ETE- Suzano nos pontos UNA, GM e EF

	UNA mg L⁻¹	GM mg L⁻¹	EF mg L⁻¹
Clorofórmio	<0,01	<0,001	<0,001
Dicloroetano	4,81 ± 0,02	1,35 0,05	0,9 0,03
TCE	<0,15	<0,01	<0,01
MIC	<0,01	<0,01	<0,01
PCE	0,9 ± 0,01	0,15 0,05	<0,01
Benzeno	<0,01	<0,01	<0,01
Tolueno	3,88 ± 0,03	0,08 0,01	<0,01
Etilbenzeno	0,30 ± 0,05	<0,01	<0,01
Xileno	0,30 ± 0,08	<0,01	<0,01

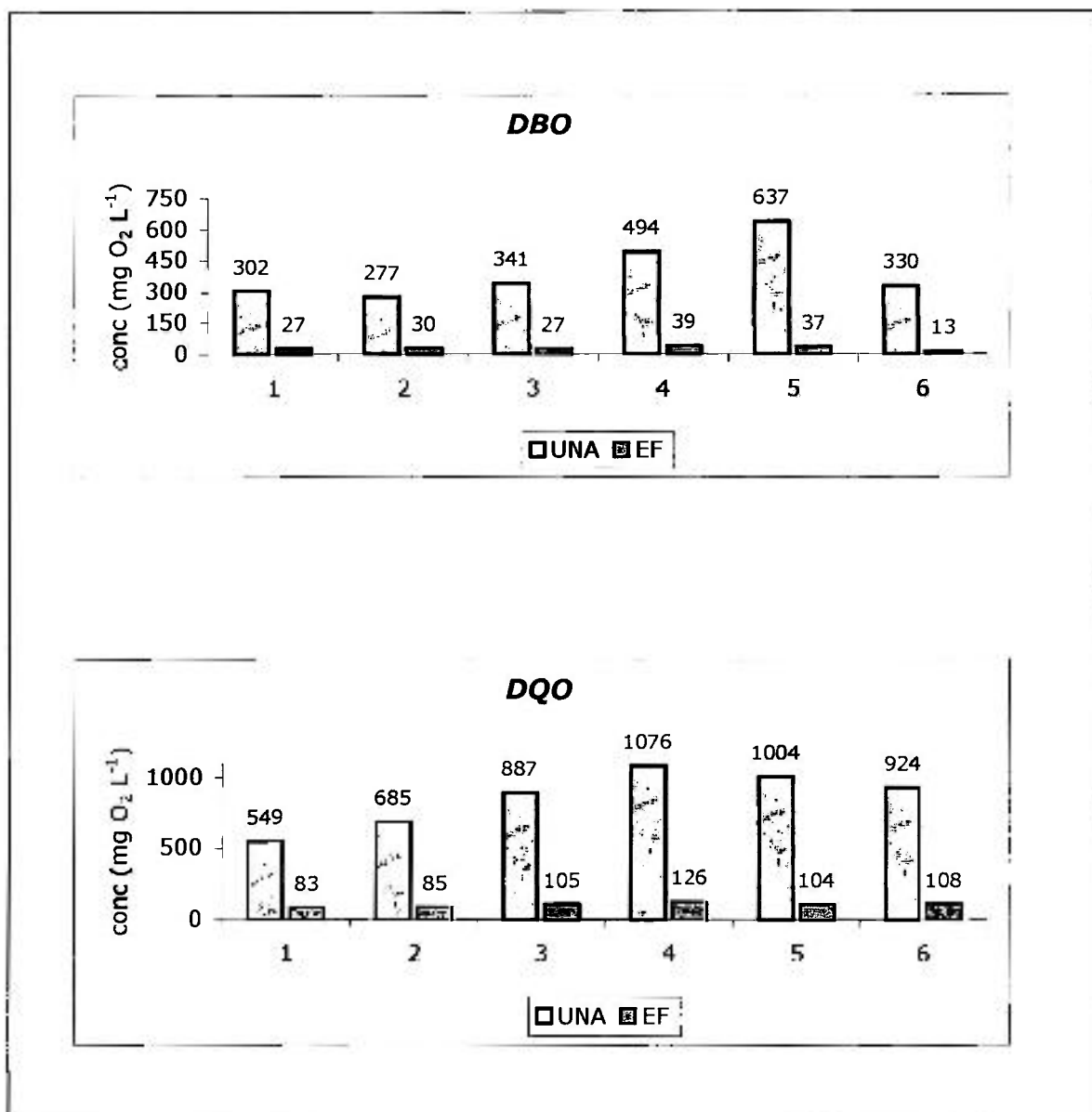


FIGURA 1 - Variação da DBO e DQO nos pontos UNA e EF

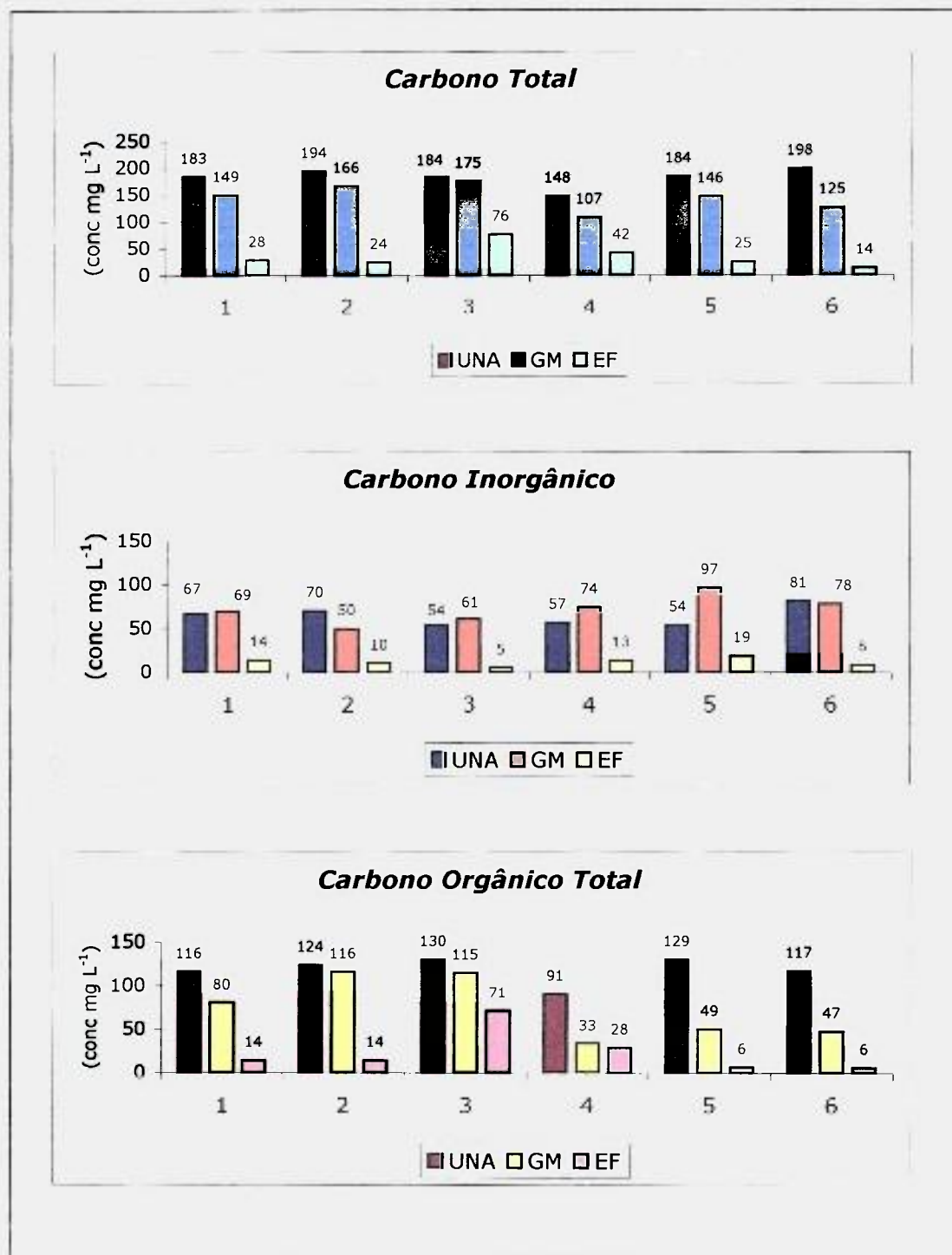


FIGURA 2 - Variação do conteúdo de Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico (CI) e Carbono Orgânico Total (COT) nos pontos UNA, GM e EF nos efluentes coletados na ETE-Suzano

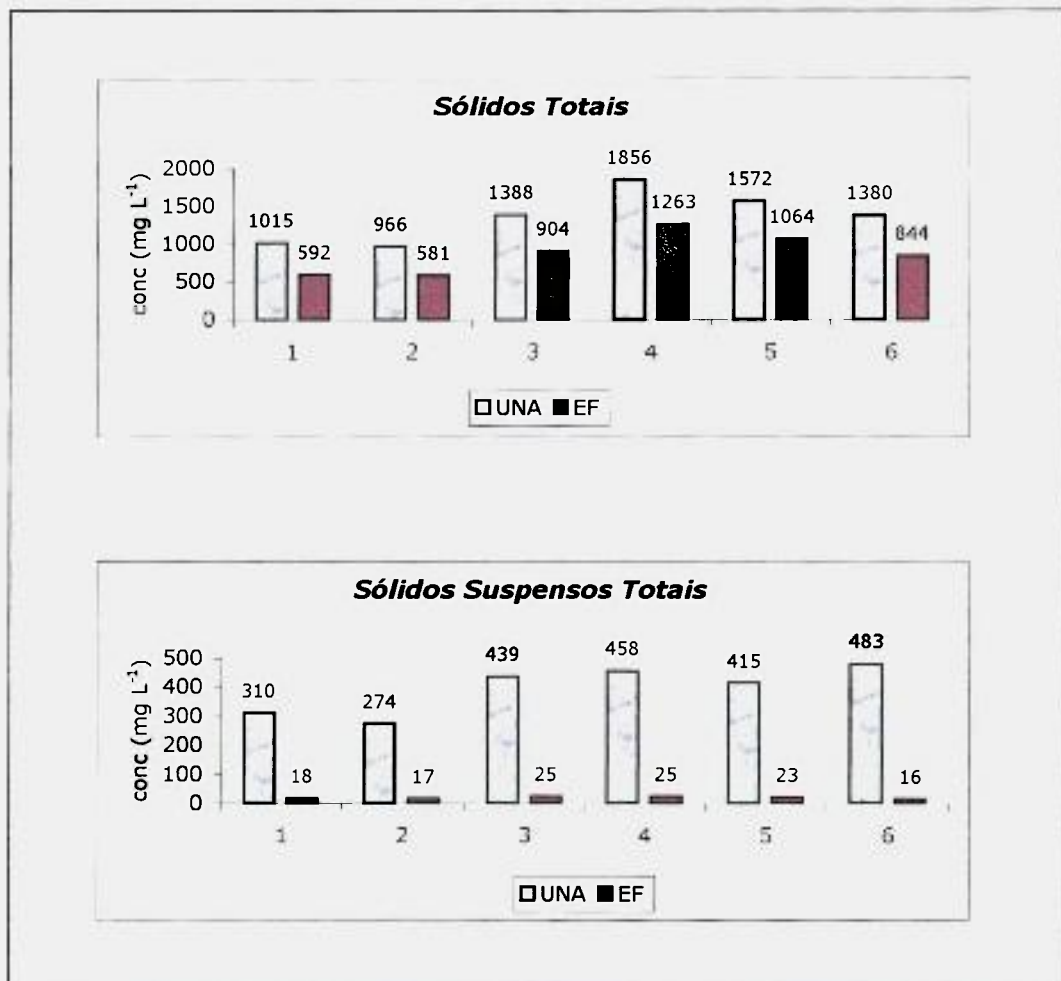


FIGURA 3 - Variação do conteúdo de sólidos totais (ST) e sólidos solúveis totais (SST) nos efluentes coletados na ETE-Suzano nos pontos UNA e EF

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17 ed. APWA, AWWA, WPCF, Washington DC, 1997.
2. AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. *Radiation energy treatment of water, wastewater and sludge. A State-of-the-Art Report*. New York, N. Y., pp. 30-34, 1992.
3. 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*, v. 52, n.1-6, pp. 333-337, 1998.
4. BORRELY, S. I. **Tratamento de efluentes utilizando a radiação ionizante**. 1991. Monografia - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras Santo Amaro, São Paulo.
5. BORRELY, S. I. **Tratamento de esgoto sanitário com o uso de acelerador de elétrons**. 1995. Tese (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
6. BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O.; PEDROSO, C.B.; OIKAWA, H.; SILVEIRA, C.G.; CHERBAKIAN, E.H.; SANTOS, M.C.F. Radiation processing of wastewater evaluated by toxicity assays. *Radiation Physics and Chemistry*, v.57, pp. 507-511, 2000.
7. BRAILE, P. M; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, São Paulo, 1979
8. BERTIN, Eugene P. **Principles and practice of x-ray spectrometric analysis**. Plenum Press, New York, 1970
9. CHAYCHIAN, M; AI-SHEIKHLY, M; SILVERMAN, J; Mc LAUGHLIN, W. L. Radiation-induced reduction and removal of heavy-metal ions from water, pp. 354-367, cap. 22, in: **Environmental applications of ionizing radiation**. Ed. Willian J. Cooper, John Wiley & Sons, 1998.
10. CHAYCHIAN, M; AI-SHEIKHLY, M; SILVERMAN, J; McLAUGHLIN, W. L. *The mechanisms of removal of heavy metal from water by ionizing radiation. Radiation Physics and Chemistry*, v.53, pp.145-150, 1998.
11. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Estudos preliminares para a implantação de um acelerador linear de elétrons aplicado ao campo do saneamento*. Relatório nº1; fev.1979, 1979.
12. COOPER, W. J.; CADAVID, E. M.; NICKELSEN, M. G.; LIN, K.; FORD, D. B.; KURUCZ, C. N.; WAITE, T. D. Removing THMs from drinking water using high-energy electron-beam irradiation. *Journal American Water Works Association*, v.85, n.9, pp. 106-112, 1993.
13. COOPER, W. J.; WAITE, T.D.; KURUCZ, C.N.; NICKELSEN, MG.; LIN, K. *High energy electron beam irradiation for the destruction of toxic organic chemicals*. Raditec, pp. 385-391, 1996.
14. COOPER, W.J.; MEACHAM, D. E.; NICKELSEN, M. G.; LIN, K.; FORD, D. B.; KURUCZ, C. N.; WAITE, T. D. The removal of tri-(TCE) and tetrachloroethylene

- (PCE) from aqueous solution using high energy electrons. *Journal Air Waste Manager Association*, v.43, pp. 1358-1366, 1993.
15. DANTAS, E.S.K. **Procedimentos analíticos em determinações multi-elementares de particulados do aerossol atmosférico para uso em modelo receptor**. 1999, Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo.
 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.; OIKAWA, H.; CHERBAKIAN, E.H.; SENA, H.C.; ABE, H.; SCIANI, V. *Application of electron-beam irradiation combined to conventional treatment to treat industrial effluents*. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 57, pp. 513-518, 2000.
 18. ECKENFELDER Jr, W. W. **Industrial Water Pollution Control**. Mc Graw-Hill, USA, 2ed, 1989
 19. EL SAYED, A.; HEGAZY, H. A.; EI-REHIM, H. A. A; SHAWKY, H. A. *Investigation and characterization of radiation grafted copolymer for possible practical use in waste water treatment*. *Radiation Physics and Chemistry*, v.57, pp. 85-95, 2000.
 20. FAIRBANKS, M. M. *Efluentes, tecnologia permite eliminar descargas*. *Química e Derivados*, v.23, n. 358, pp. 6-21, 1998.
 21. GEHRINGER, P.; ESCHWEILER, H.; FIEDLER, H. *Advanced oxidation process based on ozone/electron-beam irradiation for treating groundwater*. *Proceedings of AWWA Annual Conference*, New York, 1994.
 22. GEHRINGER, P.; MATSCHINER, H. Radiation Induced pollutant decomposition in water. *Water Science Technology*, v.37, n.3, pp. 195-201, 1998.
 23. GETOFF, N. *Radiation induced decomposition of some chlorinated methanes in water*. *Water Resources*, v.20, n.10, pp. 1261-1264, 1996.
 24. GETOFF, N. *Radiation induced degradation of water pollutants – State of the Art*. *Radiation Physics and Chemistry*, v.47, n.4, pp. 581-593, 1996.
 25. GETOFF, N. *Radiation chemistry and the environment*. *Radiation Physics and Chemistry*, v.54, pp. 377-384, 1999.
 26. IMHOFF, K; KLAUS, R. **Manual de tratamento de águas residuárias**. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, – tradução da 26ª ed alemã, 1986.
 27. **INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY**. Bulletin v. 36 n.1 p. 3-6, Viena, Áustria, 1994.
 28. JENKINS, R. **An introduction to x-ray spectrometry**. Heyden & Son, New York, 1974.
 29. JENKINS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. John Wiley, New York, 1988.
 30. JENKINS, R.; DE VRIES, J.R. **Practical x-ray spectrometry**. Mac Millan, London, 1967.

31. KARTASHEVA, L. I.; CHULKOV, V.N.; DIDENKO, O.A.; PIKAEV, A. K.; KIM, D. K.; KIM, Y.; HAN, B. *Cadmium removal from water by electron-beam treatment in the presence of a "scavenger" of OH radicals. High Energy Chemistry*, v.31, n.5, p. 312-315, 1997.
32. LACHANCE, G. R.; CLAISSE, F. **Quantitative x-ray fluorescence analysis – Theory and Application**. John Willey & Sons, London, 1995.
33. LOWE, Jr., H. N.; LACY, W.J.; SURKIEWICZ, B.F.; JAEGER, R.F. *Destruction of microorganisms in water, sewage and sewage sludge by ionizing radiations. Journal American Water Works Association*. v.48, n.11, p. 1363-72, 1956.
34. MACHI, S.; IYER, R. *Nuclear and radiation applications in industry: Tools for innovation. IAEA- Bulletin*, pp. 3-6, n.1, 1994.
35. MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. Lewis Publishers, Inc., 5ed, USA, 1991.
36. NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**, 2ed, Gráfica Ed. J. Andrade, pp. 53-55; 67-71; 162-165, Aracajú, 1996.
37. PIKAEV, A. K.; MAKAROV, I.E.; KARTASHEVA, L.I.; PONOMAREV, A.V.; ZHESTKOVA, T. P.; CHULKOV, V. N.; BLUDENKO, A.V.; PIKAEV, A.A.; DIDENKO, O.A.; KIM, D.K.; KIM, Y.; HAM, B. *Removal of heavy metals from water by combined electron-beam methods. 4th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation (Orlando- Flórida), USA, September 23-26, 1998.*
38. PIKAEV, A. K.; KARTASHEVA, L. I.; ZHESTKOVA, T. P.; YURIK, T.K.; CHULKOV, V.N.; DIDENKO, O.A.; KIM, D.K.; KIM.Y.; HAN, B. *Removal of heavy metals from water by electron-beam treatment in the presence of an hydroxyl radical "scavenger". Mendeleev Commun*, pp.52-53, 1997.
39. POMPEIA, S. L. - *Áreas degradadas por poluição. Procedimentos técnicos para recuperação. Saneamento Ambiental*, n.37, pp.14-18, 1996.
40. PONOMAREV, A. V.; BLUDENKO, A.V.; MAKAROV, I.E.; PIKAEV, A.K.; KIM, D.K.; HAN, B. *Combined electron-beam and adsorption purification water from mercury and chromium using materials of vegetable origin as sorbent. Radiation Physics and Chemistry*, v.49, n.4, pp.6 473-476, 1997.
41. PROSKSH, E.; GEHRINGER, P.; SZINOVATZ, W. *Radiation-induced decomposition of small amounts of perchloroethylene in drinking water. Applied Radiation Isotopes*, v.38, pp. 911, 1987.
42. RELA, P.R.; SAMPA, M.H.O.; DUARTE, C.L.; COSTA, F.E.; SCIANI, V. *Development on an up-flow irradiation device for electron beam wastewater treatment. Radiation Physics and Chemistry*, v. 57, p. 657-660, 2000.
43. RIBEIRO, M. A. **Indústrias de galvanoplastia - Implicações ambientais**. 1996. Monografia, Universidade Anhembí Morumbí, São Paulo.
44. RIDENOUR, G. M.; ARMBRUSTER, E.H. *Effect of high-level gamma radiation on disinfection of water and sewage. Journal American Water Works Association*, 1956.

45. ROUSSEAU, R. M.; BOIVIN, J. A. The fundamental algorithm. A natural extension of Sherman equation. Part I – Theory. *The Rigaku Journal*, v.15, n.1, p 13-27, 1998.
46. SAMPA, M. H. O.; DUARTE, C. L.; RELA, P. R. *Remotion of organic compounds of actual industrial effluents by electron beam irradiation. Radiation Physics and Chemistry*. v. 52, n.1-6, p.365-369, 1998
47. SAMPA, M. H. O.; BORRELY, S.I.; MORITA, D.M. *Electrom beam treatment of industrial wastewater*. International Symposium on Applications of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment. Karlsruhe, Germany, March 9-13. Synopses pp.123-124, IAEA-SM-325, 1992.
48. SAMPA, M.H.O – *Tratamento de efluentes industriais, domésticos e lodos utilizando processos de oxidação avançados. Revista do Meio Ambiente Industrial*, ano IV, ed.23, n.22, pp. 108-111.
49. SAMPA, M.H.O.; BORRELY, S. I.; VIEIRA, J.M.; RELA, P.R.; CALVO, W.A.P.; NIETO, R.C.; DUARTE, C.L.; PEREZ, H.E.B.; SOMESSARI, E.S.; LUGÃO, A.B. *The use of electron beam accelerator for the treatment of drinking water and wastewater in Brazil. Radiation Physics and Chemistry*, v. 46, n. 4-6, pp.1143-1146, 1995.
50. SATO, I. M. *Determinação de produtos de fissão em rejeito líquido de atividade alta por fluorescência de raios x. Correção da interferência espectral pela razão das intensidades*. 1988. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
51. SCAPIN, M.A.; SATO, I.M.; SALVADOR, V.L.R; DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; OIKAWA, H; *Determination of Na, Al, si, P, K, Ca, Fe, Co, Ni, Cu and Zn by WD-XRF spectrometry in industrial effluents after an electron-beam treatment*. Anais IV – Seminário Latino-Americano por Técnicas de Raios X, 19-24 nov/2000, São Pedro, São Paulo-Brasil.
52. SWINWOOD, J. F.; WAITE, T. D.; KRUGER, P.; RAO, S. M. *Radiation technologies for waste treatment: A global perspective. IAEA Bulletin*;11-15, n.1, 1994.
53. SCHMELLING, D.; POSTER, D.; CHAYCHIAN,M.; NETA, P.; MCLAUGHLIN, W.; SILVERMAN, J.; AL-SHEIKHLY, M. – *Applications of ionizing radiation to the remediation of materials contaminated with metals and polychlorinated biphenyls. Radiation Physics and Chemistry*, v.52, n.1-6, pp.371-377, 1998.
54. TERTIAN, R; CLAISSE, F. *Principles of quantitative x-ray fluorescence analysis*. Heyden, London, 1982.
55. VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4ed, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1981
56. VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5ed, Mestre Jou, São Paulo, 1981.
57. WELCHER, F. J. - **The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid**. D.Van Nostrand Co., New Jersey, 1958.
58. WHEELER, B. Chemical analysis of ferrous base alloys utilizing the fundamental parameters technique assisted by standards of similar and dissimilar materials. *The Rigaku Journal*, v.15 n.1, pp. 2840, 1998.

59. WILLIAMS, K. L. **Introduction to x-ray spectrometry**. Allen & Unwin, London, 1987.
60. WOODS, R. J. Radiation chemistry and its application to environment pollution. In: COOPER, J. C.; CURRY, R. D.; O'SHEA, K. E. *In: **Environmental application of ionizing radiation***. New York, John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-32, 1988.
61. ZHESTKOVA, T. P.; PIKAEV, A.A.; PIKAEV, A.K.; KIM, D.K.; KIM, Y.; HAN, B. *Lead removal from aqueous solutions by electron-beam treatment in the presence of a scavenger of OH radicals*. **High Energy Chemistry**, 31, n.4, pp.222-225, 1997.