

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE TINTAS INDUSTRIAIS, AUTOMOTIVAS E DE REPINTURA POR IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

Fernando Codelo Nascimento

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

Orientadora:

Dra. Celina Lopes Duarte

SÃO PAULO

2013

١

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE TINTAS INDUSTRIAIS, AUTOMOTIVAS E DE REPINTURA POR IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

Fernando Codelo Nascimento

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

Orientadora:

Dra. Celina Lopes Duarte

SÃO PAULO

2013

DEDICATÓRIA

Gostaria de dedicar inicialmente esse trabalho a Deus pela iluminação da minha caminhada, sempre pautada no amor, amizade, fraternidade, na ajuda às pessoas e na sabedoria.

Dedico também ao meu pai o "Sargento Nascimento", como era conhecido, cujo nome completo é José Custódio Nascimento (em memória), homem fiel aos seus princípios, sério, de fibra e rígido como todo militar, vibrador, honesto e um exemplo de pai e homem, e à minha mãe, hoje psicóloga, formada após setenta anos de existência, Maria Aparecida Codelo Nascimento, mulher forte, lutadora, que foi pai e mãe com e na ausência do meu pai, mãe como costumo chamar em casa, peço-lhe que abençoe esse trabalho e digo que sempre a amarei e a guardarei como figura de exemplo de vida. Sou feliz por tê-la como mãe.

Finalmente um agradecimento também muito especial a duas joias que carregarei por toda a minha vida, que são os meus filhos Luiz Fernando e Luiz Augusto, duas grandes bênçãos de Deus.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Celina Lopes Duarte pela confiança e orientação para a conclusão deste projeto;

À Dra Luci Diva Brocardo de Machado pela amizade de longa data, incentivo e orientação ao longo da minha carreira acadêmica de doutorado no IPEN:

Ao IPEN, especialmente ao Centro de Tecnologia das Radiações, representado pelo Dr. Wilson Aparecido Parejo Calvo, ex-gerente do CTR e a Dra. Margarida Mizue Hamada, atual gerente do CTR, pelo constante apoio e predisposição na busca de soluções;

Aos engenheiros Elizabeth S. Ribeiro Somessari e Carlos Gaia da Silveira, pelo constante auxílio no processamento por irradiação das amostras;

Ao Marcos Cardoso da Silva e à Claudia Regina Noll pela ajuda nos assuntos administrativos:

Aos colegas do laboratório, pela valorosa ajuda na realização deste trabalho e pelos vários momentos de descontração: Márcia, Luana, Patrícia, Michel, Renato, Amanda, Flávio e Gustavo;

À Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental de São Bernardo do Campo, Instituição a que pertenço e com muito orgulho represento, por ter colaborado em vários momentos para o desenvolvimento da tese.

Aos Diretores da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental que, desde o início da tese, colaboraram possibilitando o uso dos recursos tecnológicos dos laboratórios e dos técnicos dos laboratórios, em especial a Prof^a. Silvia Helena Carabolante, Prof. Pedro Teruji Minamidani, Prof. Murilo Strazzer e o atual diretor da Instituição Prof. Claudemir Oliveira.

Ao Laboratório Químico da Escola de Engenharia de Lorena, em especial o Dr. Hélcio José Izário Filho, pela colaboração na determinação dos parâmetros químicos da tese.

A química Aparecida Arruda Pacheco, pela ajuda e orientação a respeito dos processos envolvendo efluentes de indústria de tintas e vernizes.

Ao laboratório Ecolabor Comercial Consultoria e Análises Ltda – coleta e análises orgânicas, inorgânicas e biológicas pela colaboração na determinação do parâmetro COT.

Ao Dr. Bumsoo Han e sua equipe sediada na empresa EBTech, em Daejeon, Coréia do Sul, por ter permitido uma visita técnica à fabrica dos equipamentos de feixe de elétrons e da unidade móvel de irradiação em novembro de 2012, cujos conhecimentos adquiridos através das informações recebidas colaboraram muito para a elaboração desta tese.

Ao Dr. Alejandro Jorge Dorado, Prof. da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental e do IGAM, amigo, colaborador, parceiro de longa data que contribuiu, apoiou o desenvolvimento dessa tese, e sempre que necessário mostrou-se disponível não medindo esforços para oferecer sua contribuição.

À Dra. Maria Luiza de Moraes Leonel Padilha, professora da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental, minha grande amiga, parceira e colaboradora, pela valiosa ajuda ao longo da minha carreira de docente na Faculdade SENAI e por sempre acreditar no meu potencial profissional.

À Dr^a Viviane Tavares de Moraes, minha amiga, ex-aluna da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental e hoje colega de trabalho e apoiadora desse projeto, registro o meu forte abraço e agradecimento pela ajuda.

Aos professores da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental: Antonio Donizetti Giulliano, Maria Cristina, Nelson Bertarello, Luciana da Conceição Pavanelli, Cícero Suari, Angélica, Alexandre Franco, Pedro Márcio, Rosvaldo, Carlinhos, Cilene, Regina Kfouri, Cibele, Edivaldo, Baltus, Ana Clélia, Sonia, Imário, Cássia, Clodoaldo, aos demais professores, e à Coordenadora Prof^a Ana Rita Galhardo Tur., Iíder dessa equipe maravilhosa, os meus sinceros agradecimentos pelo apoio.

Às bibliotecárias da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental, Miriam, Márcia e Marli, muito obrigado pela ajuda e colaboração no empréstimo do acervo técnico e no apoio e na busca dos assuntos da tese.

Ao Laboratório de Meio Ambiente da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental que colaborou na realização de ensaios físico-químico e instrumental.

Um agradecimento especial a todos os meus familiares pelo apoio e incentivo. Os meus irmãos **Flavio** a sua esposa Vera e aos filhos Flávia e Luiz Paulo, **Célia**, meus sobrinhos Jairinho, Maria Carolina e ao marido Joyce, e aos meus sobrinhos netos João Pedro e Maria Fernanda, ao meu querido irmão que se encontra em outra dimensão olhando por todos, **Paulo** Sérgio Codelo Nascimento (em memória) que Deus esteja ao seu lado, **Sérgio** (conhecido por Serginho), a sua esposa Andrea, e filhos João Victor e Ana Júlia, e a minha irmãzinha caçula Silva, a vocês o meu muito obrigado por tudo nessa vida.

Aos meus tios Sperandeo e Edite, aos primos Ana, Zézinho e Regina e respectivas famílias, muito obrigado pela eterna confiança e amizade.

Tenho certeza de que a obtenção desse título é uma consagração da luta de nossa família e, nessa oportunidade aproveito o ensejo para dividi-lo com cada um dos entes queridos.

A você Márcia, uma pessoa especial que tanto amo e que aproximadamente há catorze anos está ao meu lado lutando, amando-me e incentivando-me nas lutas e batalhas na busca da felicidade.

Um agradecimento especial a Sr. Antonio Pereira da Silva e D^a Leila Jano, ao meu cunhado Antonio Carlos e família (Luciana, Marcos e Stephanie) e as minhas cunhadas Fátima e família (Henrique, Daniela e Henriquinho) e Leiliana e família (Junior e Camila) e ao Edison.

Ao meu grande amigo de mestrado Prof. MSc. Antonio Efro Feltrin, deixo registrado o meu muito obrigado pela sua amizade, ajuda e olhar crítico que contribuíram para o crescimento e a realização deste trabalho de pesquisa.

Aos meus amigos e amigas, Prof. Dr. Carlos Roberto de Oliveira Almeida, Celso Molinari (Mércio), Susi Urhen, Sofia Jucon, Cleide, William Naruto e Milton, meus sinceros agradecimentos pelo significativo incentivo.

Finalmente, deixo um grande e um tríplice fraternal abraço a todos os meus parentes, demais amigos e irmãos de laços eternos dessa vida, muito obrigado pelo incentivo, pela força recebida, palavras de apoio e confiança ao longo de toda esta jornada que foi o doutorado.

Não se consegue nada sozinho nessa vida! Família e amigos são entes queridos que estão sempre ao nosso lado, ajudando-nos nessa caminhada pela busca da felicidade. Nada se consegue sem objetivo com comprometimento, esforço e muito trabalho!

Sou feliz por ter uma família e amigos ao meu lado. Agradeço a Deus todos os dias pela luz que recebo e me orienta no caminho da paz, do amor, da saúde, da verdade, da ética, da fraternidade e da sabedoria.

Fernando Codelo Nascimento, 09 setembro de 2013

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE TINTAS INDUSTRIAIS, AUTOMOTIVAS E DE REPINTURA POR IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

Fernando Codelo Nascimento

RESUMO

Tinta pode ser conceituada como uma película ou camada de polímero utilizada para proteger, sinalizar e iluminar ou mesmo para embelezar o substrato sobre o qual ela é aplicada. Basicamente, esta mistura polimérica é formada por elementos, tais como: resinas, pigmentos, cargas, solventes e aditivos. Os resíduos e o efluente líquido gerados na produção de tintas devem ser tratados de modo que não causem contaminação de rios e das nascentes de água. A reutilização do efluente tratado é uma das possibilidades que deve ser considerada a fim de minimizar os impactos ambientais e reduzir o uso de recursos naturais. Processos de oxidação química são promissores para a degradação de compostos orgânicos tóxicos. O caminho mais eficiente para a oxidação é o ataque pelo radical hidroxila (OH), por meio do processo de oxidação avançada, POA. Um dos exemplos de POA é o que faz uso de aceleradores de feixe de elétrons, adotado por vários países para a remoção de compostos orgânicos. O objetivo deste estudo é aplicar o POA por radiação ionizante para o tratamento do efluente da fabricação de tintas para repintura automotiva, industrial e automotivo. A metodologia utilizada foi um estudo de caso, desenvolvido por meio do processamento com feixe de elétrons aplicados a esses efluentes de indústria de tintas. O estudo foi realizado em três fases. Na primeira, aplicou-se 10 kGy, 30 kGy e 50 kGy de dose absorvida; na segunda, 50 kGy, 80 kGy e 100 kGy, e, na última fase, foi aplicada nas amostras uma dose de 50 kGy e dopadas com 0,005%, 0,05% e 0,5% de peróxido de hidrogénio em volume. Os principais resultados demonstraram uma redução média de cerca de 10% da Demanda Química de Oxigênio, DQO e cerca de 25% da Demanda Bioquímica de Oxigênio, DBO. Os padrões de efluentes finais definidos pelos requisitos legais, em especial pelo Decreto Estadual 8468/1976. para o descarte do corpo no rio ou reutilização em aplicações industriais, foram atendidos.

TREATMENT OF EFFLUENT FROM INDUSTRIAL AUTOMOTIVE AND REFINISH PAINTS BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

FERNANDO CODELO NASCIMENTO

ABSTRACT

Paint can be conceptualized as a film or a layer of polymer, to protect, to signal and to illuminate or even to embellish the substrate on which it is applied. Basically, this polymeric compound is formed by elements such as: resin, pigments, fillers, solvents, and additives. Waste and wastewater generated in the production of paint, have to be treated so they do not cause the contamination of rivers and springs water. The reuse of the treated effluent is one of the possibilities that should be considered in order to minimize the environmental impacts and to reduce the use of natural resources. Chemical oxidation processes are promising for degradation of toxic organic compounds. The most efficient path for the oxidation is the attack by hydroxyl radical (OH), and the Advanced Oxidation Process, AOP, using electron beam accelerators have been adopted by several countries for the removal of organic compounds. The aim of this study is to apply the AOP by ionizing radiation to treat the effluent from the manufacture of automotive, automotive refinish and industrial paints. The methodology used was a case study, developed through the electron beam processing of these effluents. The study was developed in three phases: in the first one it was applied 10 kGy, 30 kGy and 50 kGy of absorbed dose, in the second one, 50 kGy, 80 kGy and 100 kGy, and in the last one it was applied 50 kGy in samples and doped with 0.005%, 0.05% and 0.5% of hydrogen peroxide. The main results have shown an average reduction of about 10% of Chemical Oxygen Demand, COD and about 25% of Biochemical Oxygen Demand, BOD. The final effluent standards set by legal requirements for disposal of the body in the river or reuse in industrial application.

SUMÁRIO

		Página
1.	INTRODUÇÃO	20
1.1.	Objetivo	22
1.2.	Originalidade e inovação	22
1.3.	Justificativas	23
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1.	A tinta	25
2.1.1.	Composição	26
2.1.1.1.	Resinas	26
2.1.1.2.	Pigmentos	27
2.1.1.3.	Solventes	29
2.1.1.4.	Aditivos	31
2.1.2.	Classificação das tintas	31
2.1.2.1.	Mecanismo de formação	31
2.1.2.2.	Tipos de tinta	32
2.1.3.	Processo de fabricação de tinta	32
2.1.4.	Mercado de tintas	34
2.2.	Tratamento dos efluentes do processo de fabricação de tintas	37
2.2.1.	Processo físico	39
2.2.2.	Processo físico-químico	40
2.2.3.	Processo biológico	41
2.3.	Etapas dos processos convencionais	42

SUMÁRIO (continuação)

	Pag	Jina
2.3.1.	Tratamento primário	42
2.3.2.	Tratamento secundário	43
2.3.3.	Tratamento terciário	43
2.3.4.	Processos de tratamento por oxidação	44
2.4.	Aplicação da radiação ionizante no tratamento de efluentes	46
2.4.1.	Mecanismo de ação da radiação ionizante	52
2.5.	Avaliação do sistema de tratamento de efluentes	53
2.5.1.	Parâmetros físicos, químicos e biológicos	53
2.5.2.	Legislação ambiental	55
2.6.	Destinação final do efluente tratado	58
2.6.1.	Água de reúso	60
2.7.	Avaliação de custos do processamento dos efluentes	62
2.7.1.	Efluente Zero, uma meta a ser alcançada com as novas tecnologias	68
3.	PARTE EXPERIMENTAL	69
3.1.	Amostragem	69
3.2.	Processamento por radiação com feixe de elétrons	71
3.3.	Caracterização dos efluentes	72
3.3.1.	Parâmetros do Decreto Estadual 8468/1976	72
3.3.2.	Carbono orgânico total - COT	74
3.3.3.	Orgânicos	74
3.3.4.	Cor	75

SUMÁRIO (continuação)

		Página
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1.	Parâmetros do Decreto do Estado de São Paulo 8468/1976	76
4.2.	Parâmetros Físico-químicos	82
4.2.1.	Demanda química de oxigênio - DQO	82
4.2.2.	Demanda bioquímica de oxigênio - DBO	86
4.2.3.	Determinação de óleos e graxas	89
4.2.4.	Carbono orgânico total - COT	91
4.2.5.	Temperatura	94
4.2.6.	рН	95
4.2.7.	Determinação do teor de sólidos sedimentáveis	98
4.2.8.	Determinação da cor	99
4.3.	Avaliação dos compostos orgânicos	103
4.3.1.	Remoção dos compostos orgânicos	106
4.4.	Avaliação da eficiência do processo	111
4.5.	Avaliação quanto ao reúso do efluente tratado	114
5.	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS	117

LISTA DE FIGURAS

_	,				
μ	2	q	ı	n	2
	a	ч			а

Fluxograma do processo de produção de tintas à base de	34
•	40
·	41
Sistema de tratamento biológico de uma ETE	42
Esquema de um acelerador de feixe de elétrons do tipo	47
Dynamitron e seus principais constituintes	
Diagrama esquemático da Planta-Piloto de Tratamento de	48
Efluentes líquidos do IPEN	
Possíveis aplicações da água de reúso	61
Tanque de equalização do recebimento do efluente e local de	70
coleta das amostras	
Amostras de efluentes preparadas para processamento por	
feixe de elétrons no acelerador da Radiation Dynamics Inc. (
1,5 Mev e 25 mA	72
Variação dos teores dos principais parâmetros nas amostras de A1	
a A12	77
Resultados das análises de DQO nas amostras das fases 2 e	
3 sem tratamento, por feixe de elétrons.	82
Resultados da DQO da fase 2 (agosto/2011 a março/2012)	83
Resultados da DQO da fase 3 (abril a setembro/2012)	84
Determinação dos teores da DBO da fase 3 para as amostras	87
brutas	
DBO nas amostras da fase 3 após tratamento com feixe de	82
elétrons	
Determinação do teor de óleos e graxas nas amostras brutas	85
da fase 1 e 2 (abril/2011 a março/2012)	
Resultados do teor de óleos e graxas nas amostras brutas da	86
fase 1 e 2, após tratamento com feixe de elétrons	
	rratamento físico de uma ETE – Estação de Tratamento de Efluentes Sistema para tratamento físico-químico de uma ETE Sistema de tratamento biológico de uma ETE Esquema de um acelerador de feixe de elétrons do tipo Dynamitron e seus principais constituintes Diagrama esquemático da Planta-Piloto de Tratamento de Efluentes líquidos do IPEN Possíveis aplicações da água de reúso Tanque de equalização do recebimento do efluente e local de coleta das amostras Amostras de efluentes preparadas para processamento por feixe de elétrons no acelerador da Radiation Dynamics Inc. (1,5 Mev e 25 mA Variação dos teores dos principais parâmetros nas amostras de A1 a A12 Resultados das análises de DQO nas amostras das fases 2 e 3 sem tratamento, por feixe de elétrons. Resultados da DQO da fase 2 (agosto/2011 a março/2012) Resultados da DQO da fase 3 (abril a setembro/2012) Determinação dos teores da DBO da fase 3 para as amostras brutas DBO nas amostras da fase 3 após tratamento com feixe de elétrons Determinação do teor de óleos e graxas nas amostras brutas da fase 1 e 2 (abril/2011 a março/2012) Resultados do teor de óleos e graxas nas amostras brutas da fase 1 e 2 (abril/2011 a março/2012)

Página

LISTA DE FIGURAS (continuação)

FIGURA 18	Resultados do teor de COT nas amostras brutas da fase 1, 2 e 3	92
FIGURA 19.	Resultados do COT na fase 1- doses aplicadas de 10kGy, 30kGy e 50 kGy	92
FIGURA 20	Teor de COT nas amostras fase 2 após tratamento com feixe de elétrons nas doses de 50 kGy, 80 kGy e 100 kGy	93
FIGURA 21	Resultados do COT nas amostras da fase 3 após tratamento com feixe de elétrons	93
FIGURA 22	Variação da temperatura das amostras das fases 1 e 2 brutas	95
FIGURA 23	Determinação dos resultados da variação do pH na fase 1, após a aplicação das doses de 10kGy, 30kGy e 50 kGy	96
FIGURA 24	Sólidos sedimentáveis nas fases 1 e 2 nas amostras brutas e irradiadas com dose absorvida de 50 kGy	98
FIGURA 25	Comportamento da cor de algumas amostras da fase 1 após processamento por feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas	100
FIGURA 26	Comportamento da cor de algumas amostras da fase 2, após processamento por feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas	101
FIGURA 27	Comportamento da cor de algumas amostras da fase 3, após processamento por feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas	102
FIGURA 28	Gráfico com as determinações de fenol nas fases 1 e 2	103

FIGURA 29	Principais compostos orgânicos presentes nas amostras	108
FIGURA 30	Comportamento dos compostos orgânicos BTX e MIK após o tratamento com feixe de elétrons nas diferentes condições das	109
	fases 1, 2 e 3	

LISTA DE TABELAS

ı ayıı	ıa
Situação do mercado de tintas no Brasil (2011 – 2012)	35
Produção em volume de tinta (milhões de litros) por tipo de	36
aplicação no Brasil (2000 a 2012)	
Principais países onde se estuda a aplicação de radiação	
ionizante e tecnologias convencionais para o tratamento de	
água, efluentes e resíduos	49
Pesquisas desenvolvidas atualmente no mundo com água,	51
efluente líquido e resíduos sólidos	
Valores máximos permitidos para lançamentos de efluentes	56
em corpos d'água (Artigo 18 e 21) e para lançamento de	
efluentes em sistemas públicos de esgotos (Artigo 19A)	
Parâmetros físico-químicos a serem determinados no efluente	57
do processo de tinta de acordo com o Decreto do Estado de	
São Paulo 8468 de 1976	
Estudo comparativo da necessidade de água pelas indústrias	63
em todos os continentes, no ano de 1980 e 2000.	
Custo internacional das principais tecnologias para obtenção	64
de água	
Custos internacionais aceitáveis segundo a aplicação	65
Custo das principais tecnologias de POA	67
Identificação das amostras, doses aplicadas e análises	73
realizadas	
Parâmetros físico-químicos das amostras da Fase 1 em	79
comparação com o artigo 19A	
Parâmetros físico-químicos da Fase 2 em comparação com o	81
artigo 19A	
	Situação do mercado de tintas no Brasil (2011 – 2012) Produção em volume de tinta (milhões de litros) por tipo de aplicação no Brasil (2000 a 2012) Principais países onde se estuda a aplicação de radiação ionizante e tecnologias convencionais para o tratamento de água, efluentes e resíduos Pesquisas desenvolvidas atualmente no mundo com água, efluente líquido e resíduos sólidos Valores máximos permitidos para lançamentos de efluentes em corpos d'água (Artigo 18 e 21) e para lançamento de efluentes em sistemas públicos de esgotos (Artigo 19A) Parâmetros físico-químicos a serem determinados no efluente do processo de tinta de acordo com o Decreto do Estado de São Paulo 8468 de 1976 Estudo comparativo da necessidade de água pelas indústrias em todos os continentes, no ano de 1980 e 2000. Custo internacional das principais tecnologias para obtenção de água Custos internacionais aceitáveis segundo a aplicação Custo das principais tecnologias de POA Identificação das amostras, doses aplicadas e análises realizadas Parâmetros físico-químicos das amostras da Fase 1 em comparação com o artigo 19A Parâmetros físico-químicos da Fase 2 em comparação com o

LISTA DE TABELAS (continuação)

	Pági	na
TABELA 14	Redução % da DQO da fase 2	85
TABELA 15	Redução % da DQO da fase 3	85
TABELA 16	Variação da taxa média de remoção de DBO na fase 3	88
TABELA 17	Resultados da relação entre DBO/DQO na fase 3	88
TABELA 18	Redução de COT (%) nas fases 1, 2 e 3	97
TABELA 19	Resultados da taxa percentual de redução pH na fase 1	97
TABELA 20	Resultados da taxa percentual de redução pH na fase 2	97
TABELA 21	Resultados da taxa percentual de redução pH na fase 3	92
TABELA 22	Remoção percentual dos compostos orgânicos BTX, MIK e MPEAP após o tratamento com feixe de elétrons nas diferentes condições das fases 1, 2 e 3	110
TABELA 23	Relação do desempenho das principais tecnologias de irradiação aplicadas para tratamento de efluentes industriais	115

LISTA DE ABREVIATURAS

	Pagi	ına
ABRAFATI	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tinta	18
SITIVESP	Sindicato da Indústria de Tintas e Vernizes do Estado de São	
	Paulo	18
POA	Processo de Oxidação Avançada	19
MIBK / MIK	Methyl Isobutyl Ketone – Metilisobutilcetona	20
BINDER	Resina ou ligante	24
PVC	Policloreto de vinila	25
IR	Índice de Refração	26
SWCO	Supercritical Water Oxidation	42
NOX	Número de oxidação	43
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio	43
DQO	Demanda química de oxigênio	43
ppm	Parte por milhão	43
ppb	Parte por bilhão	43
BTX	Benzeno , Tolueno, Eltil Benzeno e Xileno	22
LAPPO	Laboratório de Pesquisa de Poluentes Orgânicos do	72
	CTR/IPEN	
IAEA	INTERNATION AGENCY ENERGY ATOMIC	49
COT	Carbono Orgânico Total	54
GPV	GRAVITY PRESSURE VESSEL	45
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	58
NBR	Norma Brasileira	21
SMEWW	STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF	57
	WATER & WASTEWATER	
EPA	ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY	74
GCMS	GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY	74
UV	Ultra Violeta	45

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais de tinta, de acordo com a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, ABRAFATI, e, no contexto local, a indústria de revestimentos poliméricos põe-se como um dos segmentos industriais mais significativos. Dentro desse segmento destaca-se o de tintas e vernizes, o qual se encontra dividido em setores, como: construção civil, repintura, solventes, complementos e industrial. Este último pode ainda ser subdivido em automotivo, trator, eletrodoméstico, construção naval, gráfico e outros. Somente o setor de tintas para indústria geral (eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, manutenção, dentre outros) consumiu, no ano de 2005, 141 milhões de litros. Já o mercado de tinta para montadoras foi de 39 milhões de litros, ao passo que o de repintura automotiva foi de 40 milhões de litros, totalizando, considerando outros segmentos, tais como imobiliária e tintas de impressão, o volume de 1026 milhões de litros. No ano de 2010, esse consumo foi de 174 milhões de litros para o segmento de indústria geral, sendo destes, 51 milhões de litros para as montadoras, outros 51 milhões de litros para o segmento de repintura, totalizando um volume global de todos os segmentos de tinta 1495 milhões de litros. Ao analisar o período considerado, observa-se que houve um aumento de consumo da ordem de 24,82 % no segmento de tintas para indústria geral, 4,08% no segmento das montadoras, 27,5% no segmento de repintura e 45,71% no segmento como um todo. Houve um crescimento geral muito representativo do setor no período considerado (ABRAFATI, 2013; SITIVESP, 2013).

A fabricação de tintas envolve operações unitárias e processos químicos que redundam na geração de diversos tipos de resíduos e efluentes líquidos. Estes têm sua principal origem nos processos de fabricação de resinas, tintas à base de água, tintas de eletroforese, tintas à base solvente (Dursun e Segul, 2006; Metcalf & Eddy, 2001, Nascimento, 2004). A crescente preocupação com o meio ambiente, na busca pela sustentabilidade, tem exigido das indústrias em geral a procura por tecnologias de preservação

ambiental mais limpas, de modo a fomentar que estas indústrias, especialmente no segmento de tintas e vernizes, consigam a melhoria de seus processos produtivos, minimizando os impactos ambientais, com produtos mais sustentáveis.

Esta nova postura fez com que as organizações industriais assumissem novas dimensões em relação a suas atitudes, principalmente quanto ao planejamento, à produção, à análise e à melhoria contínua de seus processos em relação ao meio ambiente (NBR ISO 14001:2004, Ribeiro Neto, Tavares e Hoffmann, 2008, Shigunov Neto e Campos, 2009).

Muitas organizações têm procurado implantar políticas e sistemas de gestão ambiental (NBR ISO 14001:2004) que levem em conta os requisitos legais e, consequentemente, a minimização dos possíveis impactos ambientais, tornando os seus produtos, processos e serviços ambientalmente corretos. Dentro dessa perspectiva, a eliminação e/ou redução de efluentes e resíduos industriais tem sido considerado um ponto relevante dentro do processo produtivo de tinta. Desse modo, novas tecnologias para o tratamento dos efluentes aquosos estão se tornando, gradualmente, disponíveis e mais competitivas. Entre estas técnicas destacam-se, por exemplo, as modernas técnicas de separação por troca iônica, a eletrodiálise, a ultrafiltração, a osmose reversa (Bao, Wang e Zhang, 2009) e os Processos de Oxidação Avançada, POA, utilizando aceleradores de feixe de elétrons, que serão apresentados neste presente projeto (Almeida et al, 2004; Almeida et al, 2005; APHA, 1997; Cooper et al, 1992; Duarte et al, 2002; Nickelsen e Cooper, 1992, Rela, C.,2006; Rela, P.2003).

A irradiação com feixe de elétrons tem-se mostrado eficiente na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais, tais como o benzeno, o tolueno, o xileno (BTX¹) e o fenol, bem como de compostos clorados, como o dicloroetano e o clorofórmio, e oxigenados, tais como a

¹ BTX ou BTEX – é um acrônimo utilizado para indicar os compostos derivados do petróleo – benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno.

metilisobutilcetona (MIBK)². Estudos também têm demonstrado a aplicação das técnicas de radiações ionizantes para decomposição de compostos orgânicos em efluentes derivados da produção de petróleo (Duarte,1999, Duarte et al, 2002, Metcalf & Eddy, 2001).

1.1 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é avaliar a eficiência da radiação por feixe de elétrons para tratamento e reutilização do efluente líquido gerado no processo de fabricação de tintas automotivas, repintura e industrial.

1.2 Originalidade e inovação

Na literatura consultada, há poucos casos de tratamento de resíduo e efluente de indústria de tinta e de resina. Contudo, para o do segmento indústria geral e automotivo através da utilização da técnica de radiação ionizante, não foi encontrado nenhum caso. Como evidências da pesquisa, há registros de algumas aplicações inovadoras desta tecnologia em outros tipos de efluentes e resíduos como, por exemplo, em água do mar (Lin *et al*, 1995; Nickelsen e Cooper, 1992; Almeida *et al*, 2005), óleo combustível (Scapin *et al*, 2009), tratamento de água (Waite *et al*, 1992, Sperling, 1997; Duarte, 1999; Chakinalaa et al, 2009; e Han, 2011a,b), tratamento de efluentes orgânicos domésticos (Waite *et al*, 1992, Duarte, 1999) e de tintas gráficas e de tinturaria (Han, 2011a,b; Selambakkannu et al, 2011).

As fábricas de resinas, tintas e vernizes geram, como subproduto de seus processos, resíduos e efluentes que necessitam ser tratados, e a utilização da tecnologia de radiação ionizante para o tratamento desses efluentes principalmente pode ser um marco para o segmento. A possibilidade da aplicação dessa técnica tem as seguintes vantagens: a minimização dos possíveis impactos ambientais; a minimização de possíveis danos ao ser humano; a possibilidade de

² MIBK ou MIK - Methyl Isobutyl Ketone - Metil isobutil cetona - CAS No.: 108-10-1

redução de custo; o provável reaproveitamento da água do tratamento, como água de reúso, para lavagem de piso e rega de jardins; além da possibilidade de economia de consumo de água industrial.

Todas as oportunidades apresentadas podem significar um diferencial tecnológico, ambiental, econômico, social e competitivo para as organizações.

1.3 Justificativas

Conforme informações recebidas da empresa de tinta geradora do efluente, na qual se realizou o estudo de caso, os gastos com o tratamento do resíduo gerado (lodo) após o tratamento do efluente industrial giravam, em agosto de 2009, perto de R\$ 200,00 por tonelada de resíduo tratado. Anualmente, esses gastos podiam chegar a valores entre R\$ 250.000,00 e 300.000,00 por ano. O tratamento utilizado é um processo físico-químico, para fazer a adequação do efluente final ao Artigo 19A do Decreto Estadual 8468 de 1976, que trata dos requisitos para lançamento de efluente de tratamento de sistema de esgoto,

A empresa fornecedora do resíduo estava à procura de tecnologias para minimizar os impactos ambientais gerados com os resíduos e efluentes produzidos, razão pela qual se iniciou esse estudo. Dentre os outros motivos que justificaram a realização do presente trabalho podem ser apontados:

- a) A minimização do problema ambiental;
- b) Utilização de uma técnica inovadora na área de processos de revestimentos poliméricos;
- c) A possibilidade de inertização dos resíduos sólidos perigosos que se encontram em suspensão;
- d) A geração de resíduos inertes, após processamento por radiação ionizante:
- e) A possibilidade de minimização dos riscos ambientais do processo;
- f) A minimização da possível geração de gases no processo;

- g) A possibilidade de reúso da água do efluente tratado com radiação ionizante, para rega e lavagem de pisos;
- h) A simplificação e agilidade do tratamento de efluente, em comparação com os métodos tradicionais.

Cabe ressaltar que este estudo é relevante diante das justificativas apresentadas anteriormente, por ser uma alternativa de tratamento sustentável, tanto do ponto de vista ambiental, como do econômico e social, o chamado tripé da sustentabilidade.

No capítulo 2 Fundamentos teóricos, encontram-se os principais tópicos relacionados ao desenvolvimento do presente estudo.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Em virtude da natureza multidisciplinar do presente trabalho, é relevante por apresentar os fundamentos teóricos dos tópicos mais importantes a serem discutidos, como os conceitos relacionados à tinta (composição, processo de fabricação, efluentes gerados e tratamento convencional), conceitos básicos da radiação por feixe de elétrons e suas aplicações, a legislação vigente e o conceito de reúso dos efluentes tratados.

.

2.1 A tinta

O conhecimento a respeito da tinta de uma forma mais detalhada se faz necessário para compreender a origem e a formação dos resíduos e efluentes gerados por esse produto químico. Partindo dessa premissa, na sequência são apresentados o conceito de tinta, a composição dos elementos básicos que a formam, os processos de formação de filme e o processo produtivo.

O porte da indústria de tintas, somente no mundo ocidental, gira em torno de bilhões de dólares. Toda esta importância envolvida busca atender às mais diversas finalidades, tais como: embelezamento, proteção, iluminação, sinalização e higiene das superfícies dos edifícios, automóveis, eletrodomésticos, somente para citar algumas das aplicações. Do ponto de vista da relação custobenefício, as tintas são, na realidade, o produto que apresenta o melhor desempenho pela sua praticidade e flexibilidade (Fazenda, 2008, Körbahta, B. K, Tanyolac, A.,2009, SITEVESP, 2013).

Por exemplo, uma tinta com espessura de 75 µm representa somente 0,8% do valor de um carro médio e, ainda assim, o protege de corrosão, provê cor e aspecto glamoroso. Uma tinta com espessura de um décimo de fio de cabelo humano protege a lata de alimentos contra corrosão, mantém o sabor, embeleza

a embalagem, tudo a custo não superior a 0,4 % do custo total de venda ao consumidor da lata com seu conteúdo. (Fazenda, 2008)

2.1.1 Composição

Uma tinta pode ser conceituada como uma película ou um filme ou mesmo uma camada polimérica formada, capaz de proteger, de sinalizar, de iluminar ou, ainda, de embelezar o substrato em que a mesma é aplicada. Basicamente, esse composto polimérico é formado por elementos como resina, pigmentos, cargas, solvente e aditivos (Fazenda, 2008, Nascimento, 2004, SITEVESP, 2013).

2.1.1.1 Resina

A resina é o principal componente da tinta e pode adquirir outros nomes como, binder ou ligante. Ela é uma das responsáveis pela formação dos chamados "sólidos da tinta", assim como pela formação do filme e pela aglutinação e envolvimento dos pigmentos na tinta (Fazenda, 2008, Nascimento, 2004). O nome de uma tinta é dado em função do tipo de resina existente na mesma. Por exemplo, tinta acrílica recebe esse nome porque a resina utilizada é a acrílica. Tinta epóxi, recebe este nome porque a resina usada na fabricação é a resina epóxi e assim sucessivamente. As resinas utilizadas nos processo de fabricação de tintas podem ser classificadas, de acordo com a origem, em resinas naturais e resinas sintéticas.

a) Resinas naturais

De acordo com Fazenda (2008), produtos naturais que contêm polímeros na sua composição têm sido usados como materiais resinosos para a fabricação de tintas. Dentre esses produtos podem ser citados: o piche, o leite, o ovo, a goma arábica, a cera de abelha, os quais já eram conhecidos pelos antigos egípcios e antigos gregos, que em combinação com alguns minerais, eram utilizados para a fabricação de tintas. Ainda de acordo com Fazenda (2009), os

chineses, já nos séculos XII e XIII, haviam desenvolvido tintas e vernizes que conferem à madeira um bonito revestimento; estas eram denominadas de "laca chinesa", cujo constituinte principal era um composto fenólico insaturado de origem vegetal.

b) Resinas sintéticas

O primeiro polímero sintético foi o poli(cloreto de vinila), PVC, como resultado de uma polimerização; em 1839 foi descoberto o poliestireno tão logo o estireno havia sido sintetizado. Foi a partir do início do século XX que ocorreu o grande desenvolvimento tecnológico em tintas e afins; a associação de matérias-primas de origem vegetal com produtos oriundos da carboquímica permitiu o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, pigmentos e solventes. Posteriormente, a petroquímica passou a se constituir na fonte mais importante de materiais-primas para tintas e correlatos (Fazenda, 2008). As principais resinas sintéticas utilizadas nos processos de fabricação são as alquídicas, que são formadas por um poliéster modificado com óleo; as acrílicas; as fenólicas; a borracha clorada; a nitrocelulose; as epoxídicas; o poliuretano, o poliéster e as amínicas, dentre outras (Nascimento, 2004).

2.1.1.2 Pigmentos

Os pigmentos são definidos como materiais sólidos, insolúveis, responsáveis pela cor, opacidade e proteção. Também podem ser definidos como o material sólido finamente dividido, insolúvel no meio, utilizado para conferir cor, opacidade, certas características de consistência e outros efeitos. Essas substâncias encontram-se divididas em dois grandes grupos, que são os pigmentos inorgânicos e os pigmentos orgânicos.

a)Pigmentos inorgânicos

O pigmento inorgânico ou carga é um tipo especial de pigmento que não possui a capacidade de fornecer opacidade à tinta. Contudo contribui para a melhoria do filme com propriedades, tais como, aumento da resistência física, proteção anticorrosiva, aumento do teor de sólidos, lixabilidade e resistência a abrasividade, dentre outras características. São exemplos deste tipo o carbonato de cálcio e a sílica.

Já os pigmentos inorgânicos verdadeiros, de acordo com Fazenda (2008), são assim chamados porque conferem a opacidade ao filme, além de outras propriedades. Uma propriedade física importante em um pigmento é o índice de refração IR³. Dentre os principais tipos de pigmentos inorgânicos utilizados em tintas citam-se o Dióxido de titânio (TiO₂) Rutilo e o Anatase – principal pigmento utilizado no processo de fabricação de tinta. É um pigmento branco. Possui uma ampla faixa de aplicação; o óxido de ferro, que possui uma grande importância, devido à variedade de cores, baixo custo, estabilidade e natureza não tóxica. São usados como pigmentos de cores primárias e em tintas de proteção anticorrosivas óxido de cromo verde – é um tipo de pigmento usado pela sua estabilidade química. Cromatos de chumbo, representam uma classe de pigmentos inorgânicos amarelos e laranja, Cromatos de zinco apresentam características anticorrosivas. Azul da Prússia, também chamado de azul de ferro, é um dos pigmentos mais antigos utilizados para aplicação em tintas de impressão, roto e flexográficas e tintas litográficas de zinco dentre outras.

b)Pigmentos orgânicos

O pigmento orgânico, como o próprio nome indica, são substâncias orgânicas corantes, insolúveis no meio em que estão sendo utilizadas e, normalmente, não têm características ou funções anticorrosivas. Todos os pigmentos orgânicos apresentam em sua estrutura química, grupamentos chamados de cromóforos, que são responsáveis pelo fenômeno da cor. Apresentam ainda grupamentos chamados de auxocromos que são aqueles que modificam e/ou intensificam as propriedades de cor como intensidade, tonalidade e limpeza.

-

³ **Índice de Refração** – IR – é uma propriedade associada à estrutura cristalina e, portanto, fora do controle do fabricante.

2.1.1.3 Solvente

Os solventes são em geral produtos que possuem grande capacidade de dissolver outros materiais sem alterar as propriedades químicas. A esse tipo de interação é dado o nome de solubilização. Baseado nesse conceito, pertencem também a essa classe de produtos os plastificantes. Contudo, seu elevado ponto de ebulição os caracteriza como materiais não voláteis nas condições ambientais, bem diferente dos solventes que são voláteis. Os solventes são usados nas tintas para duas finalidades, que são a de solubilizar a resina, o material responsável pela formação de filme, e a de conferir viscosidade adequada para facilitar a aplicação da tinta (Fazenda, 2008, Nascimento, 2004).

a)Classificação dos solventes

Os principais grupos de solventes utilizados em tintas são (Fazenda, 2008, Nascimento, 2004):

- a)Terpenos são solventes obtidos de pinho na realidade esses produtos representam uma mistura de compostos insaturados cíclicos contendo 10 átomos de carbono e 16 de hidrogênio;
- b) Hidrocarbonetos são solventes muito usados nas tintas devido ao seu baixo custo e compatibilidade com a maioria das resinas. Essa classe pode ainda ser subdividida em:
 - i.Alifáticos são as parafinas caracterizadas pelo baixo poder de solvência e suave odor, por exemplo, aguarrás e a nafta alifática;
 - ii.Cicloparafinas caracterizam pela estrutura cíclica que confere um maior poder de solvência e menor volatilidade em relação aos compostos alifáticos, por exemplo, ciclohexano;
 - iii. Aromáticos são hidrocarbonetos que possuem em sua estrutura um anel benzênico. Em relação aos compostos alifáticos, apresentam um maior poder de solvência e odor. São representantes desse grupo: benzeno, tolueno, ortoxileno, meta-xileno e paraxileno.

- c) Solventes oxigenados são aqueles tipos de solvente que possuem átomos de oxigênio na molécula. A presença desse átomo de oxigênio contribui para o aumento da polaridade do composto. Cabe ressaltar que em função da polaridade, muito desses solventes são hidrossolúveis. Os maiores exemplos desses produtos são alcoóis, ésteres, cetonas e glicóis:
 - i.Alcoóis Diferem dos compostos alifáticos pela substituição do hidrogênio pelo grupo hidroxila. São exemplos desse grupo: metanol, etanol, propanol, isopropanol, nbutanol e isobutanol;
 - ii.Ésteres são os mais importantes para aplicações em tintas, e seus derivados são acetatos, porque são excelente solubilizadores de resinas sintéticas (acrílicas, poliuretânicas e polímeros celulósicos, dentre outros). Esses produtos caracterizam por um odor agradável, por exemplo, o acetato de metila, acetato de etila e acetato de butila;
 - iii. Cetonas são caracterizados pela presença do grupamento cetônico. São solventes para uma variedade maior de resina do que os ésteres e se distinguem em relação a estes pelo maior poder de solvência. As cetonas são usadas em resinas insolúveis em hidrocarbonetos e alcoóis, por exemplo, propanona (acetona), butanona (metietilcetona MEC ou MEK);
 - iv. Glicóis os solventes glicólicos são geralmente compostos bifuncionais que possuem funções éter (-O-), álcool (-OH) ou éster (-COOR). Possuem bom poder de solvência devido ao fato de possuírem estes dois grupos que conferem alta polarização à molécula e, portanto, miscibilidade em água. São exemplo: éteres glicólicos (monoetiléter de etileno glicol, conhecido como cellosolve, etildiglicol, conhecido como carbitol), ésteres glicólicos (acetato do etilglicol conhecido como acetato de cellosolve) (Fazenda, 2008).
- d) Furano são éteres cíclicos cuja aplicação específica é no campo analítico.
 Possuem alto poder de solvência, por exemplo, o furano e o tetrahidrofurano.

- e) **Nitroparafinas** são compostos alifáticos que possuem um grupo (NO₂). A taxa de evaporação é aproximadamente igual à do acetato de bulita. Esses compostos podem substituir parcialmente os solventes aromáticos, por exemplo, 2 nitropropano e
- f) Clorados são solventes que possuem aplicação limitada em tintas. São mais usados como solventes de limpeza e desengraxantes. São muito tóxicos, por exemplo, o cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno e percloroetileno (Fazenda, 2008).

2.1.1.4 Aditivos

Os aditivos são substâncias utilizadas no processo de fabricação de tintas e raramente deixam de serem incluídos no rol de matéria-prima. Os aditivos entram na totalidade da formulação de tinta em quantidades que não excedem a 5%. São substâncias que, incorporadas à tinta, influem significativamente no processo de fabricação e no desempenho da mesma. Dentre as principais características que um aditivo confere à tinta podem ser citados a estabilidade, a aplicabilidade, a qualidade, e o aspecto do filme e outras características (Fazenda, 2008, Nascimento, 2004). Em relação ao mecanismo de ação, os aditivos podem ser divididos em quatro grupos, que são a cinética, a reologia, o processo e a preservação. Contudo cabe lembrar que dada a complexidade de um sistema de pintura, um aditivo pode assumir funções múltiplas, o que exige do formulador um trabalho meticuloso e criterioso para o equilíbrio de sua formulação.

2.1.2 Classificação das tintas

As tintas podem ser classificadas de acordo com o mecanismo de formação e de acordo com o tipo.

2.1.2.1 Mecanismo de formação

De acordo com o mecanismo de formação, a tinta pode ser classificada em: tintas termofixas, que são tintas cujo filme, após ser formado, não redissolve no solvente, como os esmaltes sintéticos; as tinta epóxi, poliéster, poliuretano, dentre outras e podem ser termoplásticas, que são aquelas que, após o filme ser formado, não resistem a solventes fortes e terminam por redissolver no solvente, como a laca nitrocelulose e a laca acrílica.

2.1.2.2 Tipos de tinta

De acordo com Nascimento (2004), a tinta pode ser classificada quanto ao tipo em:

- a) Esmalte sintético ou tintas de secagem por oxidação é outra forma de analisar o tipo de tinta. Nessa classificação estão as tintas cujo filme se forma através da reação do polímero com o oxigênio do ar. Exemplo – esmalte sintético de secagem ao ar, tinta óleo.
- b) Lacas ou também conhecidas tintas de secagem ao ar conforme o próprio nome diz, são tintas que, após a evaporação do solvente, a película se forma. Ex. Laca nitrocelulose e laca acrílica.
- c)Tintas de dois componentes ou tintas catalisadas são tintas que, para formar o filme, há a necessidade da adição de um agente de cura, também conhecido como catalisador. Ex. tinta epóxi e tinta poliuretano.
- d)Tintas de cura por calor ou secagem estufa são tintas cujo mecanismo de formação de filme há a necessidade de calor. Enquadra-se nesse grupo o esmalte à base de resina poliéster, silicone dentre outras.

2.1.3 Processo de fabricação de tinta

O processo de fabricação e aplicação de tintas e vernizes envolve múltiplas tecnologias e áreas do conhecimento como, por exemplo, a química, a física, a biologia, a ciência dos polímeros, a eletroquímica, a química de superfície dos metais, a físico-química, a química dos coloides, dentre outras. O processo de fabricação de tinta industrial, automotiva, de manutenção e eletrodomésticos, envolve as seguintes etapas: (ABRAFATI, 2013; Finger et al, 2006; Nascimento, 2004; Oliveira, L., 2003 e SITIVESP, 2013).

- a)Separação e Pesagem;
- b) Pré-mistura;
- c) Moagem;
- d) Completagem;
- e) Acerto de cor;
- f) Controle de qualidade e
- g) Filtração e enlatamento.

Todo processo tem o seu início na seleção das matérias-primas que farão parte do processo de fabricação. Vale lembrar que estas são medidas de acordo com as especificações de fabricação, encontradas na ordem de produção ou ordem de fabricação. Somente após todos os insumos serem devidamente separados e quantificados de acordo com uma receita é que o processo tem o seu início. Na FIG. 1 é apresentado um fluxograma com as etapas do processo de fabricação de uma tinta à base de solvente. O diagrama em questão é relevante para o estudo, pois, através desse elemento, pode-se compreender, inclusive, as possíveis fontes de geração dos resíduos em cada uma das etapas do processo produtivo. Embora esse fluxograma trate de um processo de fabricação de tintas à base de água, ou mesmo sem solvente, é muito semelhante, quanto aos passos a serem seguidos.

No caso de tintas à base de água, o processo envolve menos fases, sendo a fase crítica a dispersão dos pigmentos na resina. É importante ressaltar que essa é uma das possíveis etapas de saída de resíduos e efluentes do processo para serem encaminhados para a Estação de Tratamento de Efluente, ETE (ABRAFATI, 2013, Fazenda, 2008 e Nascimento, 2004).

Na FIG.1 é apresentado um fluxograma do processo de fabricação de tintas onde podem ser observados os pontos de geração dos efluentes e resíduos.

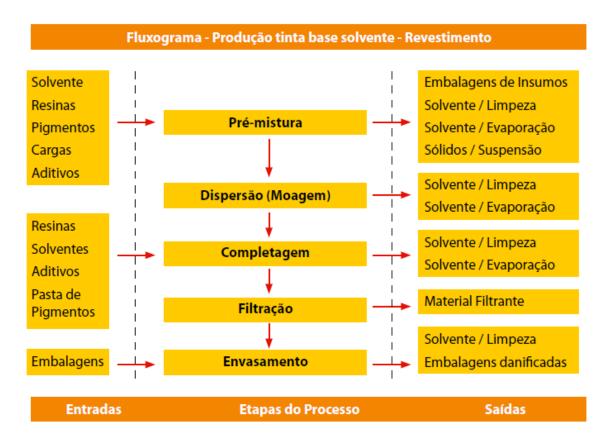


FIGURA 1 - Fluxograma do processo de produção de tintas à base de solvente (CETESB, 2006)

2.1.4 Mercado de Tintas

O Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais de tintas e são fabricadas no país tintas destinadas às mais variadas aplicações, com tecnologia de ponta e grau de competência técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção. O mercado de tintas é formado por centenas de fabricantes, de grande, médio e pequeno porte e estes fabricantes encontram-se espalhados por todo o Brasil (ABRAFATI, 2013).

Dados a respeito do mercado de tintas em relação ao faturamento (em milhões de dólares), volume produzido (em milhões de litros), volume de importação e exportação (em milhões de dólares), capacidade instalada (em bilhões de litros por ano), número de empregados diretos, crescimento do período de 2012/2011 e previsão do crescimento 2013/2012, encontram-se apresentados na TAB.1.

TABELA 1 - Situação do mercado de tintas no Brasil (2011- 2012)

	2011	2012	
Faturamento líquido em bilhões US \$	4,5	4.28	
Volume produzido em bilhões de litro	1,398	1,398	
Exportações (US \$ milhões)(*)	-	187	
Importações (US \$ milhões) (*)	*	192	
Capacidade instalada	Mais de 1,7 bilhão de litros por ano		
Empregados diretos (mil trabalhadores)	19,4		
Crescimento 2012/21011(%)	0,022		
Previsão de crescimento 2013/2012 (%)	3		

Fonte - ABRAFATI (2013)

Os números apresentados pelo estudo da ABRAFATI (2013), em termos de faturamento, são representativos para o segmento industrial em questão, quando comparados com outros segmentos. Em relação ao mercado de tintas e revestimento, está dividido praticamente nos segmentos de tinta imobiliária, automotiva (montadoras), repintura automotiva e industrial. Nesse trabalho outros segmentos de tinta e revestimentos não serão tratados. Entendese por outros segmentos as tintas utilizadas para impressão, gráfico, têxtil, entre outros.

De acordo com a ABRAFATI (2013) os números do setor por segmento no período de 2000 a 2012, em relação aos volumes de tintas produzidos, estão apresentados na TAB.2.

Esses dados mostram a evolução do mercado para os segmentos imobiliário, repintura automotiva, automotivo e industrial. Pode-se observar nos dados apresentados o grande volume de tintas produzido para o segmento imobiliário, muito superior aos demais segmentos. Para se ter uma ideia do volume do mercado de tintas imobiliárias, considerando o ano de 2012, o mercado de repintura automotiva representou 13% do volume produzido de tintas imobiliárias, já os mercados de tinta automotiva e industrial representaram 10% e 34%, respectivamente.

TABELA 2 - Produção em volume de tinta (milhões de litros) por tipo de aplicação no Brasil (2000 a 2012)

Ano	lmobiliária	Repintura	Automotiva	Industrial	Total
2012	2728	355	281	919	4282
2011	2865	355	309	965	4503
2010	2470	310	270	850	3900
2009	1936	246	204	648	3033
2008	1983	262	221	727	3193
2007	1448	223	171	600	2442
2006	1206	191	152	501	2050
2005	1110	180	135	455	1880
2004	888	139	107	366	1500
2003	792	119	79	330	1320
2002	672	101	67	280	1120
2001	837	128	90	350	1405
2000	910	140	90	380	1520

Fonte – ABRAFATI (2013)

Ainda de acordo com a TAB.2 é possível notar o crescimento em todos os segmentos de tinta. Cabe ressaltar que percentualmente o segmento de tinta automotiva foi o que mais cresceu. O crescimento dos segmentos percentualmente no período 2000 a 2012, foi de 199,78% para imobiliária,

153,57% para o segmento de repintura automotiva, 212,22% para o segmento automotivo (montadora) e 141,84% para o segmento industrial. Já o segmento que teve o menor crescimento no período foi o de indústria.

Baseados nos dados publicados no site da ABRAFATI (2013), é possível determinar a media aritmética de crescimento anual para esses segmentos, ao longo do período de treze anos (de 2000 a 2012). Os valores encontrados para esse crescimento foram: 16,30% para o segmento automotivo, 15,30% para o imobiliário, 11,76% para o segmento de repintura automotiva e, finalmente, 10,85% para o segmento industrial.

O crescimento do mercado de tintas e vernizes ao longo dos anos, conforme demonstrado pelos gráficos anteriores, implica também o aumento dos resíduos e efluentes industriais do processo de fabricação de tintas e vernizes.

2.2. Tratamento dos efluentes do processo de fabricação de tintas

Durante a fabricação, há várias possibilidades de geração de produtos residuais, sendo os mais comuns aqueles que caem no chão durante o transporte, a alimentação dos equipamentos de fabricação no sistema de exaustão, na dispersão dos pigmentos, no enchimento e na fabricação de resinas (ABRAFATI, 2013, APHA, 1997, NBR 10004:2004, Dursun e Sengul, 2006, Fazenda, 2008, Nascimento, 2004, Oliveira, L., 2003 e SITIVESP, 2013).

Com o crescimento em larga escala das indústrias, tem surgido uma multiplicidade de processos que geram vasta gama de produtos. O tratamento adequado dos efluentes líquidos gerados necessita de grandes esforços nos estudos e pesquisas para que se busque o tratamento mais adequado em termos de eliminação dos riscos ao meio ambiente e saúde humana, a um custo razoável e dentro dos requisitos legais vigentes. Quando se pensa em tratar um

determinado efluente industrial gerado, deve-se, em primeiro lugar, caracterizá-lo e determinar as condições nas quais o mesmo deve ser disponibilizado. Esses passos iniciais são importantes e antecedem a implantação e/ou adequação de qualquer sistema de coleta e tratamento que se tenha em mente a ser implantado.

A geração dos efluentes ocorre justamente ao término do processo de fabricação de tinta, especificamente durante a fase de limpeza em geral (equipamentos e chão de fábrica). Os efluentes e resíduos gerados nessa fase encontram-se contaminados com resina, pigmentos, cargas e solventes. As fábricas de tinta, ao término do processo produtivo, geralmente, fazem o encaminhamento de todos efluentes e dos resíduos sólidos gerados, para um tipo especifico de tratamento. Estes efluentes são encaminhados então para uma Estação de Tratamento de Efluentes, ETE, com o objetivo de tratar os resíduos e efluentes, destinando-os de maneira correta, contribuindo dessa forma para a preservação ambiental e para a sustentabilidade dos recursos naturais.

Em relação aos resíduos sólidos existentes em suspensão no efluente, estes são separados por processos: físicos, físico-químicos, condensados e encaminhados para fornos de coprocessamento, para a descaracterização e destruição, ou para aterros industriais classe I ou classe II, dependendo da composição dos mesmos após o tratamento, de acordo com a NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos, gerando custos enormes para as organizações.

Outro fator a ser levado em conta são os custos associados ao uso da água industrial, utilizados de diversas formas no processo produtivo, seja como matéria-prima, ou como elemento de lavagem e limpeza dos equipamentos empregados. Esse insumo tem um valor considerável no processo e, cada dia, esse custo tende a aumentar, tendo em vista, que a água é um recurso natural escasso e limitado. Fatos como esses têm contribuído para que as organizações estejam cada vez mais atenta ao processo produtivo para avaliar o que poderia ser feito em termos de minimização dos impactos ambientais. A utilização de instrumentos como: coleta seletiva, PGRS (Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos), inventário e sistemas declaratório de resíduos, monitoramento, fiscalização, cooperação técnico-financeira entre os setores privado e público,

acordo setoriais, incentivo à pesquisa científica e quando possível, de técnicas de logística reversa, dentre outras, têm sido formas encontradas pelas organizações para contribuir para a minimização dos problemas ambientais e melhoria do processo produtivo (Rocha, Roza, e Silveira, 2005).

Os sistemas de tratamento de efluentes consistem de métodos físicos, químicos e biológicos que visam à remoção parcial ou total dos agentes que provocam a poluição presente no fluído, em geral água (Dursun e Sengul, 2006, Oliveira, L., 2003)

2.2.1 Processo físico

Com relação aos processos físicos utilizados nos sistemas de tratamento de efluentes e resíduos, na realidade, estes não conseguem eliminar as características de periculosidade(corrosividade, toxicidade, reatividade, inflamabilidade e patogenicidade), servindo apenas para atenuar e efetuar a concentração dos resíduos ou dos efluentes. Dentre os processos físicos de tratamento podem ser citados o gradeamento, a sedimentação, a decantação, a filtração e a flotação (NBR 5764:1986, NBR 10004:2004; DECRETO Estadual 8468:1976, Dursun e Sengul, 2006, Metcalf & Eddy, 2001, Nascimento, 2004, Sperling, 1997).

Deve-se ressaltar que esses métodos, quando aplicados, são utilizados através de um conjunto de operações unitárias. A fase inicial de todo o processo começa com o pré-tratamento do efluente, conforme observado na FIG.2. A finalidade da etapa de pré-tratamento é de separar os sólidos de maior dimensão e os líquidos imiscíveis em água que, portanto, podem ser segregados, por constituírem uma fase não aquosa de volume também considerável. Para os sólidos, são utilizadas as tradicionais grades, as peneiras estáticas, as peneiras rotativas e as caixas de sedimentação.



FIGURA 2 - Tratamento Físico de uma ETE

Estes elementos separadores são importantes, principalmente para a proteção dos equipamentos à jusante, como válvulas, bombas, agitadores, e a própria tubulação, contra entupimentos e desgaste por abrasão. Em relação à parte líquida do efluente são utilizados flotadores, decantadores e os tanques de remoção (Sperling, 1997).

2.2.2. Processo físico-químico

Os processos físico-químicos, por envolverem reações químicas, tornam-se mais eficazes em relação à eliminação das características de periculosidade dos resíduos. Contudo, alguns podem gerar impactos ambientais principalmente porque, ao término de todo o processamento do efluente, são gerados lodo, que necessitam de um tratamento e disposição final ao concluir o processo (Metcalf & Eddy, 2001, Oliveira, L., 2003, Sperling, 1997).

Esses tratamentos compreendem a neutralização, o acerto da temperatura e do pH, a diminuição de cor e da turbidez e a floculação do efluente. Outros reagentes adicionados nesta fase são os floculantes (sulfato de alumínio, cloreto férrico, polímeros) que induzem a sedimentação dos resíduos a decantação ou a flotação mais eficiente do efluente. A decantação facilita a

retirada de partículas em suspensão que, quando agregadas pelo floculante, formam conglomerados mais densos que o meio líquido. A flotação é menos comum e forma flocos menos densos, que sobem à superfície do líquido. Ambos podem requerer auxílio mecânico na separação dos sólidos, conforme demonstrado na FIG.3.



FIGURA 3 - Sistema para tratamento físico-químico de uma ETE (Filtrando, 2011)

Entretanto, para vários processos industriais (em especial os orgânicos) estes métodos são insuficientes para a remoção completa das impurezas, especialmente no tocante à Demanda Bioquímica de Oxigênio, DBO, e à cor (Metcalf & Eddy, 2001, Oliveira, L., 2003, Sperling, 1997).

2.2.3 Processo biológico

Os processos biológicos baseiam-se na otimização artificial e controlada da degradação que naturalmente ocorreria no corpo receptor do efluente (rio, lago ou mar). Faz-se a contenção do líquido e a aceleração do processo bioquímico, de forma a degradar o fluído a ser descarregado para níveis toleráveis ao depositário em suas condições naturais. Normalmente, inicia-se o processo com um meio habitado por microrganismos aeróbios, que consomem oxigênio e, em geral, requerem algum dispositivo mecânico de aeração. O líquido resultante está, muitas vezes, pronto para ser despejado no ambiente. A carga poluidora pode ser reduzida em até 95% dos teores iniciais, ou mais (FIG. 4).



FIGURA 4 - Sistema de tratamento biológico de uma ETE (Lwarcel celulose, 2011)

Processos biológicos não costumam ser utilizados nos segmentos industriais que envolvem tintas e vernizes para tratamento dos resíduos, a não ser que se tenha um sistema conjugado para o tratamento dos efluentes domésticos cuja carga orgânica seja muito alta (DECRETO Estadual 8468:1976; Finger *et al*, 2006; Oliveira, L., 2003).

2.3 Etapas dos processos convencionais

O tratamento de efluentes em estações de tratamento convencionais envolve o tratamento primário, o secundário e o terciário (Braile, e Cavalcanti, 1979, APHA,1977).

2.3.1 Tratamento Primário

No tratamento primário, utilizam-se processos físico-químicos. Nesta fase do processo, o efluente é preparado para a fase seguinte, que na maioria dos casos, emprega o processo biológico. Os processos físicos são empregados

para a remoção de sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras. Para que estes objetivos possam ser alcançados, utilizam-se grades, peneiras (simples ou rotativas), caixa de areia, decantadores, dentre outros. Já os métodos químicos e físico-químicos são utilizados para a remoção de material coloidal, cor, turbidez, odor, ácidos, álcalis, metais pesados e óleos, onde a neutralização do efluente é necessária para evitar o lançamento do efluente tratado com acidez e alcalinidade fora das faixas especificadas. Estas ações se fazem necessárias para atender aos requisitos legais, manter o meio ambiente sustentável e também como medida necessária para proteção de tratamentos subsequentes.

2.3.2 Tratamento secundário

Os processos biológicos são os predominantes nessa fase e estes podem ser do tipo aeróbio ou anaeróbio.

- a) Processo aeróbio (com O₂) neste tipo de processamento, a decomposição da matéria orgânica dos efluentes é realizada por microrganismos aeróbios e facultativos. Este tipo de processamento pode ser classificado em: lodo ativado, filtro biológico e lagoa de estabilização aeróbia, e
- b) Processo anaeróbio (sem O₂) já neste tipo de processamento, a decomposição da matéria orgânica é feita na ausência de oxigênio, sendo a principal aplicação na digestão de rejeitos industriais de alta carga orgânica.

2.3.3 Tratamento terciário

Este tipo de tratamento tem o objetivo de ter um efluente de alta qualidade ou de promover a remoção de substâncias recalcitrantes⁴ das fases anteriores. Os processos de tratamento terciários mais utilizados são: adsorção

⁴ **Recalcitrantes** – são substâncias de difícil degradação, substâncias persistentes no meio do efluente.

em carvão ativado, osmose reversa, eletrodiálise, troca iônica, ultrafiltração, oxidação química e remoção de agentes patógenos.

Novas tecnologias para o tratamento dos efluentes aquosos estão, gradualmente, tornando-se disponíveis e mais competitivas. Entre estas técnicas destacam-se, por exemplo, as modernas técnicas de separação, por troca iônica, a eletrodiálise, a ultrafiltração, a osmose reversa e os Processos de Oxidação Avançada, POAs (Finger *et al*, 2006; Sampa, , Rela, e Duarte, 1998, Oliveira, 2003).

2.4 Processos de tratamento por oxidação

Os processos de oxidação química são promissores para recuperação do meio ambiente. Esses processos objetivam a degradação de compostos orgânicos tóxicos por meio da formação de moléculas mais simples. O caminho mais eficiente para a oxidação é por ataque com radical hidroxila (OH) (Duarte, 1999). Existem vários processos para gerar estes radicais em água, que são conhecidos como Processos de Oxidação Avançada, POAs. Estes utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, UV e radiação ionizante (Kidman, and Tsuji, 1991).

- a) Oxidação supercrítica da água processo conhecido como SWCO, Supercritical Water Oxidation. O processo tem como princípio a combustão, na presença de oxigênio, de produtos orgânicos, biológicos e alguns materiais inorgânicos em suspensão ou dissolvidos em água. O processo ocorre em um sistema fechado com pressão e temperatura acima do ponto crítico da água (217 bar e 374° C). Neste ambiente, a viscosidade da água é cerca de 20 vezes menor do que o normal, aumentando a difusividade molecular por um fator 10 e também as propriedades de transporte de massa e de solvente da água, tornando a água completamente miscível com gases como dióxido de carbono (CO₂) e oxigênio (O₂).
- b) **Genesyst GPV SCWO –** Este é um tipo de processamento considerado uma variação do processo SCWO. A sigla GPV significa (*gravity*

pressure vessel) neste processo o reator aberto é posicionado a uma profundidade de 1.500m a 3.600m abaixo do nível do solo. Esta configuração permite o processamento contínuo de efluentes líquidos e lodos abrasivos que não podem ser bombeados à elevada pressão por métodos economicamente viáveis. Não produz odores, gases NOX, CO ou outros gases (Rela, 2003).

- c) **UV/O₃/H₂O₂ Oxidação –** De acordo com Rela (2003) este processo é conhecido como ULTROX. Combina quantidades de agentes oxidantes O₃ (ozônio) e H₂O₂ (peróxido de oxigênio) com a catálise de luz UV (ultravioleta) para destruição de contaminantes orgânicos presentes em água. A luz ultravioleta transforma o ozônio e o peróxido de oxigênio em radicais altamente reativos (OH), que oxidam os contaminantes orgânicos transformando-os em dióxido de carbono, água e traços de sais inorgânicos. Em adição, a luz UV pode excitar o soluto orgânico para níveis elevados, tornando-os fáceis de ser oxidados. O processo apresenta-se apropriado para baixos níveis de contaminação de compostos orgânicos com concentração de 0,01 ppm a 150ppm
- d) **UV/H₂O₂ Oxidação –** É processo semelhante ao UV/O₃/H₂O₂ Trabalha dentro do mesmo princípio, todavia, o desempenho é melhor para concentrações entre 1 ppm e 10.000 ppb. Este processo não utiliza o agente oxidante ozônio, entretanto requer um tratamento mais cuidadoso do efluente antes de ser submetido a este processo e deve ser combinado com um dos seguintes processos: arraste por vapor, ultrafiltração, oxidação catalítica da fase gasosa. (Rela, 2003)
- e) UV/ O_3 Oxidação o processo é semelhante ao ULTROX, a única diferença está na não utilização do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Este processo deve ser combinado com outro processo de tratamento (por exemplo, o tratamento biológico), e o efluente deve ter uma concentração máxima de 900ppm de demanda química de oxigênio (DOO).

2.5 Aplicação da radiação ionizante no tratamento de efluentes

No processo de oxidação avançada utilizando radiação ionizante empregam-se, basicamente, dois tipos de irradiadores: aqueles que utilizam radioisótopos artificiais emissores gama como Cobalto-60 e Césio-137 e os aceleradores industriais de elétrons. As fontes gama requerem blindagens especiais de concreto com paredes espessas e são usadas principalmente na esterilização de produtos médicos e irradiação de alimentos, as quais a maior penetração da radiação é uma vantagem. Os aceleradores industriais de elétrons são geralmente preferidos como fonte de radiação para aplicações ambientais, em função da alta taxa de processamento.

Dentre os aceleradores de elétrons 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 (Getoff, 1993; Gehringer et al, 1993).

Os aceleradores industriais de elétrons disponíveis comercialmente apresentam diferentes capacidades de operação, o que permite a adequação para finalidades específicas. Na FIG.5 são mostrados os principais componentes de um acelerador de elétrons, que são: a fonte de alta-tensão, o tubo acelerador com sistema de vácuo, o canhão de elétrons, o sistema de rádiofrequência, a câmara de irradiação, painel de controle e o sistema de blindagem da radiação.

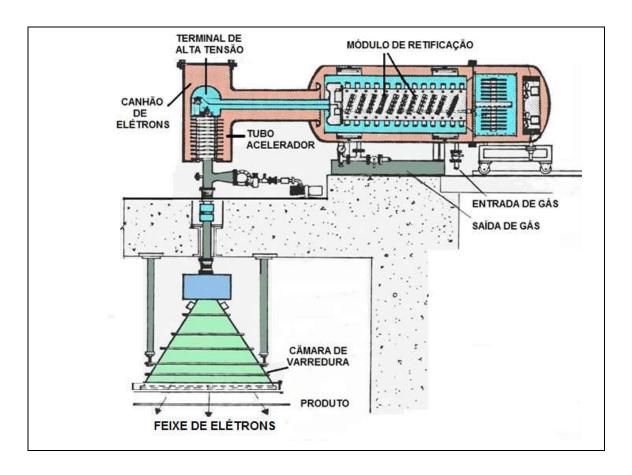


FIGURA 5 - Esquema de um acelerador de feixe de elétrons do tipo Dynamitron e seus principais constituintes (IAx-Tecnologies, 1996).

A primeira planta de irradiação com Cobalto-60 em escala comercial foi a *Geiselbulach Gamma Sludge Irradiator*, construída na Alemanha em 1973, com o objetivo de desinfectar o lodo proveniente da estação de tratamento de esgotos, para utilizá-lo como fertilizante. O irradiador de *Bhabha Atomic Research Center* na Índia (SHRI) foi o segundo a ser construído em 1987, também com ⁶⁰Co e com o mesmo objetivo. O primeiro sistema de tratamento de efluentes com acelerador de elétrons para pesquisa foi construído em Miami, Flórida, EUA, em 1988. Esse grupo também construiu a primeira unidade móvel de irradiação para tratamento de efluentes líquidos.

O tratamento de efluentes industriais, municipais e de água potável com feixe de elétrons tem como ponto crucial no desenvolvimento desta tecnologia o dispositivo de irradiação, sob o qual o efluente é exposto para que receba a quantidade mínima de radiação para se conseguir o efeito desejado. Sendo a penetração do feixe de elétrons limitada, é necessário que a geometria seja concebida de modo que o efluente apresente-se aos elétrons incidentes de maneira uniforme e rápida, caso contrário, a eficiência da interação será incompleta tornando baixa a eficiência do processo.

Em 1993 a equipe do IPEN concluiu a construção de uma planta-piloto para pesquisa (FIG.6). Esta planta-piloto foi projetada para tratar cerca de 3 m³/h de efluentes líquidos (Rela, 2005) e foi utilizada no desenvolvimento de várias pesquisas.

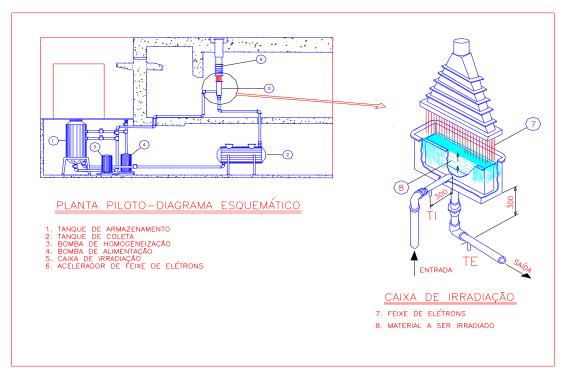


FIGURA 6 - Diagrama esquemático da Planta-Piloto de Tratamento de Efluentes Líquidos do IPEN

Os POAs, utilizando aceleradores de elétrons, têm sido adotados por vários países para a remoção de compostos orgânicos e para a degradação biológica em efluentes domésticos. A irradiação com feixe de elétrons tem-se mostrado eficiente na degradação dos compostos orgânicos que se encontram presentes nesses meios tais como: benzeno, tolueno, xileno (BTX) e fenol, bem como compostos clorados, como o dicloroetano e o clorofórmio e os oxigenados,

como a metilisobutilcetona. Estudos também têm demonstrado a aplicação desse processo no tratamento de resíduos da produção de petróleo, e, em especial, contaminados com BTX (Duarte, 1999, Duarte et al, 2002, Finger et al, 2006, Oliveira, 2003).

Na TAB.3 são apresentados os principais países no mundo que desenvolvem pesquisas e aplicações de radiação (raios gamas e feixe de elétron) para o tratamento de água, efluentes e resíduos (IAEA, 2011).

TABELA 3 – Principais países onde se estuda a aplicação de radiação ionizante e tecnologias convencionais para o tratamento de água, efluentes e resíduos.

	Fon	te de Radia	ação	Tecnologias Analíticas Convencionais					
	Raios	Feixe de	Outros	Químico	Toxicol.	Microbiol.	Modelag.	Radiolise	
	Gama	elétrons					Comput.	pulsada	
Argélia	©			☺					
Brasil	☺	©		☺	\odot				
China	\odot	\odot		☺	(3)	☺			
Egito	©	\odot		\odot					
Hungria	\odot	\odot	POA	©	(3)	©		©	
Itália	☺	\odot	POA	☺	©	☺			
Japão	©	\odot		©	(3)		©		
Coreia	©	\odot	POA	\odot	(3)	\odot	\odot		
Sul									
Malásia	©	\odot		\odot					
Polônia	\odot	\odot		©			©	©	
Portugal	\odot	\odot		☺	©	☺		☺	
Romênia	©			©		©	©		
Turquia	\odot	\odot		©	(3)		©		
U.S.A		©		©	:	☺	☺		
(P)									
U.S.A	©		POA	☺					
(C)		diaa~a au T							

^{© -} Fonte de Radiação ou Tecnologia Existente

Fonte: Adaptado do IAEA, 2011

U.S.A. (P) (Estudo desenvolvido pelo Dr. William J. Cooper)

U.S.A. (C) (Estudo desenvolvido no *National Center for Électron Beam Research Texas A&M University in collaboration with scientists at Tulane University* pelo **Dr. Suresh Pillai)**

Na TAB.4 é apresentada de forma mais detalhada a situação das pesquisas atuais com radiação ionizante e as áreas de conhecimento, as quais se aplica esta tecnologia. Dentro das áreas de aplicação da radiação ionizante pelos países membro da IAEA. É possível observar que dos treze países apresentados, a Coreia do Sul é o pais que se encontra mais desenvolvido nas pesquisas e na aplicação. Já os efluentes industriais subdividem-se nos segmentos de efluentes altamente contaminados e de baixa e média contaminação (IAEA, 2011).

O grupo dos efluentes altamente contaminados é formado pelas áreas de tinturaria, de indústria de papel, petroquímica, animais, de farmacêutica, de hospitais e outros. Não há nenhuma citação do estudo de efluente de indústria de tintas automotivas, industriais e repintura, com o objetivo de estudar, caracterizar e possibilitar o reúso da água tratada.

TABELA 4 Pesquisas desenvolvidas atualmente no mundo com água, efluente líquido e resíduos sólidos

	Efluente líquido											Resíduo Sólido		
Países	Efluente industrial altamente contamin					nado				Lodo	Solo Contaminado			
	Ind. Textil	Papel	Petroq	Res. Animal	Farmac	Hosp.	Outros	Munic	água subt.	Agua de Lastro	EDC	Outros		
Argélia			\odot											
Brasil	\odot							©						
China		\odot						\odot						
Egito	(i)				\odot									
Hungria	(1)				(3)			\odot						
Itália	(1)			\odot		(3)					\odot			
Japão								\odot			0			
Coreia S	(3)			\odot				\odot	0	\odot	0			☺
Malásia												misto		
Polônia							Inorg.						(3)	
Portugal												\odot		
Romênia								0			\odot		\odot	
Turquia							Alcaloides							
U.S.A (P)								©			\odot		(3)	
U.S.A (C)								©					\odot	

Notas - U.S.A. (P) (Estudo desenvolvido pelo Dr. William J. Cooper); U.S.A. (C) (Estudos desenvolvidos no National Center for Electron Beam Research Texas A&M University in collaboration with scientists at Tulane University pelo Dr. Suresh Pillai)

EDC (endocrine disrupter activity - Desrregulador / Pertubadores do Sistema Endócrino - Ex. N-methyl carbamates pesticides;

17 β-estradiol and p-nonylphenols; Organoclorados) **Misto** (efluente de indústria têxtil + industria alimentícia) ; **Inorg** (poluentes inorgânicos em efluentes industriais); **Alcaloides** (Alcaloides derivados do ópio – tais como morfina, codeína, noscapina, laudonosine, tebain, e papaverina.)

Fonte: Adaptado do IAEA, 2011

2.5.1 Mecanismo de ação da radiação ionizante

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 10⁻¹³s a 10⁻¹²s. 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 (Getoff, 1988; Swinwood, 1994).

A dose de radiação absorvida é definida como a quantidade de energia transferida da radiação ionizante para a matéria num determinado volume, dividida pela massa contida neste volume. 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) ou Gray (Gy), que substituiu o rad após 1979 e corresponde às seguintes relações (Woods e Pikaev, 1994; Getoff, 1988):

O rendimento de íons produzidos pela radiação é expresso como a razão da quantidade de produtos produzidos pela dose absorvida. Na Química da Radiação esse 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 (Duarte, 1999).

A radiólise dos compostos orgânicos pode se dar pela interação direta da radiação ionizante na molécula ou pela interação indireta com os produtos da radiólise da água. A ação direta da radiação é insignificante mesmo em casos de concentrações altas dos compostos. Na radiólise indireta a molécula do composto orgânico reage com os radicais e'aq, H, OH, e, com o produto

molecular H₂O₂. A dose necessária para degradação de um composto orgânico específico vai depender de sua reatividade com estes radicais, na seguinte proporção (Getoff, 1988; Woods,1998):

$$H_2O \rightarrow [2,6]e^-aq + [0,6]H^+ + [2,7]\cdot OH + [0,7]H_2O_2 + [2,6]H_3O^+ + [0,45]H_2$$

Dos produtos formados, as espécies mais reativas são: o radical hidroxila oxidante (OH·), o elétron aquoso redutor (e-aq) e o átomo de hidrogênio (H·). Assim, os processos químicos básicos podem ser realizados pela reação com estas três espécies, ou seja, com a hidroxila oxidante, o elétron aquoso redutor e com o átomo de hidrogênio.

2.6 Avaliação do sistema de tratamento de efluentes

Para avaliação de uma tecnologia de tratamento, as características do efluente precisam ser bem definidas, e a influência no sistema de tratamento deve ser considerada para avaliar extensão da poluição e na interpretação da capacidade de purificação do sistema em questão. Outro fator importante é a adequação à legislação vigente. Para isso, devem-se conhecer os parâmetros e os limites exigidos. A destinação final do efluente tratado também deve ser avaliada, como o reúso para os diversos fins.

2.6.1 Parâmetros físicos, químicos e biológicos

Dentre os parâmetros físicos, químicos e biológicos, serão enfatizados aqueles importantes para a avaliação do sistema de tratamento de efluentes industriais.

As características físicas mais importantes são o teor de sólidos e a cor. O teor de sólidos é formado pelo material suspenso e/ou dissolvido. O conteúdo de sólidos totais é definido como toda a matéria que permanece como resíduo, após evaporação à temperatura de 103°C a 105°C, por um período de

duas horas; o material que possui significativa pressão de vapor nesta temperatura é perdido durante a evaporação e não é definido como sólido. A cor, no caso de efluentes industriais, pode ser provocada por corantes orgânicos ou inorgânicos, e, dependendo das características de produção, deve ser removida pelo sistema de tratamento.

As características químicas mais importantes são o conteúdo de orgânicos e inorgânicos presentes. Os constituintes inorgânicos mais comuns presentes em efluentes industriais incluem os cloretos, os íons hidrogênio e compostos que causam alcalinidade como nitrogênio, fósforo, enxofre e metais pesados. Efluentes de origem industrial podem conter grande número de diferentes moléculas orgânicas sintéticas cujas estruturas variam de simples a extremamente complexas como os surfactantes, fenóis e pesticidas dentre outros. A presença de matéria orgânica não biodegradável ou dificilmente degradável, reduz as fontes de oxigênio da água e complica os processos de tratamento. A presença de orgânicos pode ser avaliada por testes como Demanda Bioquímica de Oxigênio, Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total.

A demanda bioquímica de oxigênio, DBO, reflete a diminuição de oxigênio que pode ocorrer em um sistema pelo consumo de sistemas biológicos. A demanda química de oxigênio, DQO, mede os orgânicos não biodegradáveis e os levemente biodegradáveis. O carbono orgânico total, COT, é composto de uma gama de produtos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos podem ser oxidados por processos químicos ou bioquímicos (DQO e DBO).

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

concentração de compostos orgânicos, esta relação sobe para valores maiores (Wang et al, 1994, WPCF, 1977).

Óleos e graxas são materiais flotáveis, e a presença deles é evidência de poluição elevada, mas formas mais simples de tratamento são, geralmente, eficazes na remoção.

2.7 Legislação ambiental

No caso de efluentes industriais, as exigências formuladas estabelecem os padrões de emissão que devem ser atingidos pelos efluentes líquidos da indústria e, quando for o caso, os padrões de qualidade do corpo receptor que devem ser mantidos. Para lançamento em corpos d'água os limites são estabelecidos pelo Artigo 18 do Regulamento da Lei do Estado de São Paulo 997 de 31/05/76 e simultaneamente pelo Artigo 24, (Revogado pela Resolução CONAMA 430 de 2011), do Capítulo IV da Resolução Federal CONAMA 357, 2005, sendo aplicado sempre o mais restritivo.

Para lançamento em sistemas públicos de esgotos, os limites são estabelecidos no Artigo 19A do Regulamento da Lei 997 de 31/05/76, aprovada pelo Decreto Estadual 8468 de 08/09/1976 e alterado pelo Decreto Estadual 15.425 de 23.07.1980. Estes limites são apresentados na TAB. 5. Já a TAB.6 apresenta os parâmetros a serem determinados, bem como o requisito normativo recomendado a ser alcançado para cada um dos parâmetros, conforme a faixa especificada para esse elemento químico.

TABELA 5 - Valores máximos permitidos para lançamentos de efluentes em corpos d'água (Artigo 18 e 21) e para lançamento de efluentes em sistemas públicos de esgotos (Artigo 19A)

Parâmetros	Artigo 18	Artigo 21	Artigo 19-A
Dociduos or dimentificais	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Resíduos sedimentáveis mL/L	<1,0	<1,0	<20
_	100		150
Óleos e graxas DBO	60*	-	150
Amônia	-	5,0	-
Ariona	0,2	0,5	- 1,5
Bário	5,0	5,0	1,5
Boro	5,0 5,0	5,0 5,0	-
Cádmio	0,2	0,2	- 1,5
Chumbo	0,5	0,5	1,5 1,5
Cianeto	0,3	0,3	0,2
Cobre	1,0	1,0	1,5
Cromo hexavalente	0,1	0,5	1,5 1,5
Cromo trivalente	-	2,0	-
Cromo total	5,0	2 ,0	5,0
Estanho	4,0	4,0	4,0
Fenol	0,5	0,5	5,0
Ferro (Fe ²⁺)	15,0	15,0	15,0
Fluoretos	10,0	10,0	10,0
Manganês (Mn ²⁺)	1,0	1,0	-
Mercúrio	0,01	0,01	1,5
Níquel	2,0	2,0	2,0
Prata	0,02	0,1	1,5
Selênio	0,02	0,05	1,5
Sulfato	-	-	1000,0
Sulfeto	-	1,0	1,0
Sulfito	-	1,0	-
Zinco	5,0	5,0	5,0
Organofosforados e	<u>-</u>	1,0	<i>-</i>
carbamatos totais		•	
Sulfeto de carbono	-	1,0	-
Tricloroeteno	-	1,0	-
Clorofórmio	-	1,0	-
Tetracloreto de carbono	-	1,0	-
Dicloroeteno	-	1,0	-
Organoclorados não	-	0,05	-
listados			

Nota - os espaços em branco indicam não haver referência de valores.

TABELA 6 - Parâmetros físico-químicos a serem determinados no efluente do processo de tinta de acordo com o Decreto do Estado de São Paulo 8468 de 1976

Parâmetro	Requisito Normativo	Faixa
Sulfeto Total	SMEWW 21 edição -	0,1 - 1,0 mg/L
	Método 4500 S ²⁻ D	
Sulfato	ASTM D 4327/2003	2 - 100 mg/L
Zinco	ASTM D 1691/2002	0,1 - 1,0 mg/L
	Método A	-
Chumbo Total	ASTM D 3559/2003	10 - 30 ug/L
	Método D	_
Chumbo Total e Solúvel	ASTM D 3559/2003	0,5 - 10,0 mg/L
	Método A	_
Fenol Total	SMEWW 21 edição –	0,1 - 1,0 mg/L
	Método 5530 D	-
Demanda Bioquímica de	SMEWW 21 edição –	a partir de 2 mg/L
Oxigênio	Método 5210 B	
Demanda Química de	ASTM D 1252/2006	5 - 400 mg/L
Oxigênio		-
Oxigênio Dissolvido	SMEWW 21 edição –	a partir de 0,1 mg/L
	Método 4500 O C	a partir de 0,1 mg/L
pH	ASTM D 1293/1999	0 - 14
Sólidos Dissolvidos Secos	SMEWW 21 edição –	a partir de 10 mg/L
180°C	Método 2540C	
Sólidos Fixos e Voláteis	SMEWW 21 edição –	a partir de 10 mg/L
	Método 2540E	
Sólidos Sedimentáveis	SMEWW 21 edição –	a partir de 0,1 mL/L
	Método 2540 F	
Sólidos Suspensos Secos		a partir de 10 mg/L
103-105°C	Método 2540D	
Sólidos Totais Secos 103	SMEWW 21 edição –	a partir de 10 mg/L
- 105°C	Método 2540B	
Acidez	SMEWW 21 edição –	a partir de 0,05 mg/L
A	Método 2310 B	
Alcalinidade	SMEWW 21 edição –	a partir de 0,05 mg/L
DTVE	Método 2320 B	5 00 · · · · //
BTXE	SMEWW 21 edição –	5 - 20 ug/L
Cálaia	Método 6200 C	0.1 4.0 mg/l
Cálcio	ASTM D 511/2003 –	0,1 - 4,0 mg/L
Clara Liura a Tatal	Método B	o portir do COE/I
Cloro Livre e Total	SMEWW 21 edição –	a partir de 0,05 mg/L
Monoclorobenzeno	Método 4500 CI - F	0.1 0.2 mg/l
Wionocioropenzeno	SMEWW 21 edição –	0,1 - 0,3 mg/L
Ovigânio Dissolvida	Método 6200 C	0 20 mg/l
Oxigênio Dissolvido	SMEWW 21 edição –	0 - 20 mg/L
	Método 4500 O - G	

Outras legislações existentes hoje são:

- a) Norma Brasileira NBR, 15.527 Água da Chuva Aproveitamento de coberturas em áreas urbanas para fins não potáveis, publicada em 24.10.2007 pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.
- b) Lei 10.785/03 do Município de que instituiu o PURAE Programa de Conservação e Uso Racional da Água nas Edificações.
- c) Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 que revogou a Portaria 518, de 25 de março de 2004 MS anexo Art. 1º- Esta Portaria dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece seu padrão de potabilidade e dá outras providências;
- d)Lei Nº 12.526, de 2 de janeiro de 2007 do Estado de São Paulo Estabelece normas para a contenção de enchentes e destino de águas pluviais;
- e) A Lei Federal nº 9.433/1997, que estabelece os fundamentos da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), reconhece expressamente que a água é um recurso natural limitado, que deve ser conservado (art, 1º).

2.8. Destinação final do efluente tratado

Considerando a destinação final do efluente tratado, há duas possibilidades, que são o descarte em corpo receptor de água, de acordo com a legislação, e a outra é o reaproveitamento do material.

De acordo com a CETESB (2013), a reciclagem é qualquer técnica ou tecnologia que permite o reaproveitamento de um resíduo, após o mesmo ter sido submetido a um tratamento que altere as suas características físico-químicas. Já a Resolução CONAMA 348 (2004) apresenta os conceitos no Art 2, item VI e VII como:

VI - **Reutilização**: é o processo de reaplicação de um resíduo, sem transformação do mesmo; e

VII - **Reciclagem**: é o processo de reaproveitamento de um resíduo, após ter sido submetido a transformação.

Considerando os conceitos anteriormente mencionados, este trabalho adotará como conceito de reúso e reciclagem como:

a) Reúso - são aqueles materiais, matérias-primas, originados de um determinado processo e que retorna a este mesmo processo com a mesma finalidade (objetivo). São exemplos de reúso, dentro do conceito acima: a utilização de garrafa de vidro como embalagem de refrigerantes, sucos e demais bebidas que, a após a utilização, retornam às empresas engarrafadoras e, após um processo de limpeza, são utilizadas novamente no envase das referidas bebidas. Um segundo exemplo são as caixas de papelão, caixas plásticas, utilizadas em companhias de mudanças, as águas de uma torre de refrigeração que ficam dentro de um sistema fechado trocando calor, dentre outros.

b) Reciclagem - são aqueles materiais, matérias-primas, originados de um determinado processo e que são inseridos, utilizados em outro processo, para outra finalidade. São exemplos de reciclagem: a utilização de resíduos orgânicos urbanos em um processo de compostagem; a utilização de garrafas PET, para a fabricação de resinas a serem encaminhadas como veículos em produção de tintas, ou de tecido sintético; a utilização de garrafas de vidro em peças de artesanato, dentre outros exemplos.

2.8.1. Água de reúso

Em geral observa-se que estudiosos têm procurado definir o que é a água de reúso, como forma de padronizar esse termo, visto que no mercado não há um conceito padrão. Para facilitar o entendimento, são apresentados alguns destes conceitos, muito embora o conceito de reúso no entendimento dessa pesquisa é o mencionado anteriormente, no item 2.5, letra "a".

A SABESP (2013) define em seu site que a água de reúso é obtida através do tratamento avançado dos esgotos gerados pelos imóveis conectados à rede coletora de esgotos. Pode ser utilizada nos processos que não requerem água potável, mas sanitariamente segura, gerando a redução de custos e garantindo o uso racional da água. Já a UNIVERSIDADE DA ÁGUA (2010) conceitua água de reúso como sendo "O reaproveitamento ou reúso da água é o processo pelo qual a água, tratada ou não, é reutilizada para o mesmo ou outro fim". Mancuso e Santos, (2003), interpretam o reúso de água como sendo "uma tecnologia desenvolvida em maior ou menor grau, dependendo dos fins a que se destina a água e como ela tenha sido utilizada anteriormente.

Na FIG. 7 é mostrado um quadro geral das possíveis aplicações do reúso de água, segundo Hespanhol (2003.)

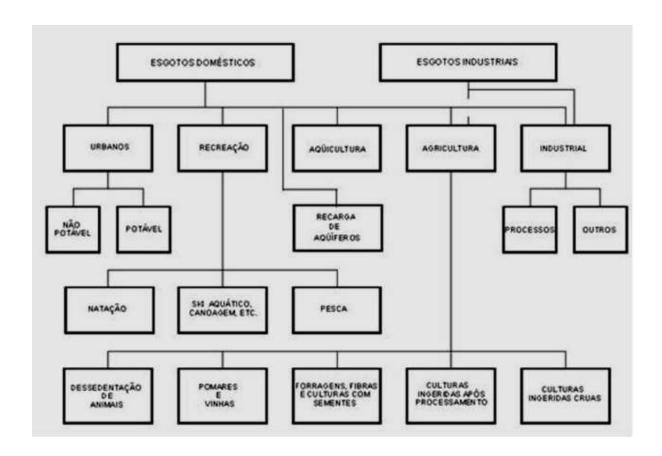


FIGURA 7 – Possíveis aplicações da água de reúso (Hespanhol, 2003)

As águas de reúso de esgoto doméstico são oriundas dos esgotamentos sanitários, das residências e do comércio em geral que são encaminhadas para as companhias responsáveis pela coleta, transporte e tratamento deste corpo de água. Este material, após o tratamento, gera uma água que poderá ter utilidade em vários tipos de processamento, economizando e evitando a utilização água potável para fins não tão nobre.

As águas de reúso de esgoto industrial são oriundas de processos industriais como da lavagem, do tratamento superficial, do resfriamento, de caldeiras, de envase dentre outros casos. Na prática, as indústrias antes de liberarem o seu esgotamento industrial devem, por força de lei, fazer o enquadramento deste efluente, para que não poluam o rio receptor. Diante deste fato, as organizações devem tratar este efluente atendendo a alguns requisitos: físicos, químicos e físico-químicos, como é o caso do Decreto Estadual 8.468/76.

O reúso das águas industriais nasceu da ideia de reaproveita-las, após o tratamento, para fins menos nobres dentro da própria indústria, economizando, desta forma, uma grande quantidade de água potável.

O reúso de água aqui explanado, nas visões de Mancuso e Santos (2003), Hespanhol (2003) e toda e qualquer água, oriunda de diversos processamentos, portanto, de esgotamentos (sanitários urbanos ou industriais) que, após serem processadas segundo determinadas tecnologias, podem ser utilizadas em processos menos nobres.

Verificando a partir desta ótica, muitas das aplicações das águas de reúso hoje indicadas, estão mais para uma reciclagem, do que praticamente para uma reutilização. Para corroborar com este pensamento, conforme apresentado nesta pesquisa, entende-se por reciclagem o reaproveitamento de um resíduo, de um material em outro processo. Desta forma, quando se faz o reaproveitamento de águas oriundas dos tratamentos dos esgotamentos urbanos e/ou industrial, em processos diferentes dos originais, está se fazendo, portanto, uma reciclagem de água, devendo esta água ser chamada de água de reciclo e não de água de reúso. São exemplos claros desta hipótese, as águas de esgotamento sanitário urbano, que são utilizadas para um resfriamento industrial; ou aquelas que são utilizadas para agricultura, dentre outras aplicações.

2.9. Avaliação de custos do processamento dos efluentes

A TAB.7 apresenta um estudo comparativo entre o ano de 1980 e ano 2000, a respeito da necessidade industrial por água em todos os continentes do mundo. Essa necessidade vem aumentando em todo o mundo.

TABELA 7. Estudo comparativo da necessidade de água pelas indústrias em todos os continentes, no ano de 1980 e 2000. (World Resources Institute, 1991 *apud* Martins e Almeida (1999)

Região	Demanda Total	1980 - Uso Consuntivo	Volume Efluentes	Demanda Total	2000 - Uso Consuntivo	Volume Efluente
Europa	193	19	174	200-300	30-35	170-175
Ásia	118	30	88	320-340	65-70	255-270
África	6,5	2	4,5	30-35	5-10	25
Am. Norte	294	29	265	360-370	50-60	310
Am. Sul	30	6	24	100-110	20-25	80-85
Austrália e Oceania	1,4	0,1	1,3	3,0-3,5	0,5	2,5-3,0
URSS	117	12	105	140-150	20-25	120-125
Total	759,9	98,1	661,8	1153-1308,5	190-225,5	962,5-993

Observando melhor a TAB.7 possível notar que comparando os valores apresentado para o ano de 1980 e para 2000, houve um aumento no consumo dessa necessidade, que gerou um crescimento médio da ordem de 30%, já em relação à América do Norte este crescimento foi de 24 %; na América do Sul cresceu 233%; na Ásia cresceu 180 %, na África, 400% e, finalmente, na região da Oceania teve um crescimento de 185 %.

Martins e Almeida (1999) apresentaram um estudo a respeito do custo internacional para obtenção da água, baseado em Rogers (1987, *apud* Gleick, 1993) segundo diferentes tecnologias, as quais descrevem o custo internacional em dólar americano, por 1.000 m³ de água tratada, conforme TAB.8.

TABELA 8. Custo internacional das principais tecnologias para obtenção de água. (Rogers, 1987, *in* Gleick, 1993 *apud* Martins e Almeida (1999)

TECNOLOGIAS (não incluem transporte)	CUSTOS (U.S.\$ por mil m³) Demanda Total
Captação de rio (só extração)	\$ 123 - \$ 246
Destilação	\$ 645 - \$ 1085
Congelamento Eletrólise	\$ 368 - \$ 633
(STD* 2000 e 5000 mg/L)	\$ 276 - \$ 537
Reuso de esgoto Doméstico (AWT)**	\$ 200 - \$ 485
Reuso de esgoto (Tratamento secundário***)	\$ 77 - \$ 128
Osmose reversa (água salobra)	\$ 120 - \$ 397
Captação água subterrânea artificialmente recarregada	\$ 118 - \$ 138
Captação de água subterrânea naturalmente recarregada	\$ 88

STD sólidos totais dissolvidos,

Do ponto de vista do custo de tratabilidade da água, é possível notar que, quanto mais sofisticado for o processo de tratamento, ou melhor, quanto maior dificuldade para a remoção das substâncias contaminantes, mais caro é o processo de tratamento. No estudo em questão apresentado pelos pesquisadores Martins e Almeida (1999) na TAB.8, não estão inclusos os custos de transporte, aliás um custo relativamente caro.

Ainda dentro do estudo sobre custo da água desenvolvido pelos pesquisadores anteriormente citados, cabe salientar que foram determinados os custos de tratabilidade da água para fins: residencial, comercial, industrial, agricultura de alto valor, frutas e hortaliças, e outra agricultura. Estes valores apresentados na TAB.9. foram calculados em US \$ por m³ de água tratada para cada um dos fins estabelecidos.

^{**} AWT - American Water Treatment,

^{***} redução de nitrogênio, fósforo, filtração e adsorção por carvão ativado.

TABELA 9. Custos internacionais aceitáveis segundo a aplicação (Rogers, 1980, in McLaren & Skinner *apud* Martins e Almeida,1999)

USUÁRIOS	CUSTOS ACEITÁVEIS US \$ por mil m³
Residencial	300 - 600
Industrial	150 - 300
Agricultura de alto valor (flores)	100 – 150
Frutas e hortaliças	3 - 150
Outras agriculturas irrigadas	< 3

Salienta-se que a TAB.9, baseada no estudo desenvolvido por Rogers (1980, in McLaren & Skinner *apud* Martins e Almeida,1999), apresenta uma média dos possíveis custos aceitáveis que o usuário está disposto a pagar para a produção de água dependendo da aplicação.

Deste estudo é possível extrair que, em função da qualidade e quantidade de água necessária para se usada, o custo da produção da água tende a aumentar.

Vale lembrar que a água, muito embora seja formada por uma molécula simples, não há ainda um processo de síntese que seja economicamente viável para produzi-la em quantidade para atender às necessidades humanas em termos de qualidade.

De maneira geral, vale ressaltar que a água é um elemento essencial para a vida humana e para as atividades industriais e comerciais, e, como tal, deve ser considerada em função da competitividade global, um elemento vital para a sociedade do ponto de vista como elemento contribuidor para a biodiversidade e como recurso de valor econômico para o desenvolvimento industrial.

Em vista do aumento da possibilidade cada vez maior da escassez e do aumento da poluição desse recurso natural, é evidente que os custos para a tratabilidade tenham uma tendência de aumento em função da complexidade cada vez maior para tratar os efluentes, sejam estes industriais ou urbanos.

Esta complexidade de tratabilidade dos efluentes industriais se dá em função de sua composição, visto que nos processos industriais são gerados resíduos e efluentes, cada vez mais complexos, originados possivelmente de sínteses orgânicas.

O processo de tratamento natural de efluentes baseia-se na biodegradabilidade por ação de microrganismos.

Para que a biodegradabilidade possa ocorrer, gerando gás carbônico e água, é importante que as substâncias que participam do processo de biodegradabilidade façam parte da cadeia alimentar de microorganismos, como bactérias e fungos.

Tem-se observado ao longo do tempo, principalmente a partir do desenvolvimento da química orgânica, que a gama de produtos orgânicos sintéticos tem aumentado a cada dia.

Estes produtos sintéticos não fazem parte da cadeia alimentar dos microorganismos, fato este que torna as substâncias sintéticas, materiais de difícil ou de nenhuma biodegradabilidade por parte dos microorganismos.

As substâncias que não são biodegradadas tornam-se recalcitrantes, exigindo, portanto, tecnologias mais complexas, visto que, as tecnologias tradicionais existentes no mercado como: o tratamento biológico e o físico-químico são ineficazes para degradar substâncias recalcitrantes.

Outro fato a ser realçado é que as substâncias recalcitrantes podem apresentar periculosidade para a saúde humana e para o meio ambiente.

Os processos oxidativos avançados se apresentam como uma das possíveis alternativas tecnológicas para solucionar o problema da tratabilidade de efluentes, em cuja composição há a existência de substâncias recalcitrantes.

Dentre essas tecnologias apresentadas a TAB. 10 a seguir, mostra um resumo do custo comparativo entre as principais tecnologias inovadoras de POA.

 TABELA 10. Custo das principais tecnologias de POAs (R.B. Kidman,1991)

Nome da tecnologia	Características de apli	Custo (US\$ /m³)	
Oxidação supercrítica da água	Faixa	0,01ppm a 100.000 ppm	17,4
	Processamento	100 toneladas / dia	
	Custo da instalação	US \$ 20,2 milhões	
Genesyst GPV SCWO	Faixa	10.000 ppm a 400.000 ppm	7,67
	Processamento	5.000 toneladas / dia	
	Custo da instalação	US \$ 46,6 milhões	
Ultrox –UV/O₃/H₂O₂ - Oxidação	Faixa	0,01 a 150 ppm	0,06
	Processamento	5.000 toneladas / dia	
	Custo da instalação	US \$ 500 mil	
UV/H₂O₂ - Oxidação	Faixa	1 ppb a 10 ppm	0,14
	Processamento	816 toneladas / dia	
	Custo da instalação	US \$ 500 mil	
UV/ O ₃ - Oxidação	Faixa	900 ppm	0,17
	Processamento	240 toneladas / dia	
	Custo da instalação	US \$ 52,5 mil	
Acelerador de elétrons - IPEN	Faixa	5.000 ppm	2,7
	Processamento	576 toneladas / dia	
	Custo da instalação	US \$ 1,6 milhões	

2.9.1 Efluente Zero, uma meta a ser alcançada com as novas tecnologias

De acordo com Martins e Almeida (1999) a partir da Agenda 21, principal documento emanado da ECO92, tornou-se um consenso a percepção a respeito da água, como recurso natural limitado e de valor econômico. Anteriormente a esse documento, era comum pensar que a água era um recurso natural inesgotável. As figuras do "usuário pagador" e do "poluidor pagador", já estão consolidadas em muitos países e tornaram-se universais. Dessa situação resultou que as despesas referentes ao tratamento e reúso dos esgotos domésticos e efluentes industriais deixaram de ser contabilizadas como custos e passaram a ser vistas como investimentos, que geram recursos hídricos não potáveis para uso doméstico, comercial, industrial e para produção agrícola nas áreas periurbanas e para irrigação de áreas verdes diversas, tais como jardins, parques e campos de esporte.

"Efluente zero" não significa que a cidade ou a indústria deixará de gerar águas servidas ou resíduos, mas que considerará os processos de tratamento e de reúso, à medida em que condições de balanço hídrico custos riscos versus benefícios forem satisfatórias, tanto em termos econômicos como de proteção ambiental. A alternativa efluente zero representa uma meta avançada do processo de tratamento e reúso das águas e outros resíduos e já não é uma hipótese ou tese acadêmica, mas uma situação comprovada por muitas indústrias importantes, em diferentes países do mundo desenvolvido. Uma ampla quantidade de técnicas está disponível para se chegar a melhores e mais baratos processos de tratamento de esgotos domésticos e industriais. Contudo, o nível de efluente zero deve ser entendido como uma meta a ser atingida, efetivamente, quando forem criadas as condições legais, institucionais e de viabilidade técnicoeconômica, comparativamente às demais alternativas locais (MARTINS E ALMEIDA, 1999).

3. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental do presente trabalho constou de um estudo de caso de tratamento de efluente, para tanto foi realizada a amostragem na indústria, o tratamento com feixe de elétrons e a caracterização dos efluentes de acordo com a legislação local vigente.

3.1 Amostragem

O objeto do presente estudo é o efluente gerado no processo de fabricação de resinas, tinta à base água e tinta de eletroforese de uma indústria multinacional fabricante de tintas automotivas e industriais para o segmento de montadoras, indústria de linha branca, autopeças, ônibus e repintura automotiva tanto no mercado nacional como internacional. Conforme análise inicial, para a emissão do Certificado de Aprovação e Destinação de Resíduos Industriais, CADRI, o efluente em questão possui em sua composição: água, xileno, tolueno, BTEX e monobutilglicol com geração média mensal de 125 toneladas. Segundo dados do gerador, responsável pelo objeto de estudo, foram produzidas 1.444 toneladas do referido efluente em 2008, ao passo que em 2009, o inventário realizado no mês de setembro demonstrou que foi contabilizada a presença de 1.023 toneladas produzidas até agosto do mesmo ano. Este efluente é composto por:

- a) Resíduos gerados durante o processo de limpeza dos equipamentos de tintas à base de água;
- b) Águas de lavagens dos tanques e tachos de tintas de eletroforese;
- c) Águas de lavagens dos tanques de fabricação e armazenagem de materiais resinosos;
- d) Águas de lavagens dos reatores de resinas; e

e) Águas de lavagens das máquinas de envase de tintas à base de água e base solvente.

A coleta de amostras foi realizada de acordo com as normas técnicas como ABNT NBR 10004:2004; NBR 10005:2004, NBR 10006:2004, 10007:2004 e NBR 9897:1986 (Planejamento de amostragem de corpos líquidos e receptores). As amostras foram coletadas na estação de tratamento industrial da indústria de tinta considerada por 18 meses consecutivos, para verificar o tipo de variação do corpo do efluente ao longo do tempo.

Na FIG.8. é mostrado um tanque de equalização onde as amostras foram coletadas. É nesse tanque que todas as amostras são recepcionadas, sejam elas oriundas do processo de fabricação de tintas, resina, ou mesmo da lavagem dos pisos. Após a recepção dos efluentes, estes são equalizados antes de serem enviados para o tratamento convencional (físico-químico) que a organização realiza. Este foi o ponto escolhido para a coleta da amostra por ser o ponto mais representativo do processo.





FIGURA 8 - Tanque de equalização do recebimento do efluente e local de coleta das amostras.

De acordo com o tratamento recebido as amostras foram divididas em três fases: na primeira fase, foram quatro (4) amostras (abril de 2011 a julho de 2011), que foram submetidas à dosagem de 10 kGy, 30 kGy e 50 kG; na segunda fase (agosto de 2011 a março de 2012), foram oito (8) amostras irradiadas com doses absorvidas de 50 kGy, 80 kGy e 100 kGy e, na terceira fase, foram coletadas mais seis (6) amostras (de abril a setembro de 2012), sendo que, nesta fase, a dose escolhida foi de 50 kGy, porém adicionou-se H₂O₂ nas concentrações de 0.005%, 0.05% e 0.5% v/v à amostra de efluente antes da irradiação. Na TAB.11 é apresentado o detalhamento de coletas e de processamento das amostras.

3.2 Processamento por radiação com feixe de elétrons

As amostras foram irradiadas no Acelerador Industrial de Elétrons de 1,5 MeV e 25 mA da Radiation Dynamics Inc., USA, em sistema de bateladas, utilizando-se recipientes de vidro do tipo "Pirex" (FIG.9.). Os parâmetros de irradiação usados foram: 4,0 mm de espessura da amostra, largura de varredura do feixe de elétrons: 112 cm, 94,1% de área de digitalização e velocidade do sistema de transporte de 6,72 m / min. A TAB.11 apresenta as doses absorvidas aplicadas em cada fase de amostragem.



FIGURA 9 - Amostras de efluentes preparadas para processamento por feixe de elétrons.

3.3. Caracterização dos efluentes:

As amostras de efluentes foram caracterizadas antes e depois do processamento por feixe de elétrons. Na TAB.11 são apresentadas as identificações das amostras, o tratamento recebido e os parâmetros de controles determinados para cada uma delas.

3.3.1 Parâmetros do Decreto Estadual 8468/1976

No laboratório da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental, em São Bernardo do Campo, credenciado pelo INMETRO, foram realizados os ensaios ambientais, para a determinação dos parâmetros do Decreto Estadual 8468/1976, a caracterização e a classificação de resíduos sólidos oriundos da sedimentação do tratamento de efluente, de acordo com a NBR 10004:2004. Estas análises

(TAB.11) foram realizadas com métodos baseados no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".

A estrutura do LAPPO – Laboratório de Pesquisa de Poluentes Orgânicos do CTR/IPEN colaborou para as determinações dos compostos orgânicos por cromatografia e espectroscopia de massas, e alguns ensaios de COT (A5 –A9). Já os ensaios de COT para as amostras A6 - A12 foram realizados pela ECOLABOR e para as amostras A7 – A18 foram realizadas pelo laboratório químico da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP.

TABELA 11 - Identificação das amostras, doses aplicadas e análises realizadas

			Decreto	DQO		Óleos e	
Amostras	Código	Doses	Estadual	COT	DBO	graxas	Orgânicos
		(kGy)	8468/1976	Cor		Sólidos S	
			Artigo 19A	рН			
Abril/11	A1	10, 30, 50	Х				Х
Maio/11	A2	10, 30, 50	Χ				Χ
Junho/11	А3	10, 30, 50	Χ				X
Julho/11	A4	10, 30, 50	Χ				X
Agosto/11	A5	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Setembro/11	A6	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Outubro/11	A7	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Novembro/11	A8	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Dezembro/11	A9	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Janeiro/12	A10	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Fevereiro/12	A11	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Março/12	A12	50, 80, 100	Χ	Χ		Χ	X
Abril/12	A13	50+H ₂ O ₂		Χ	Χ	Χ	X
Maio/12	A14	50+H ₂ O ₂		Χ	Χ	Χ	X
Junho/12	A15	50+H ₂ O ₂		Χ	Χ	Χ	X
Julho/12	A16	50+H ₂ O ₂		Χ	Χ	Χ	X
Agosto/12	A17	50+H ₂ O ₂		Χ	Χ	Χ	Χ
Setembro/12	A18	50+H ₂ O ₂		Χ	Χ	Χ	Χ

3.3.2 Carbono Orgânico Total - COT

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

3.3.3 Orgânicos

As amostras com volume de 5 mL foram transferidas para o concentrador tipo "Purge and Trap", utilizando-se uma seringa plástica à temperatura ambiente. Neste sistema a amostra fica em um tubo de vidro por onde o nitrogênio gasoso é borbulhado, purgando os compostos voláteis da amostra por aproximadamente 20 minutos. Os compostos purgados são concentrados em uma serpentina no interior do sistema, até atingir uma temperatura de 40°C e são injetados no cromatógrafo a gás. Estes parâmetros vêm ajustados no sistema de acordo com método EPA 502.2/524.2.

As análises qualitativas e quantitativas dos compostos orgânicos presentes antes e após a irradiação foram realizadas após extração com sistema *Purge and Trap*, no Cromatógrafo a Gás associado ao espectrômetro de massa GC-MS, modelo QP5000 da Shimadzu Co, nas condições seguintes:

- a) Coluna DB-5 capilar de sílica fundida, com dimensões de 30 m de comprimento x 0,32 μm de Diâmetro Interno e 0,25 μm de espessura de filme, J&W Scientific, Folsom, CA, USA;
- b) Hélio com grau de pureza 5.0 analítico, como gás de arraste, com pressão 100 kPa;
- c) Operação do detector de massa em modo de impacto de elétron (EI), usando 1,50 kV de voltagem de ionização e temperatura de 250°C;
- d) Temperatura da interface GCMS ajustada para 240°C;
- e) Análises realizadas em modo contínuo (SCAN).

3.3.4 Cor

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados por parâmetros analisados antes e após o processamento por feixe de elétrons. Primeiramente, são apresentados os parâmetros do Decreto Estadual 8468/1976 para cada fase de tratamento; depois, as análises dos parâmetros físico-químicos e químicos e, por último, serão apresentados os resultados análises de compostos orgânicos.

4.1 Parâmetros do Decreto Estadual 8468/1976:

Na FIG.10 são mostrados os resultados das análises de acordo com o Padrão do Artigo 19A do Decreto Estadual 8468/1976, referente às amostras das Fases 1 e 2, que são as amostras de A1 a A12 do efluente bruto.

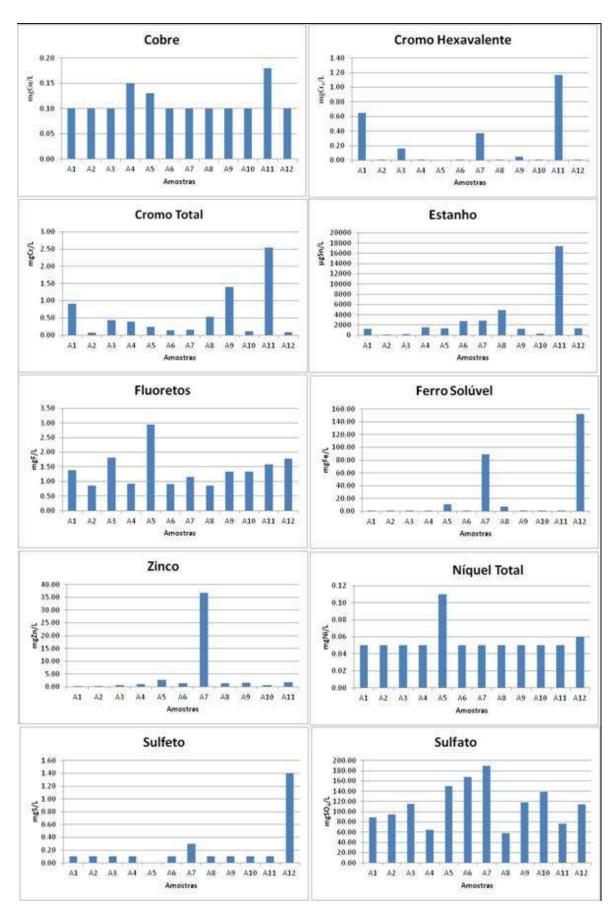


FIGURA 10 - Variação dos teores dos principais parâmetros nas amostras de A1 a A12

Na TAB. 12 são apresentados os resultados das análises de acordo com o Padrão do Artigo 19A do Decreto Estadual 8468/1976, referentes às amostras da fase 1 (1 a 4) do efluente bruto e do efluente de saída tratado com 50 kGy.

TABELA 12 - Parâmetros físico-químicos das amostras da Fase 1 em comparação (entrada e saída) com o artigo 19A

Parâmetros Químicos do Decretro 8468 de 1976 - Fase 1 Abr-Jul 2011 - Amostras A1 - A4

Parametros	Amostra 1 Abr2011 entrada	Amostra 1 Abr2011 saida	Amostra 2 Mai 2011 entrada	Amostra 2 Mai 2011 saída	Amostra 3 Jun2011 entrada	Amostra 3 Jun2011 Saída	Amostra 4 Jul 2011 entrada	Amostra 4 Jul 2011 saída	Unid	Especificação Artigo 19 A Dec. 8468/76
As total	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	<10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	μgAs/L	1500
Cd total	<0.05	⟨0.05	⟨0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	mgCd/L	1.5
Pb Total	⟨0.50	⟨0.50	₹0.50	₹0.50	⟨0.50	₹0.50	<0.50	₹0.50	mgPb/L	1.5
CN Total	<0.05	⟨0.05	⟨0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	mgCN/L	0.2
CuTotal	⟨0.10	₹0.10	₹0.10	₹0.10	⟨0.10	₹0.10	₹0.15	₹0.10	mgCu/L	1.5
Cr Hexa	0.65	0.14	<0.01	₹0.01	0.16	0.02	⟨0.01	₹0.01	mgCr ₆ /L	1.5
Cr Total	0.91	0.51	0.07	0.19	0.43	⟨0.05	0.40	0.06	mgCr/L	5.0
Sn Total	1258	₹25.00	₹25.00	₹25.00	189	269	1505	54.14	μgSn/L	4000
Fenol Total	₹0.10	₹0.10	₹0.10	437	⟨0.10	₹0.10	<0.27	0.25	mg/L	5.0
Fe Solúvel	⟨0.30	⟨0.30	⟨0.30	0.55	⟨0.30	⟨0.30	<0.30	د0.30	mgFe/L	15.0
FI	1.39	1.36	0.86	1.07	1.82	1.13	0.93	1.40	mgF/L	10.0
Hg Total	<0.50	⟨0.50	<0.50	⟨0.50	⟨0.50	⟨0.50	<0.50	₹0.50	μgHg/L	1500
Ni Total	0.05	₹0.05	0.05	₹0.05	0.05	₹0.05	0.05	₹0.05	mgNi/L	2.0
Oleos e Graxas	11.9	₹0.10	11.5	45.4	35.9	₹0.10	84.1	₹0.10	mg/L	150
pH	9.47	7.94	6.91	7.61	9.10	6.94	7.42	7.11	pН	6 - 10
Temperatura	19	19	21	21	21	21	21	21	°C	7 - 10
Ag Total	(0.02	₹0.02	(0.02	⟨0.02	⟨0.02	⟨0.02	₹0.02	₹0.02	mgAg/L	1.5
SeTotal	₹10.00	₹10.00	10.00	₹10.00	10.00	₹10.00	₹10.00	₹10.00	μgSe/L	1500
Sol Sedim	0.1	0.1	0.1	11.0	0.3	₹0.10	13.0	0.2	mg/L	20
S Total	88.95	89.34	94.86	88.37	115	83.58	64.20	57.69	mgSO₄/L	1000
SO ₃ Total	₹0.10	₍ 0.10	ر0.10	0.26	ر0.10	ر0.10	₹0.10	₹0.10	mgS/L	1.0
Zinco total	0.20	0.18	0.22	0.58	0.55	0.17	1.07	0.56	mgZn/L	5.0

Em relação aos resultados obtidos, é possível notar que todos os parâmetros físico-químicos exigidos pelo Decreto Estadual 8468/1976 foram atendidos com a aplicação tecnológica da radiação ionizante. Assim também alguns parâmetros foram melhorados em relação ao efluente bruto

Das amostras tratadas na fase 2, apenas a amostra de 50 kGy foi submetida à análise físico-química para verificação do atendimento ao Decreto Estadual 8468/1976. Com essa medida foi possível comparar, desde o início até a última coleta, ocorrida 18 (dezoito) meses depois, a variação do efluente em função dos diversos tipos de tintas produzidos, as mudanças de temperatura e de clima, as quantidades de produtos residuais que acompanharam o efluente e, finalmente, a evolução do tratamento. Todos os demais resultados atenderam às especificações do Decreto Estadual 8458/1976.

Os resultados da segunda fase encontram-se dispostos na TAB. 13 com os dados da amostra 5 (agosto de 2011) até a amostra 12 (março de 2012).

Verificando os pontos apresentados, cabe ressaltar que dois pontos estiveram fora em relação ao teor de estanho, sendo um referente à amostra de novembro de 2011(entrada e saída), e outro, de fevereiro de 2012. Não foi encontrada ainda explicação para esse desvio. Já em relação à amostra de fevereiro de 2012, muito embora o dado de entrada esteja fora dos padrões, após ser tratada com dose de 50 kGy, atendeu ao requisito legal.

TABELA 13 - Parâmetros físico-químicos da Fase 2 em comparação com o artigo 19A

Parâmetros Químicos do Decretro 8468 de 1976 - Fase 2 Ago 2011 - Mar 2012 - Amostras A5 - A12

										Ago 20								
Parametros	Am 5	Am 5	Am 6	Am 6	Am 7	Am 7	Am 8	Am 8	Am 9	Am 9	Am 10	Am 10	Am 11	Am 11	Am 12	Am 12	Unid	Especificação
	Ago/11 Ent	Ago/11 salda	Set/11 Ent	Set/11 salda	Out/11 Ent	Out/11 Salda	Nov/11 Ent	Nov/11 salda	Dez/11 Ent	Dez/11 salda	Jan/12 Ent	Jan/12 saida	Fev/12 Ent	Fev/12 salda	Mar/12 Ent	Mar2012 salda		Artigo 19 A
		oulda		oulde		Culcu		caraci	2.11	outdu		Cuida		caida		caraa		Dec. 8468/76
As total	₹10.0	₹10.0	₹10.0	<10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	₹10.0	µgAs/L	1500
Cd total	₹0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	₹0.05	⟨0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	mgCd/L	1.5
Pb Total	₹0.50	₹0.50	⟨0.50	₹0.50	₹0.50	₹0.50	⟨0.50	₹0.50	<0.50	₹0.50	₹0.50	₹0.50	⟨0.50	₹0.50	⟨0.50	₹0.50	mgPb/L	1.5
CN Total	₹0.05	<0.05	⟨0.05	<0.05	<0.05	₹0.05	⟨0.05	<0.05	₹0.05	<0.05	⟨0.05	₹0.05	₹0.05	0.06	<0.05	0.05	mgCN/L	0.2
CuTotal	0.13	₹0.10	⟨0.10	₹0.10	₹0.10	₹0.10	⟨0.10	₹0.10	⟨0.10	0.97	₹0.10	₹0.10	0.18	0.11	0.10	0.10	mgCu/L	1.5
Cr Hexa	*	*	<0.01	₹0.01	₹0.01	₹0.01	0.37	⟨0.01	0.05	₹0.01	₹0.01	₹0.01	1.17	₹0.01	⟨0.01	<0.01	mgCr _e /L	1.5
Cr Total	0.24	0.12	0.14	₹0.05	0.15	0.14	0.53	0.55	1.40	6.75	0.12	0.19	2.54	1.76	0.08	0.18	mgCr/L	5.0
Sn Total	1356	1094	2746	71.69	2808	₹0.25	4942	19710	1267	1252	263	479	17360	1297	1345	1812	µgSn/L	4000
Fenol Total	₹0.10	0.38	⟨0.10	0.17	₹0.10	0.28	0.61	0.51	0.77	0.76	1.22	0.90	0.22	0.86	0.16	0.40	mg/L	5.0
Fe Solüvel	10.96	12.79	1.03	₹0.30	88.75	1.94	6.97	⟨0.30	₹0.30	<0.30	1.43	0.40	₹0.30	₹0.30	152	160	mgFe/L	15.0
FI	2.95	2.72	0.90	1.37	1.15	1.46	0.85	⟨0.50	1.33	1.34	1.58	0.71	1.78	1.51	1.04	1.13	mgF/L	10.0
Hg Total	₹0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	₹0.50	⟨0.50	<0.50	₹0.50	<0.50	⟨0.50	₹0.50	₹0.50	⟨0.50	⟨0.50	<0.50	µgHg/L	1500
NI Total	0.11	0.09	⟨0.05	₹0.05	₹0.05	₹0.05	<0.05	⟨0.05	<0.05	0.12	₹0.05	₹0.05	<0.05	₹0.05	⟨0.06	<0.05	mgNVL	2.0
Oleos e Graxas	108	95.6	18.4	18.7	22.3	90.6	123	97.8	40.7	148	18.5	32.9	64.1	283	20.4	31.3	mg/L	150
pH	9.23	8.15	6.18	5.95	6.43	7.73	9.01	7.44	7.44	5.95	6.64	5.58	10.00	8.59	5.69	5.45	pН	6 - 10
Temp	20	19	19	19	20	20	20	20	20	20	20	19	21	21	20	20	°C	
Ag Total	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	₹0.02	⟨0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	mgAg/L	1.5
SeTotal	<10.00	₹10.00	<10.00	<10.00	<10.00	₹10.00	₹10.00	₹10.00	₹10.00	₹10.00	₹10.00	₹10.00	₹10.00	<10.00	<10.00	₹10.00	µgSe/L	1500
Sol Sedim	**	3.0	5.5	2.5	0.9	4.0	4.5	15	250	350	₹0.1	1.7	3.3	50	5.0	2.0	mg/L	20
S Total	150	148	168	168	190	220	54.57	37.63	118	120	139	141	77.03	73.13	114	101	mgSO ₄ /L	1000
SO ₃ Total	*	*	<0.10	⟨0.10	0.33	0.15	⟨0.10	<0.10	₹0.10	0.28	<0.10	₹0.10	₹0.10	0.31	<1.40	₹0.10	mgS/L	1.0
Zinco total	2.69	2.07	1.44	1.19	36.74	1.57	1.47	2.55	1.56	9.40	0.55	0.67	1.77	4.77	0.56	0.77	mgZn/L	5.0

4.2 Parâmetros físico-químicos

4.2.1 Demanda Química de Oxigênio - DQO

O parâmetro DQO começou a ser medido na Fase 2, e teve a sua continuação na fase 3. Na FIG. 11 são mostrados os resultados de DQO das amostras brutas das Fases 2 e 3, ou seja, sem nenhum tratamento.

O valor elevado encontrado para o parâmetro DQO justifica-se pelo tipo de efluente analisado, o qual possui uma composição complexa e de baixa biodegradabilidade, que acarreta difícil tratabilidade pelos processos convencionais.

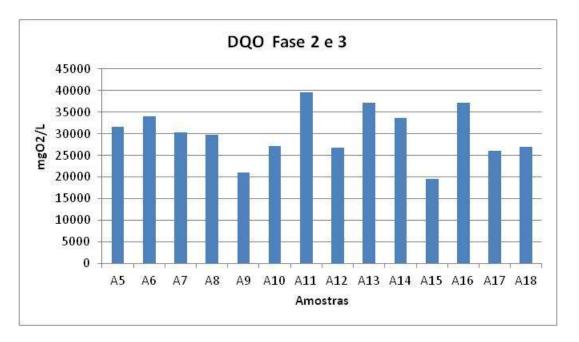


FIGURA 11 - Resultados das análises de DQO nas amostras das Fases 2 e 3 sem tratamento.

Em relação aos ensaios para a determinação do teor de DQO tratado, na FIG. 12, são mostrados os resultados obtidos para as amostras da fase 2 após irradiação com doses absorvidas de 50 kGy, 80 kGy e 100 kGy.

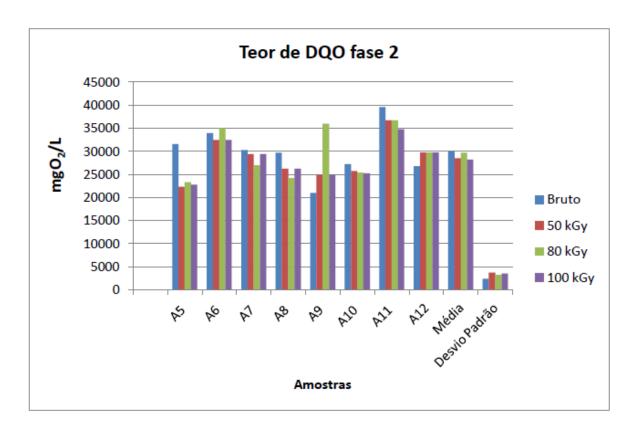


FIGURA 12 – Resultados da DQO da fase 2 (agosto /2011 a março/2012)

Na FIG.13 são mostrados os resultados de DQO das amostras da fase 3, que foram tratadas com peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações (0,005%; 0,05% e 0.5% de H₂O₂₎ e irradiadas por feixe de elétrons com 50 kGy. Objetivou-se com essa medida verificar a melhoria na oxidação e na degradação da matéria orgânica.

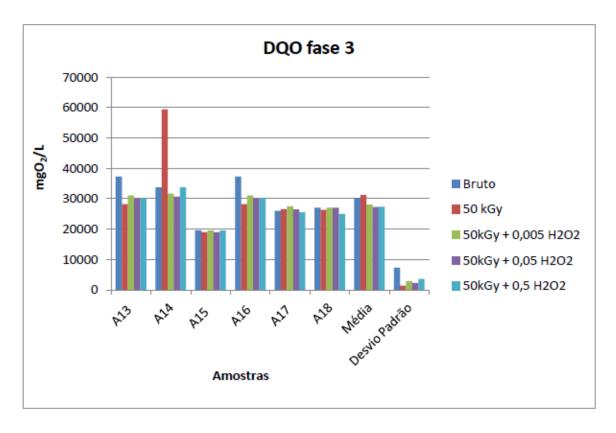


FIGURA 13 – Resultados da DQO da fase 3 (abril a setembro de 2012)

Em relação à variação das médias dos valores da DQO e do desvio padrão médio encontrado para as amostras de efluentes das fases 2 e 3, observa-se que houve um decréscimo, à medida que as doses de radiação ionizante aumentam. Outro fato verificado é que o desvio padrão das amostras brutas foi maior que os das amostras irradiadas.

Observando os resultados obtidos, nota-se que houve, nas amostras da fase 2 uma redução média na taxa de DQO da ordem de 5,17% conforme apresentados na TAB. 14

TABELA 14 – Redução % da DQO da fase 2

Redução	Redução Porcentual da DQO em função da dose aplicada Fase2							
50 kGy	80kGy	100kGy	Média					
8,48%	1,09%	5,94%	5,17%					

Em relação às amostras de efluentes tratadas por feixes de elétrons com 50 kGy sem aditivação e amostras aditivadas com peróxido de hidrogênio, o percentual de redução médio da DQO foi de 8,73% conforme apontados na TAB. 15.

TABELA 15 – Redução % da DQO da fase 3

Redução Porcentual da DQO em função da dose aplicada							
	Fas	e 3					
50 kGy	50kGy 0,005 H₂O₂	50kGy 0,05 H ₂ O ₂	50kGy 0,5 H ₂ O ₂	Média			
- 3.63%	7.22%	5.17%	9.29%	8.73%			

4.2.2 - Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO

A DBO foi medida somente na fase 3, para que pudesse ser verificada a relação entre a DBO e a DQO. Esta relação é importante para determinar o grau de biodegradabilidade e de tratabilidade do efluente industrial, isto é, quais processos de tratamento são recomendados para eliminar e/ou ao menos minimizar as características de periculosidade dos resíduos dispersos no efluente industrial. Na FIG. 14 são apresentados os valores de DBO obtidos para as amostras A13 a A18 brutas.

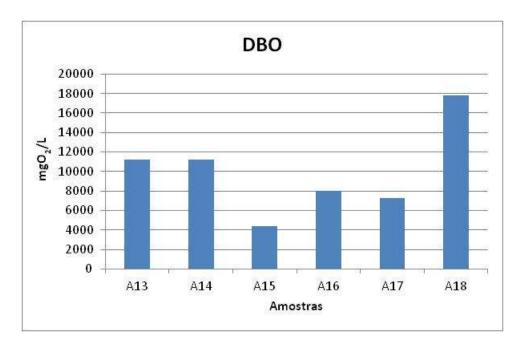


FIGURA 14 – Determinação dos teores da DBO da fase 3 para as amostras brutas.

Já na FIG.15 são mostrados os resultados das análises de DBO das amostras brutas, das irradiadas por feixe de elétrons com dose absorvida de 50 kGy e das que foram adicionadas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) .

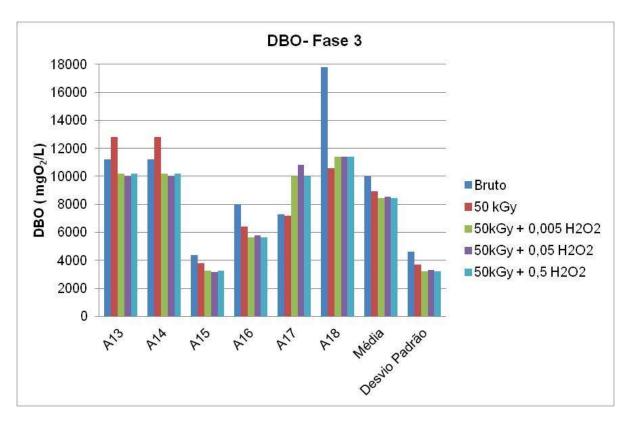


FIGURA 15 – DBO nas amostras da Fase 3 após tratamento com feixe de elétrons

Os resultados da variação da DBO das amostras analisadas são melhores observados na TAB.16 em que são apresentadas as médias obtidas na fase 3.

Verificando as quantidades médias na fase 3, é possível perceber que houve uma interessante redução no teor da DBO nas amostras tratadas por radiação ionizante e tratadas com peróxido de hidrogênio, confirmando que o peróxido contribui para a diminuição da DBO do efluente industrial.

Contudo, cabe ressaltar que as taxas de remoção/redução dos teores de DBO por meio da tecnologia de radiação ionizante, combinadas com a utilização de peróxido de hidrogênio, contribuíram para uma redução que variou em média 24,13%. Cabe frisar ainda que a adição de peróxido de hidrogênio contribuiu para a redução média de, aproximadamente 7 (sete) pontos em relação à amostra que foi somente irradiada por feixe de elétrons com dose de 50kGy.

TABELA 16 – Variação da média de remoção de DBO na fase 3.

Reduçâ	Redução Porcentual da DBO em função da dose aplicada						
		Fase 3					
50 kGy	50kGy + 0,005% H ₂ O ₂	50kGy + 0,05% H ₂ O ₂	50kGy + 0,5% H ₂ O ₂	Média			
19,31%	25,62%	26,21%	25,52%	24,14%			

Em relação aos valores médios obtidos de DQO e DBO, os autores Metcalf & Eddy (2001) e Esplugas, Contreras e Ollis (2004) *apud* Gasparini (2011) informam que a relação DBO / DQO é um parâmetro simples que indica a Taxa de Biodegradabilidade (**TB**) de um efluente. De acordo com essa informação, valores da **TB** acima de 0,6 indicam que o efluente é muito biodegradável, enquanto que efluentes com valores entre 0,6 e 0,4 são considerados biodegradáveis. Os efluentes com valores abaixo de 0,4 não são biodegradáveis. A TAB.17, a seguir, apresenta o estudo desenvolvido para o objeto de pesquisa em questão e mostra a evolução da relação DBO/DQO.

TABELA 17 – Resultados da relação entre DBO/DQO na fase 3

	Relação DBO / DQO - Fase 3								
	Bruto	50 kGy	50kGy + 0,005%	50kGy + 0,05% H ₂ O ₂	50kGy + 0,5% H ₂ O ₂	Desvio Padrão			
Amostra			H ₂ O ₂	3,337,311,202	0,07011202				
DBO	14500	11700	10800	10700	10800	1850			
DQO	30130	30126	27953	27213	27311	1409,5			
DBO/DQO	0,48	0,39	0,39	0,39	0,40	0,04			

Muito embora o processo de tratamento aplicado por radiação ionizante tenha permitido uma redução tanto na DBO (24,14%) quanto na DQO (8,73%), a razão obtida entre os dois foi na média da ordem de 0,30. Diante desse valor e baseando-se nas informações de Metcalf & Eddy (2001) e Esplugas, Contreras e Ollis (2004) *apud* Gasparini (2011), portanto, abaixo de 0,4 pode-se concluir que o efluente estudado é formado basicamente por produtos não biodegradáveis. Outra conclusão que se obtém a partir dos dados da razão DBO / DQO, baseando-se em Gasparini, M. C. (2011), é que Taxas de Biodegradabilidade com valores em torno de 0,3 sugerem ser pouco provável o sucesso da aplicabilidade de tratamento de efluente dessa origem por meio de processos físicos e biológicos. Para esses tipos de efluentes, o mais recomendado são processos físico-químicos e os Processos de Oxidação Avançada.

4.2.3 Determinação de óleos e graxas

A determinação de óleos e graxas foi realizada para as amostras das Fases 1 e 2, para as doses absorvidas de 10 kGy, 30 kGy, 50 kGy, 80 kGy e 100 kGy. Na FIG.16 são mostrados os resultados das amostras brutas. Durante esse período houve alterações de trabalho na estação de tratamento, tais como, manutenção, pequenas paradas e mudanças climáticas, que contribuíram para as variações no teor de óleos e graxas observadas nas amostras.

Um fato que pode ser notado é o que ocorreu com as amostras A5 (agosto de 2011), A8 (novembro de 2011) e A11 (fevereiro de 2012), cujos valores de óleos e graxas estiveram muito próximo do limite estabelecido pelo Decreto Estadual 8468/1976, cuja concentração máxima é de 150 mg/L.

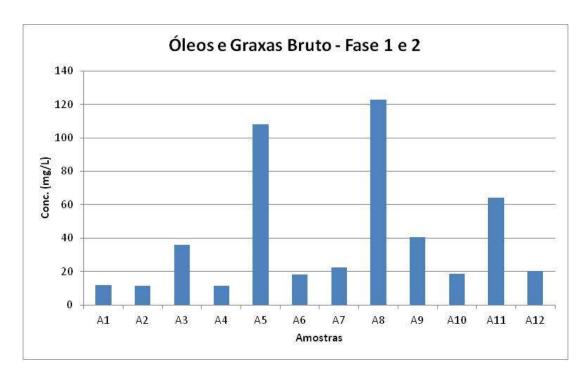


FIGURA 16 – Determinação do teor de óleos e graxas nas amostras brutas da Fase 1 e 2 (abril de 2011 a março de 2012)

Na FIG.17 são mostrados os resultados das determinações de óleos e graxas após o tratamento das amostras de efluentes com feixe de elétrons. Em relação a esse parâmetro, o tratamento não foi eficiente para remover ou reduzir o teor. Ao contrário, houve um discreto aumento na concentração desse poluente, sem, porém, implicar a adequação do efluente para descarte em corpo de rio, por ainda atender ao requisito legal do Decreto Estadual 8468/1976, em seu artigo 19A, o que preconiza o limite de 150 mg/L. Ainda em relação a esse parâmetro, cumpre informar que, de acordo com Perpetuo (2001), óleos e graxas são poluentes cujos tratamentos mais recomendados para removê-los são os biológicos e os químicos.

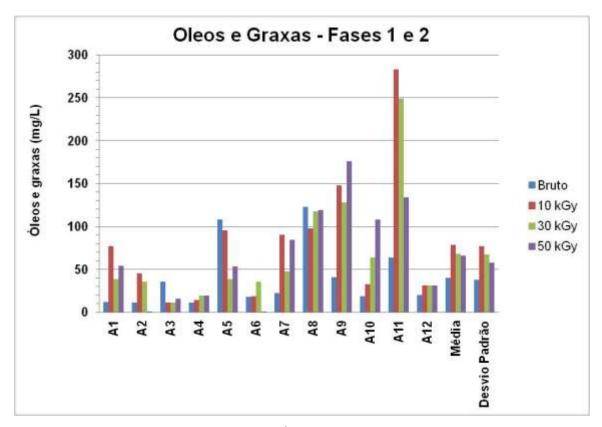


FIGURA 17 – Resultados do teor de óleos e graxas nas amostras brutas da Fase 1 e 2, após tratamento com feixe de elétrons

4.2.4 - Carbono Orgânico Total - COT

Os resultados obtidos de COT para as amostras brutas das Fases 1,2 e 3 são apresentados na FIG.18.

Nas FIG. 19, 20 e 21 são apresentados os resultados de COT nas amostras das Fases 1, 2 e 3 respectivamente, após o tratamento com feixe de elétrons nas diferentes doses absorvidas.

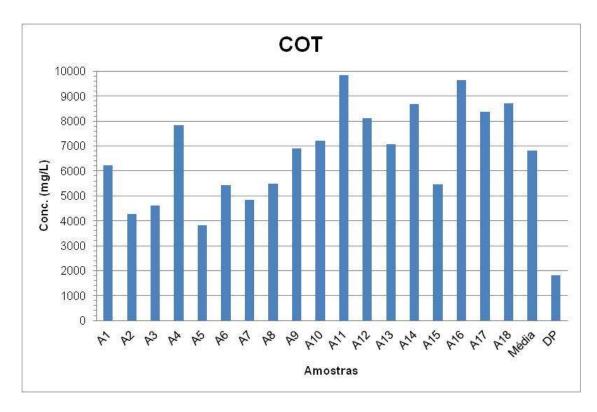


FIGURA 18 - Resultados do teor de COT nas amostras brutas da Fase 1, 2 e 3,

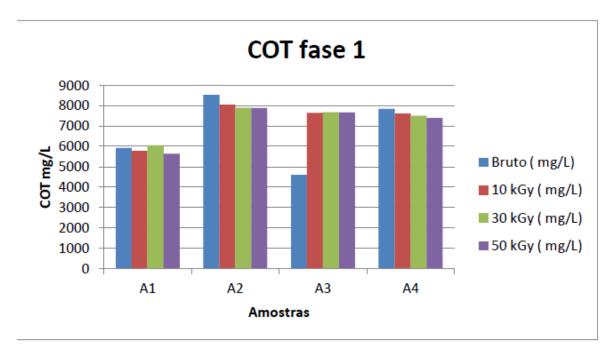


FIGURA 19 - Resultados do COT na fase 1– doses aplicadas de 10kGy, 30kGy e 50 kGy

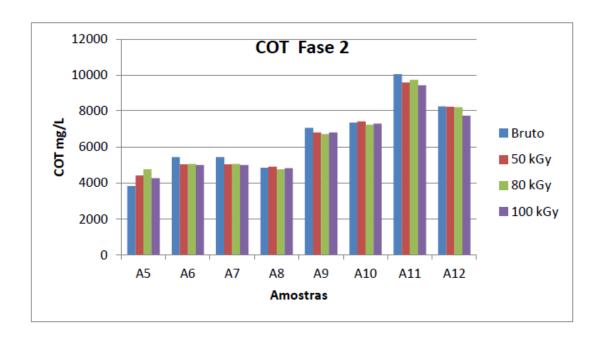


FIGURA 20 – Teor de COT nas amostras fase 2 após tratamento com feixe de elétrons nas doses de 50 kGy, 80 kGy e 100 kGy

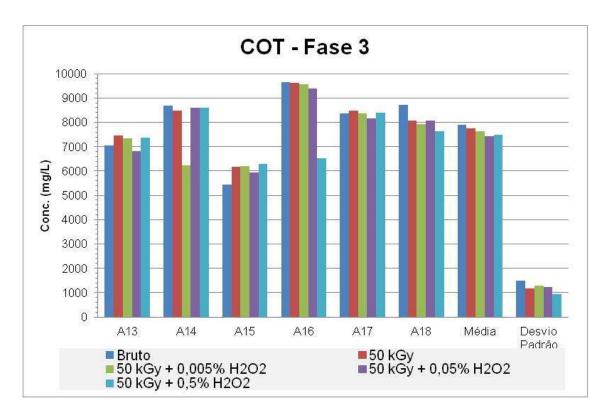


FIGURA 21 – Resultados do COT nas amostras da fase 3 após tratamento com feixe de elétrons

Os resultados obtidos com a determinação da redução do COT nas três fases são apresentados TAB.18. Como pode ser observado, houve uma diminuição na remoção do carbono orgânico total. Todavia, como alerta Duarte (1999), o COT não representa somente os compostos orgânicos tóxicos, mas também a carga orgânica das águas residuais como proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, dentre outros. Ressalte-se que, em relação a esse parâmetro, para efluentes com altos índices de compostos orgânicos, como é o caso de efluentes domésticos, a taxa de redução seria muito maior.

TABELA 18 – Redução de COT (%) nas fases 1, 2 e 3

Dose			
(kGy)	Fase 1	Fase 2	Fase 3
10	5,0		
30	4,4		
50	9,3		
80		7,0	
100		11,9	
50 +0,005 % H ₂ O ₂			3,3
50+0,05 % H ₂ O ₂			5,7
50+0,5 % H ₂ O ₂			5,0

4.2.5 Temperatura

Outro parâmetro que foi medido durante a pesquisa foi a temperatura do efluente bruto (em graus celsius) para verificar o comportamento e o aspecto do efluente durante o período de coleta, em relação á sazonalidade. Esses dados podem ser observados por meio da FIG.22. De acordo com o Decreto Estadual 8468/1976, a temperatura do efluente ao ser dispensado deve estar abaixo de 40°C.

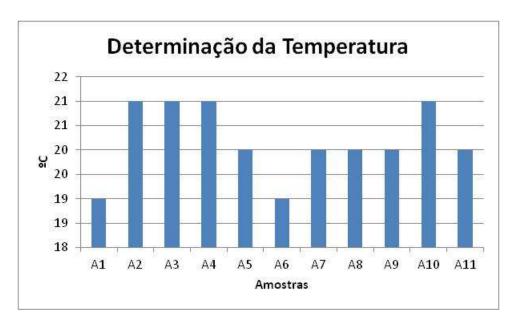


FIGURA 22 - Variação da temperatura das amostras das Fases 1 e 2 brutas

4.2.6 pH

Este é um importante parâmetro a ser medido e acompanhado. Faz parte do Decreto Estadual 8468/1976, pois os efluentes após serem tratados por quaisquer das tecnologias existentes, sejam estas convencionais (tratamento físico, físico-químico e biológico) ou POA (processo de oxidação avançada) antes de serem lançados nos corpos de água (rios) devem estar na faixa de pH 6 a 10 e temperatura abaixo de 40°C.

Trabalhos na área de tratamento de efluentes industriais por radiação ionizante têm demonstrado que o processamento contribui para um decréscimo desse parâmetro na ordem média de 3 a 4 unidades. Duarte (1999) apresentou em seus estudos uma diminuição de pH na ordem de 2 a 3 unidades, em relação aos dados do efluente de entrada. Ainda de acordo com Lichtscheildl,; Getoff, 1976) e Pikaev,(1995) apud Duarte(1999), a variação de pH na faixa de 3 a 9 não afeta a eficiência de remoção dos compostos orgânicos. Todavia, amostras mais alcalinas podem alterar a degradação de compostos que reagem primariamente com o radical OH (Tolueno e Xileno, dentre outros) (Duarte, 1999).

Na FIG.23 são mostrados os resultados de pH das amostras da fase 1 e 2, antes e após o tratamento com feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas. Os resultados obtidos estão dentro dos requisitos legais preconizados pelo Decreto Estadual 8468/1976, que estabelece, para descarte do efluente, o limite de pH na faixa de 6 a 10, levando-se a concluir, parcialmente, em relação à amostra, que o processamento por radiação ionizante contribui para a diminuição do valor do pH. Os dados foram obtidos à temperatura de 20°C ± 1°C.

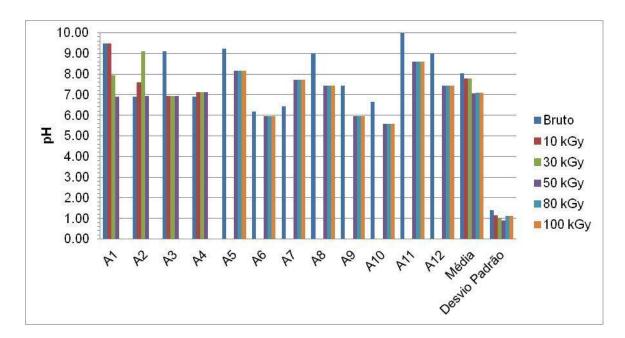


FIGURA 23 - Determinação dos resultados da variação do pH na fase 1 – doses aplicadas de 10kGy, 30kGy e 50 kGy

As TAB. 19 e 20 apresentam a redução percentual do pH na amostra de efluente, após tratamento com radiação por feixe de elétrons nas fases 1 e 2.

TABELA 19 – Resultados da taxa percentual de redução pH na fase 1

Amostras	Bruto	10 kGy	30 kGy	50 kGy
Valores médios pH	8,10	7,78	7,77	6,98
Taxa de redução (%)		3,83	4,11	14,09

TABELA 20 – Resultados da taxa percentual de redução pH na fase 2

Amostras	Bruto	50 kGy	80 kGy	100 kGy
Valores médios pH	8,0	7,1	7,1	7,1
Taxa de redução (%)		11,25	11,25	11,25

Observa-se, nessa segunda fase, que o pH sofreu uma redução média de um (1) ponto em relação aos valores de entrada do efluente bruto, gerando uma redução de 11,25%.

Como pode ser observado na TAB. 21 houve um decréscimo do pH para todas as situações de tratabilidade das amostras com feixe de elétrons independente da dose aplicada ou da aditivação com peróxido de hidrogênio.

TABELA 21 - Resultados da taxa percentual de redução pH na fase 3.

Amostras	Bruto	50 kGy	50 kGy + 0,005% H ₂ O ₂	50 kGy + 0,05% H ₂ O ₂	50 kGy + 0,5% H ₂ O ₂
Valores médios pH	8,47	7,63	7,25	6,55	5,07
Taxa de redução (%)	-	9,92	14,40	22,67	40,14

Do ponto de vista do oxidante adicionado, tem-se que a adição contribuiu para uma redução do pH das amostras em estudo. Tal variação foi, aproximadamente, de 10% a 40% em relação aos valores médios de pH da amostra bruta do efluente estudado, cabendo a ressalva que a quantidade de 0,5% de peróxido contribuiu para que o valor de pH ficasse fora do limite especificado pelo Decreto Estadual 8468/1976.

Em relação aos estudos da variação do pH em efluentes industriais tratados por radiação ionizante, Duarte (1999) e Selambakkannu , et al (2011) na *Radiation Processing Division, Malaysian Nuclear Agency*, também demonstraram que uma diminuição em valores do pH, ocorre, em média, de quatro pontos para doses entre a amostra bruta e as tratadas com doses de 10 kGy a 100 kGy.

4.2.7 Sólidos sedimentáveis

O teor de sólidos em um efluente representa importante parâmetro de controle a ser medido, pois interfere na cor e turbidez. Na FIG.24 é mostrado o teor de sólidos mensurados nas fases 1 e 2 dos efluentes Brutos.

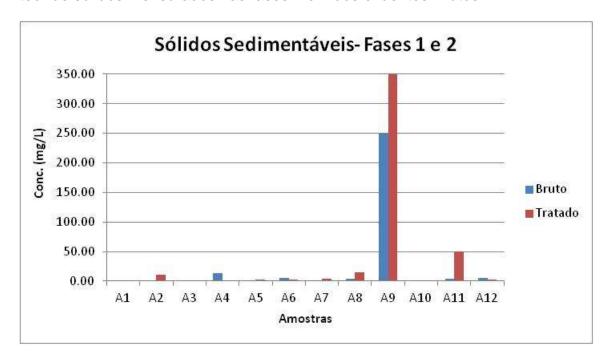


FIGURA 24 - Sólidos sedimentáveis nas fases 1 e 2 nas amostras brutas e irradiadas com dose absorvida de 50 kGy

Cabe observar que, em geral, os dados de saída atenderam aos requisitos legais do Decreto Estadual 8468/1976. Porém, há dois pontos do estudo que não atenderam à especificação legal.

4.2.8 Determinação da cor

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

Nas FIG. 25, 26 e 27 são apresentadas as fotos das amostras das fases 1, 2 e 3, respectivamente, para avaliação do aspecto geral e também da cor apresentada pelo efluente. Pode-se notar a grande variedade de aspecto que o efluente apresenta no decorrer do ano. Em relação ao parâmetro cor, é de se destacar que o processo estabelecido colaborou para minimizar a cor do efluente tratado. É fato observável à medida que a dose absorvida aumenta, o efluente sofre uma redução na cor.

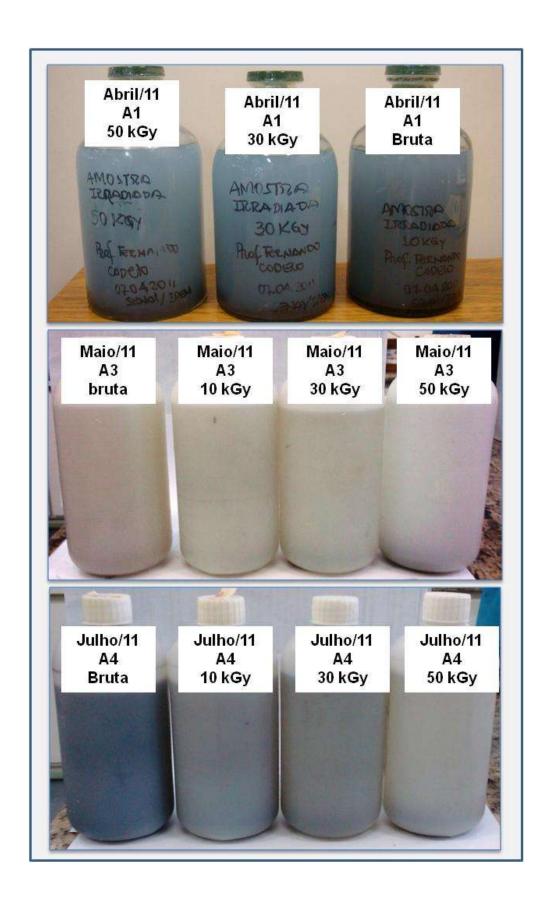


FIGURA 25 – Comportamento da cor de algumas amostras da fase 1, após processamento por feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas.

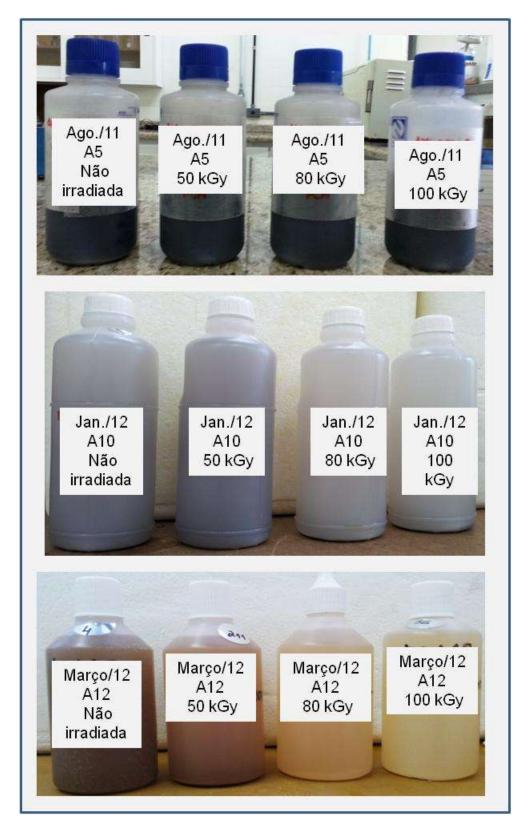


FIGURA 26 – Comportamento da cor de algumas amostras da fase 2, após processamento por feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas.

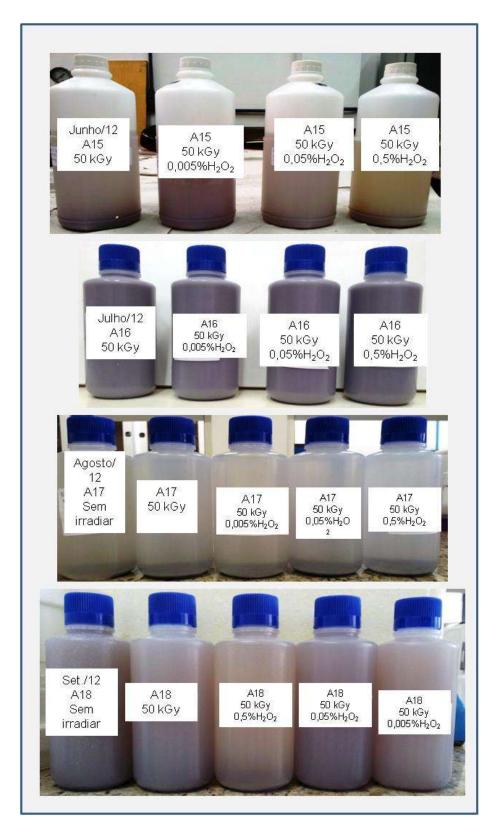


FIGURA 27 – Comportamento da cor de algumas amostras da fase 3, após processamento por feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas.

4.3. Avaliação dos compostos orgânicos

Um parâmetro que deve ser controlado no efluente industrial é o teor de fenol. O teor deste composto afeta o corpo d'água e o meio ambiente, provocando impactos ambientais à fauna e à flora. De acordo com o Decreto Estadual 8468/1976, as organizações devem fazer a tratabilidade dos efluentes industriais, adequando-os para que estejam com valores inferiores a 5 mg/L antes de serem lançados. O conhecimento desse dado se faz necessário para verificar se o processo de tratamento atinge os resultados esperados.

Na FIG.28 é mostrada a concentração do fenol no efluente de entrada (amostra bruta).

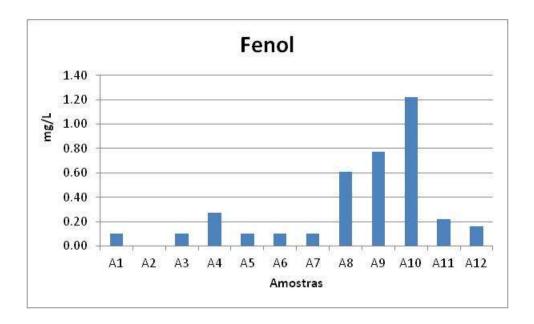


FIGURA 28 – Gráfico com as determinações de fenol nas fases 1 e 2.

Na FIG 29 são mostrados os principais compostos orgânicos presentes nos efluentes brutos nas 18 amostras das fases 1, 2 e 3, com suas concentrações relativas, determinados pela técnica da cromatografia de fase gasosa associada à espectrometria de massa. O foco da análise cromatográfica foi verificar as possíveis degradações de compostos orgânicos, em especial o BTEX e o MIK. Esses solventes orgânicos foram escolhidos para serem analisados porque fazem

parte do grupo de solventes utilizados nos diluentes e Thinners das resinas e tintas. O odor característico apresentado pelos efluentes de indústria de tinta são, em grande parte, originado pela presença de um ou mais desses solventes citados. Cabe lembrar que o efluente foi coletado durante 18 meses justamente para verificar a variabilidade de sua composição ao longo do período, o que pode ser demonstrado pelos resultados da FIG. 30. Avaliando-se esses dados é possível observar que:

- i.O MIK foi o composto orgânico predominante detectado em praticamente todas as amostras. Isto se justifica por ser este tipo de produto um dos principais solventes utilizados no processamento de tintas. O MIK é muito utilizado por ser um solvente forte, volátil e que ajuda a cortar¹⁰ a resina existente na tinta. Em geral é utilizado para solubilizar filmes poliméricos à base de resinas epóxi, poliuretana, poliéster, acrílica, dentre outras, no processo de fabricação. Este composto foi detectado em 85% das amostras (15 aparecimentos em 18 amostras);
- ii. O benzeno foi detectado praticamente em 85% das amostras, cabe ressaltar que, no processamento de tintas industriais, automotivas ou repintura, este tipo de solvente não é utilizado e também tem o seu uso proibido, por ser esta substância considerada muito tóxica. Como o efluente em questão é uma mistura de vários compostos orgânicos aromáticos, podem ocorrer reações entre eles que resultem na liberação do benzeno. A presença deste solvente deve-se à quebra de outros solventes mais complexos presentes no meio, tais como, tolueno, xileno ou outros compostos aromáticos;

Ortar a resina – é um termo frequentemente utilizando pelos químicos formuladores de tinta. Significa diluir a resina da tinta ou do verniz. Este termo está ligado ao poder de solvência do solvente utilizado.

- iii.O MPEAP metil propil ester de ácido propanóico foi um produto detectado em 4 das 18 amostras o que representa 22%. Este é um tipo de produto que também não é utilizado no processo de fabricação de tintas, quer seja como solvente ou mesmo aditivo. Da mesma forma como comentado anteriormente, esta é uma substância provavelmente formada a partir da mistura de compostos liberados no efluente.
- iv. O tolueno, xileno e o etilbenzeno foram detectados em algumas amostras. A presença destes solventes aromáticos é justificada no efluente, por fazerem parte dos compostos utilizados no processo de fabricação da tinta. Nesse processo o toluol e o xilol representam de 20 a 30% do solvente utilizado. Nos thinners¹¹ esta proporção pode ser ainda maior dependendo do tipo de tinta a ser utilizada. Quanto mais complexo for o polímero principal de uma tinta, mais solvente é utilizado.
- v. Outras substâncias, tais como, amino propanol, metoxi butanol, butil ester de ácido acético, hidroximetil metilpronanodiol e butil ester de ácido fórmico, muito embora tenham sido detectados no ensaio cromatográficos, não fazem parte da relação de solventes utilizados em um processo de fabricação de tinta, mas podem se originar por reações químicas no processo de fabricação ou a quebra de alguma molécula de pigmento.

Já na FIG. 30 são mostrados os resultados dos principais compostos orgânicos após o tratamento com feixe de elétrons nas Fases 1, 2 e 3.

1

¹¹ Thinner – afinador ou diluente – na realidade pode se definir o *thinner* como sendo uma mistura de solventes, utilizado em tintas para afinar, dar aplicabilidade, alastramento da tinta, dentre outras propriedades.

4.3.1 Remoção dos compostos orgânicos

Na FIG. 30 são apresentados os gráficos com as frações remanescentes dos compostos MIK e BTX, após o processamento das amostras com feixe de elétrons nas diferentes doses aplicadas, para todas as amostras de cada uma das fases (1, 2 e 3). Na TAB. 22 são apresentadas as porcentagens de remoção em cada uma delas.

Nas fases 1 e 2 houve uma redução significativa dos solventes em todas as amostras. Pode-se notar que, à medida que a dose de radiação ionizante aumenta, a remoção dos solventes também aumenta. Em relação ao benzeno esta variação foi de zero a 100%. Contudo, não houve uma regularidade de remoção em todas as amostras.. Em todas as amostras em que o xileno esteve presente, apresentou uma redução considerável.

Na fase 3 o benzeno foi a substância que mais foi detectada em todas as amostras. Observou-se nesta fase que houve redução e também aumento da concentração de alguns compostos. O comportamento do tolueno também variou nessa fase; nas amostras A13, A14, A15, A16 e A18 apresentaram reduções significativas. Entretanto, na amostra A17 para as concentrações 0,005% de H₂O₂ e 0,05% de H₂O₂ em vez de redução promoveu um aumento. O xileno teve uma redução considerável em todas as amostras apresentadas e o MIK apresentou um comportamento semelhante ao do tolueno para as amostras A17 e A18. A adição de peróxido de hidrogênio não aumentou a eficiência de remoção dos compostos orgânicos, mas ao contrário pode ter provocado reações paralelas, reduzindo a eficiência dos radicais hidroxilas formados pela ação da radiação nas moléculas de água. Ainda não se tem uma explicação para esse fato, mas o importante é saber que não aumentou a eficiência, o que é uma vantagem para o processo, pois a adição de mais substâncias aumenta o custo e o tempo de tratamento.

Diante dos resultados obtidos pode-se recomendar como melhor dosagem o valor de 50 kGy, pois foi com esta dose absorvida que se obteve as maiores reduções para o caso do efluente estudado. No caso das doses inferiores

10 kGy e 30 kGy obtiveram-se resultados positivos, porém, com o aumento da dose, os resultados foram melhores.

Já para doses superiores obtiveram-se também resultados até que expressivos para os casos apresentados: benzeno, tolueno, xileno, MIK e MPEAP. Todavia, para que o processo seja vantajoso, é importante o custo; doses maiores poderiam onerar ainda mais o processo de tratamento, devido à demanda de mais energia para atingir as doses expressadas.

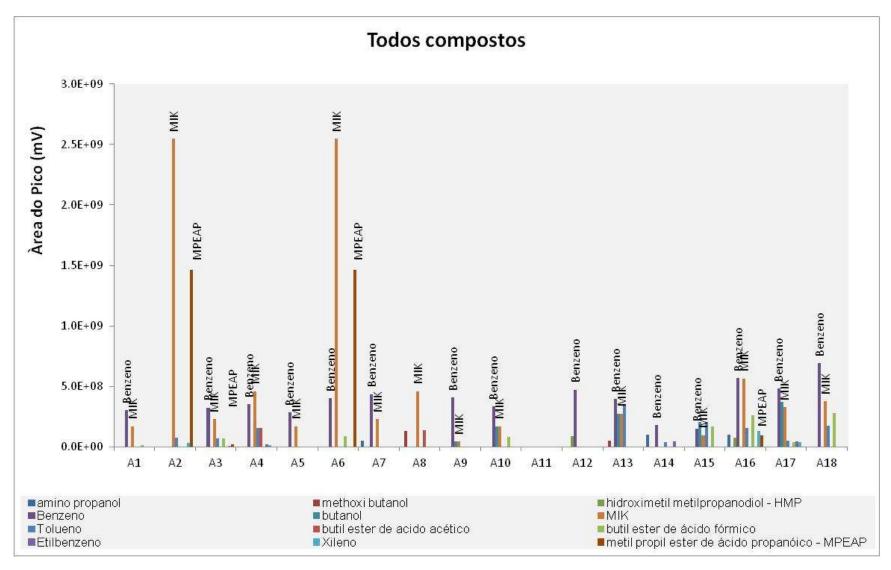


FIGURA 29 - Teor de sólidos sedimentáveis nas Fases 1 e 2 (dose aplicada de 50 kGy)

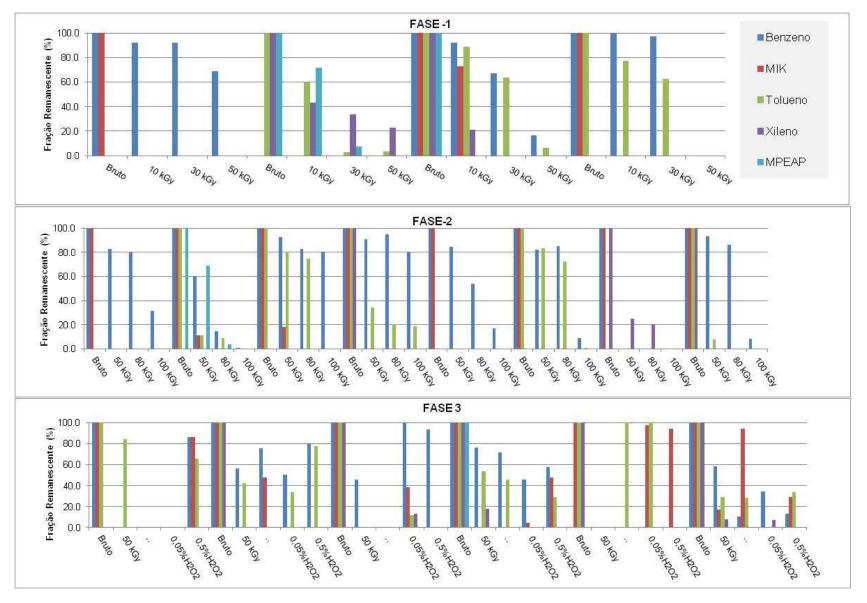


FIGURA 30. Comportamento dos compostos orgânicos BTX e MIK após o tratamento com feixe de elétrons nas diferentes condições das fases 1, 2 e 3

TABELA 22. Remoção dos compostos orgânicos após o tratamento com feixe de elétrons nas diferentes condições das fases 1, 2 e 3

	A1	A2	А3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12		A13	A14	A15	A16	A17	A18
										BEN	ZENO		•						
Bruto	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	Bruto	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0
10 kGy	7.8		7.9	0.1									50 kGy	100.0	43.4	54.2	23.4		41.8
30 kGy	7.8		32.7	2.7									0,005%H ₂ O ₂		24.6	100.0	28.4		89.4
50 kGy	31.3		83.4	100.0	17.2	39.5	7.3	9.4	15.6	17.5	100.0	6.8	0,05%H ₂ O ₂		49.6	-8.4	54.4		65.4
80 kGy					20.3	85.5	17.4	5.2	46.3	15.0		13.8	0,5%H ₂ O ₂	14.0	19.6	6.7	42.6		86.9
100 kGy					68.5	99.3	19.4	19.4	83.1	91.0		91.7							
										N	1IK								
Bruto	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	Bruto	0	0.0	0.0	0.0		0.0
10 kGy	100.0		27.0	100.0									50 kGy	100	100.0	100.0	100.0		82.7
30 kGy			100.0										0,005%H ₂ O ₂		100.0	100.0	100.0		5.5
50 kGy					100.0	39.5	81.7	100.0	100.0	100.0	100.0	6.8	0,05%H ₂ O ₂		61.8	95.5	2.6		100.0
80 kGy						89.0	100.0					13.8	0,5%H ₂ O ₂	13.7	100.0	52.1	6.0		70.9
100 kGy						100.0						91.7							
										TOL	UENO								
Bruto		0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	Bruto	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10 kGy		40.5	11.1	22.6									50 kGy	15.5	57.3	100.0	46.4	100.0	70.6
30 kGy		97.4	36.1	37.5									0,005%H ₂ O ₂	100.0	100.0	100.0	54.5	-35.9	71.8
50 kGy		96.8	93.7	100.0		88.6	19.4	65.7		16.5		92.1	0,05%H ₂ O ₂		66.5	88.3	100.0	-61.7	100.0
80 kGy						91.0	25.4	79.9		27.6		100.0	0,5%H ₂ O ₂	34.6	22.3	100.0	70.8	100.0	66.0
100 kGy						100.0	100.0	81.6		99.4									
										XIL	ENO								
Bruto		0.0	0.0								0.0		Bruto		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10 kGy		56.6	78.6										50 kGy		100.0	100.0	81.9	100.0	92.1
30 kGy		66.5	100.0										0,005%H ₂ O ₂		100.0	100.0	100.0		100.0
50 kGy		76.9								74.8	100.0		0,05%H ₂ O ₂		100.0	86.7	100.0		92.7
80 kGy										79.4			0,5%H ₂ O ₂		100.0	100.0	100.0		100.0
100 kGy										100.0									
										MP	EAP								
Bruto		0.0	0.0			0.0							Bruto				0.0		
10 kGy		28.1	100.0			30.9							50 kGy				100.0		
30 kGy		92.3				96.3							0,005%H ₂ O ₂				100.0		
50 kGy		100.0				100.0							0,05%H ₂ O ₂				100.0		
80 kGy													0,5%H ₂ O ₂				100.0		
100 kGy																			

4.4. Avaliação da eficiência do processo

Considerando os resultados apresentados anteriormente de remoção, de redução dos compostos orgânicos presentes no efluente industrial e a experiência adquirida na prática e com visitas a instituições, é possível fazer as seguintes considerações em relação ao uso da tecnologia das radiações ionizantes:

- a)**Tecnologia possível de ser utilizada**: O processo escolhido pode ser uma alternativa para o tratamento de efluente de indústria de tintas e vernizes. A justificativa para esta conclusão está justamente no atendimento ao Decreto Estadual 8468 de 1976. Os resultados encontrados, após a análise das amostras irradiadas, mostraram que, após a aplicação desse tipo de tecnologia, todos os parâmetro exigidos foram atendidos;
- b)Rapidez no processamento: quando comparada com os processos tradicionais de tratamento de efluente visando à elimininação e/ou a minimização das periculosidades do elementos envolvidos, esta tecnologia mostrou-se muito mais rápida, pois basta passar o fluxo de efluente em baixo do feixe de elétrons para que o efluente seja tratado;.
- c)Contribuição para sustentabilidade: o tratamento de efluente com uso do acelerador de elétrons, pois é um processo simples e não utiliza outros produtos;
- d)**Processo não seletivo**: na escolha dos produtos a serem oxidados, destruídos pelo processo de irradiação, não há uma forma de se selecionar qual ou que produto será degradado. O sistema age de maneira uniforme;
- e)Redução de custo na utilização de produtos auxiliares: o processamento por irradiação não necessita de outras matérias-primas ou produtos coadjuvantes para eliminar a periculosidade ou minimizar os impactos ambientais;
- f)Processo independente de temperatura: diferente também de outros tipos de processamento, o sistema de tratamento de efluente por feixe de elétrons independe de temperatura, alta ou baixa, pois o processamento é realizado à temperatura ambiente;

- g)Nenhuma produção de lodo: quando comparado com os processamentos tradicionais. No processo POA por radiação com feixe e elétrons não há formação de lodo, o que contribui para o barateamento do processamento e principalmente com a codisposição de resíduos;
- h)Nenhuma produção de gás: deve-se ressaltar que o processamento em questão não produz nenhum tipo de gás, oriundo do tratamento, o que é benéfico para o usuário, que não necessita prover recursos para este tipo de tratamento:
- i)Desinfecção: muito embora o efluente industrial utilizado seja composto apenas por produtos químicos, caso o efluente seja oriundo da coleta de efluente doméstico ou tenha microorganismos, este tipo de tratamento pode ser muito bem utilizado por agir como desinfectante e eliminador de microorganismo, o que é vantagem para aqueles processos em que os efluentes industriais são misturados aos de origem microbiológica;
- j)Reações de compostos orgânicos com espécies reativas: estudos demonstram que este tipo de processamento é muito rápido o que permite o estabelecimento de projetos de sistema de irradiação em fluxo, com boa flexibilidade de processo;
- k)Redução dos impactos ambientais: é uma proposta alternativa e segura para minimizar os impactos ambientais e contribuir para a sustentabilidade do meio ambiente.
- I)Possibilidade de utilização da água do efluente tratado como água de reúso: uma grande vantagem desse processamento tecnológico é que é possível utilizar a água do efluente tratado como água de reúso para a lavagem de ruas e calçadas. Outras aplicações da água de reúso oriunda desse processamento devem ser estudadas;
- m)Tecnologia Limpa e Inovadora: até hoje tem-se estudado e aplicado este tipo de tecnologia para a tratamento de efluentes domésticos (como é o caso da aplicação na Coreia do Sul e outros países), industriais (área de derivados de petróleo, e tintas de impressão). Todavia, ainda não foi aplicado para o tratamento de efluentes de indústria de tintas automotivas e industriais;

- n)Pode ser utilizando em conjunto com os sistema tradicionais: é possível inclusive se utilizar este sistema em conjunto com os sistemas de tratamento de efluentes industriais convercionais;
- o)Viabilidade da técnica: ocorre principalmente em sistemas de efluentes nos quais não se têm ainda tecnologias específicas para o tratamento; e
- p)Possibilidade de tratamento in loco: já existe um tipo de tratamento de efluente com a utilização de uma unidade móvel de irradiação, o qual pode se deslocar até as empresas que necessitam tratar o seu efluente, para que as mesmas passem os efluentes no acelerador de elétrons que se encontra dentro de um contaniner, transportado por caminhão, evitando dessa forma custos de aquisição e implantação de um acelerador fixo.

Desvantagens

- a)Mito da energia nuclear: infelizmente há este mito social, que necessita ser desfeito, pois o processo é seguro;
- b)Custo inicial: como todo projeto há um custo inicial razoável que dependerá de cada tipo de processo e produto a ser processado;
- c) Desconhecimento da tecnologia: nos Estados Unidos, e principalmente na Coreia do Sul este tipo de tecnologia é muito utilizado, não somente para tratamento de efluente, como para desinfecção, esterilização de materiais e irradiação de alimentos. O IPEN presta serviços nessa área com muito sucesso há vários anos;
- d)Resistência das pessoas por tecnologias novas: este é paradigma que necessita ser quebrado, somente com pesquisas e demonstrações é que o empresariado será capaz de ver e acreditar na possibilidade da utilização de tecnologias nucleares para a melhoria de produtos e do meio ambiente; e
- e)Crença na promoção de impactos ambientais: a tecnologia processamento por radiação é considerada uma tecnologia limpa, pois não produz materiais que venham a provocar impactos ambientais, muito pelo contrário.

Na TAB. 23 é apresentado o resultado de um estudo desenvolvido por Rela (2003). O estudo em questão relata casos de sucesso de aplicabilidade da tecnologia de radiação ionizante para o tratamento de efluentes industriais. No referido estudo é possível observar os critérios adotados para a análise comparativa. Dentre os critérios adotados estão: a eficiência, o custo unitário em US \$ / m³ e as características de aplicação: tipo de atividade recomendado, dose em kGy, concentração e a vazão em m³ / dia.

4.5. Avaliação quanto ao reúso do efluente tratado

Cabe ressaltar que a água de reúso é sim uma das soluções para o problema da escassez da água, mas não é a única solução. Afinal as águas de reúso não são recomendadas para aplicações para as quais a água natural se faz necessária.

Há várias aplicações da água após o seu tratamento. Entretanto, há empregos que necessitam de certas condições físicas, químicas e físico-químicas da água, tais como, teor de turbidez, pH, temperatura, acidez, alcalinidade, cor, odor, dentre outros. Nem sempre estes parâmetros são obtidos e atendidos com o tratamento dos efluentes para o reúso da água. Não que não seja possível, a razão é que a tecnologia para o atendimento dos padrões pode tornar o tratamento inviável economicamente hoje em dia. Outro fato a ser destacado é com relação ao estabelecimento de normas para água de reúso. Não há uma legislação específica sobre água de reúso. Não há uma norma de padronização, indicando quais são os parâmetros físico-químicos e biológicos para este ou aquele tipo de água de reúso.

Finalmente, conforme já mencionado, o processamento por meio da radiação ionizante contribui para que o efluente final possa ser utilizado como água de reúso. As características finais deste efluente, muito embora não se tenha uma legislação específica ainda, permite que o mesmo possa ser utilizado em atividades como limpeza de pisos e ruas, e ainda como efluente para esgotamento sanitário em banheiros.

TABELA 23. Relação do desempenho das principais tecnologias de irradiação aplicadas para tratamento de efluentes industriais

Dispositivo de Irradiação	Eficiência (%)	Custo Unitário US \$ / m³	Características de aplicação
J.G. Trump - Boston's Deers Island Water Treatment Plant-USA	35 a 45	0,8	Desinfecção de lodo Dose: 4 kGy vazão: 600 ton/dia
T. Waite - Miami Dade Water and Sewer Authority's Virginia Key West Treatment Plant-USA	65,3	0,66	Desinfecção de lodo Dose: 4.8 kGy Vazão: 871 m³/dia
P. Geringher - Autrian Research Centre Seibersdorf	60	0,075	Degradação de compostos Orgânicos Concentração: 120 ppb Dose: 45 kGy Vazão: 28000 m³/dia
HVEA - High Voltage Environmental Application USA - unidade movel	Não divulgado	2,07	Degradação de compostos Orgânicos Concentração: 840 ppm Dose: não divulgada Vazão: 109 m³/dia
A.K.Pikaev - Institute of Physical Chemistry of Russian Academy of Sciency	90	2,24	Degradação de compostos Orgânicos Concentração: 50 ppm Dose: 1,3 kGy Vazão: 500 m³/dia
IPEN	80	2,7	Degradação de compostos Orgânicos Concentração: 5000 ppm Dose: 5 kGy Vazão: 576 m³/dia

Rela (2003)

5 CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos, e tomando-se o objetivo proposto e a hipótese estabelecida, conclui-se que houve o atendimento positivo à proposta de estudo inicialmente apresentada, destacando-se que a tecnologia da radiação ionizante é um recurso viável e pode ser utilizada como alternativa no tratamento de efluente de indústria de tintas e vernizes, com fins ao atendimento dos parâmetros legalmente previstos. Outro fator relevante é que o processo apresenta rapidez no tratamento, quando comparado com os processos tradicionais, além ser um grande contributivo para a sustentabilidade ambiental, à medida em que não utiliza outro tipo de insumo, ao mesmo tempo em que não gera nenhum tipo de resíduos e/ou efluentes e independe de temperatura para ser realizado. O processo de radiação ionizante pode ser então considerada uma tecnologia de produção limpa.

Dessa forma, é possível afirmar que há a possibilidade dos efluentes oriundos do processo de fabricação de tintas, após o tratamento com radiação ionizante, serem utilizados como água de reúso na lavagem de pisos e em banheiros para fins de esgotamento sanitário.

Adicionalmente, este trabalho permitiu constatar ser possível desenvolver um sistema móvel de tratabilidade de efluentes com um equipamento de radiação ionizante acoplado a um caminhão, como ocorre hoje na empresa *Ebtech*® *Co .Ltd.*, na Coreia do Sul. Este equipamento facilitaria muito a tratabilidade de efluentes de tintas em pequenas fábricas, pois, além apresentar menor custo, já que dispensa a instalação e manutenção de uma estrutura individual, permite o atendimento ágil e *in loco*, com um mesmo equipamento.

REFERÊNCIAS

ABRAFATI – *Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas*. Disponível no endereço eletrônico: http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo_secao.asp?opr=94, acessado em 30.04.2013.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, Oct. 2004.

ALMEIDA, K. C. S, OIKAWA, H.; OLIVEIRA, J. e DUARTE, C. L. *Estudos da degradação de BTX em água do mar usando radiação gama de Cobalto-60.* In: 2005 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2005 Santos, SP, Brazil, August 28 to September 2, 2005 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 17 ed. Washington, DC. APWA, AWWA, WPCF, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Amostragem de produtos químicos industriais líquidos de uma só fase.* Rio de Janeiro, ABNT, 1986. (NBR 5764).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento.* Rio de Janeiro, ABNT, 1987. (NBR 9897).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Resíduos Sólidos - Classificação.* Rio de Janeiro, ABNT, 2004. (NBR 10004).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, ABNT, 2004. (NBR 10005).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, ABNT, 2004. (NBR 10006).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Amostragem de resíduos sólidos.* Rio de Janeiro, ABNT, 2004. (NBR 10007).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Sistema de Gestão Ambiental. Requisitos.** Rio de Janeiro, ABNT, 2004. (NBR 14001).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água de chuva – aproveitamento de coberturas em áreas urbanas para fins não potáveis – requisitos. Rio de Janeiro, ABNT, 2007. (BR 15527).

- BAO, Chun-Lei; WANG, Lian-Shi; ZHANG, An-Qiang. **Synthesis and properties of waterborne hyperbranched aliphatic polyester clear coats.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 40, p.174-179, 2009.
- BORRELY, S.I. Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e e domésticos tratados por irradiação com feixes de elétrons, avaliadas com as espécies Vibrio fischeri, Daphnia similis E Poecilia reticulata. São Paulo, 2001, 120p. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Universidade de São Paulo.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo CETESB, 1979. P.1-107.
- BRASIL. **Lei nº 9433**, de 08 de janeiro de 1997 Institui a Política Nacional de Recursos Hídridos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constiituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, sw 28 de dezembro de 1989.
- BRASIL. **Portaria nº 2914**, de 12 de dezembro de 2011. Que revoga a Portaria 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências.
- BRASIL. **Resolução CONAMA 307**, de 05 de julho de 2002, alterada pelas Resoluções CONAMA 348 de 2004, 431 de 2011 e 448 de 2012. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção. Publicada no Diario Oficial DOU Nº 14, de 19 de janeiro de 2012.
- BRASIL. **Resolução CONAMA 348**, de 16 de agosto de 2004, alterada pelas Resoluções CONAMA 307 de 2002. Incluindo o amianto na classe de resíduos perigosos. Publicada no Diário Oficial DOU Nº 14, de 17 de agosto de 2004.
- BRASIL. **Resolução CONAMA 357**, de 17de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Publicada no Diário Oficial da União nº53, Brasília, DF, 18 de março de 2005, Seção 1, p.58-63.
- CARDOSO, V.M. Aplicação da radiação de feixe de elétrons como prétratamento do bagaço da cana-de-açúcar para hidrólise enzimática da celulose. 2008. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- COMPANIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO SABESP. Águas superficiais: reúso. Disponível no site < http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/39-Reúso-de-%C3%81gua > acessado em 20 de agosto de 2013.
- COMPANIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO CETESB. *Águas de reúso*. Disponível no site <

http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=131> acessado em 20 de agosto de 2013.

CHAKINALAA, Anand G.; GOGATEB, Parag R.; BURGESSA, Arthur E.; BREMNERA, David H. *Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing.* Chemical Engineering Journal 152, p. 498–502, 2009.

CHERNICHARO C. A. L. *Reatores Anaeróbios – princípios do tratamento biológico de águas residuárias.* Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000. v.5.

COOPER, W.J.; NICKELSEN, M.G.; LIN, K.; SUTNICK, M.; MAK, F.T.; KURUCZ, C.N.; WAITE, T.D. *E-Beam treatment of aqueous based toxic organic wastes. Proceedings on radiation curing conference exposition, held in Boston.* p. 509-513, 1992.

CURITIBA. **DECRETO 293 de 22 de março de 2006.** Regulamenta a Lei 10.785/03 e dispõe sobre os critérios do uso e conservação racional da água nas edificações e da outras providências.

DURSUN, Derya; Sengul, Fusun. *Waste minimization study in a solvent-based paint manufacturing plant.* Resources, Conservation and Recycling. 47, p.316–331, 2006.

DUARTE, C.L. Aplicação do processo avançado de oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais. São Paulo, 1999, 153p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Universidade de São Paulo.

DUARTE, C.L; SAMPA, M.H.O; RELA, OIKAWA, H. P.R.; SILVEIRA, C.G. *Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation induced decomposition of pollutants in industrial effluents effluents*. Radiat. Phys. Chem., 63, p. 647-651, 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gás chromatography with protoionization and electroytic conductivity detectors in series..* CincinNati, Ohaio, USA, EPÁ, 1989. (EPA 502.2/524.2).

ESPLUGAS, S., CONTRERAS, S., OLLIS, D.F. Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: simple mechanistic models for the oxidation treatment. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 9, p. 967-974, September, 2004.

FAZENDA, J.M.R. *Tintas e vernizes: ciência e tecnologia.* São Paulo: ABRAFATI, 2008.

FILTRANDO. Tratamento de efluente físico-quimico. Disponível no site http://www.filtrando.com.br/?pg=industrial&dep=10 acessado em 04 setembro de 2012.

- FINGER, R.L.; KARAS, A.; PAOLA, K. e WIECHETECK, G.K. *Plano de gestão de resíduos em fábrica de tintas*. In: XXX CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL 26 al 30 de noviembre de 2006, Punta del Este Uruguay.
- GASPARINI, M.C., *Aguas de processo da Replan: qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados.* **2011. Dissertação (Mestrado)** Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.
- GEHRINGER, P. et al. *Radiation induced OH radical generation and use for groundwater remediation.* Radiation Physics and Chemistry., v.42, p.711-714.1993.
- GETOFF, N.. *Purification of drinking water by irrardiation. A review* Proc. Indian Academic Science. V.105(6), p.373-391, 1993.
- GETOFF, N.; SOLAR,S. Radiation induced decomposition of chlorinated phenols in water. Radiat. Phys. Chem., 31, p.121-130, 1988.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. 1983. *Methods of Seawater Analysis.* 2nd ed. Verlag Chemie, Weinhein,419.
- HAN, Bumsoo. *Eletron Beam Technology in Korean Industries*. In Journal of the Korean Physical Society. Vol. 59, N°2, August 2011, pp. 542-545(a).
- HAN, Bumsoo. *Industrial application of E-Beam accelerators*. In 15th International Conference on Accelerators and Beam Utilization (ICABU11) September 29-30, 2011, Gyeogju, Korea.(b).
- HESPANHOL, Ivanildo. *Potencial de reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos.* In: Bahia Análise & Dados. Salvador, v.13, nº especial, p.411-437, (2003)
- INTERNATION AGENCY ENERGY ATOMIC IAEA. *Radiation treatment of wastewater for reuse with particular focus on wasterwaters containing organic pollutants.* In: Report of 1st research coordination meeting. 2-6 may, 2011. AIEA Headquarters. Vienna, Austria, 2011.
- KIDMAN, R.B.; TSUJI, K. S. *Primary cost comparison of advanced oxidation process.* LA (USA): Los Alamos National Laboratory, 1991. (LA-12221-MS).
- KORBAHTIA, B.K. TANYOLAC, A. *Electrochemical treatment of simulated industrial paint wastewater.* Chemical Engineers *Journal*. 148, p.444-451, 2009.
- LIN, K.; COOPER, W.J.; NICKELSEN, M.G.; KURUCZ, C.N.; WAITE, T.D. *Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation A large scale study.* **Appl. Radiat. Isot.**, v. 46, n 12, p.:1307-1316, 1995.
- MANCUSO, Pedro Caetano Sanches e SANTOS, Hilton Felício. *Reúso de água.* Barueri: Manole, 2003.

- MARTINS, G. e ALMEIDA, F.R. M.C.. Reúso e reciclo de águas de indústria química de processamento de Dióxido de Titânio. 1999. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) Universidade Federal da Bahia, Departamento de Hidráulica e Saneamento Núcleo de Serviços Tecnológicos, Salvador.
- METCALF & EDDY, *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse.* 4th. Ed. Singapore: McGraw-Hill, 2001.
- MORI, M.N., Descontaminação de embalagens de clorpirifos utilizando o processo de oxidação avançada por radiação ionizante. 2006. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- NASCIMENTO, F.C. *Pintura industrial: uma visão prática*. In: 11ª SEVAP Seminário de Engenharia Química do Vale do Paraíba, setembro de 2004. EEL/USP. Lorena, São Paulo.
- NASCIMENTO, F.C. e DUARTE, C. L. *Mitigation of solid waste and reuse of effluent from paint and varnish automotive and industrial treated by irradiation at electron beam accelerator*. In INAC International Nuclear Atlantic Conference.24 to 28 October, 2011. Belo Horizonte, MG Brasil.
- NASCIMENTO, F.C. e DUARTE, C. L. *Treatment of industrial wastewater from paint industry by electron beam irradiation*.In RADTECH International Congress.29 April to 02 May, 2012. Chicago, USA.
- NICKELSEN, M.G.; COOPER, W.J. Removal of benzene and selected alkilsubstituted benzenes from aqueous solution utilizing continuous highenergy electron irradiation. Envir. Sci. Technol., 26, 1992.
- OLIVEIRA, Isadora Schiwingel et al. *Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes.* Journal of Hazardous Materials 146, p.564–568, 2007.
- OLIVEIRA, L. *Tratamento de efluentes em indústrias que utilizam tintas*. In: Il Simpósio de Tecnologia de São Paulo, IPEP, 13 a 17 de outubro de 2003. São Paulo.
- PERPETUO, Elem Aquino, *Parâmetros de caracterização da qualidade das águas e efluentes*. São Paulo: CEPEMA/Lab. Microbiologia/USP, 2011.
- PIKAEV, A.K. *Current state of radiation processing*. *Russian Chem. Rew.* V. 64, n. 6, p.569-598, 1995.
- RELA, C.S. Estudo da viabilidade técnica e econômica para a implementação de uma unidade móvel para tratamento de efluentes industriais com feixe de elétrons. São Paulo, 2006, 76. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- RELA, P.R.. Desenvolvimento de dispositivo de irradiação para o tratamento de efluentes industriais com feixe de elétrons. São Paulo, 2003, 149p.. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- RIBEIRO NETO, J.B.M., TAVARES, J.C. e HOFFMANN, S.C. "Lideranças: diferencial para a eficácia dos sistemas de gestão, Fundação Nacional da Qualidade. 9/2008. Disponí vel no site: https://www.fnq.org.br/site/ItemID=1359/366/default.aspx acessado em 24/08/2009.
- RIBEIRO, M.A. *Estudos sobre a remoção de metais tóxicos em efluentes industriais após a irradiação com feixe de elétrons.* 2002. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ROCHA, M. P.; ROZA, J.K., e SILVEIRA, D.D. *Avaliação do perfil do resíduo gerado numa fábrica de tintas.* In: XXV Encontro Nac. de Eng. de Produção, 29 out. a 01 de Nov. de 2005. Porto Alegre, RS, Brasil.
- SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R. DUARTE, C.L. Industrial wastewater treatment in Brazil using na electron beam accelerator. In COOPER, J.C.; CURRY, R.D.; O'SHEA, K.E. Eds. <u>Environmental Application of Ionizing Radiation.</u> New York, John Wiley & Sons, Inc., 1998. P. 521-530.
- SÃO PAULO. **DECRETO 8468 de 8 de setembro 1976.** Aprova o regulamento da Lei 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.
- SÃO PAULO. **LEI 12526 de 2 de janeiro 207.** Estabelece normas para a contenção de enchentes e destinação de águas pluviais.
- SCAPIN, M.A.; DUARTE, C. L., BUSTILLOS, O.W.V, e SATO, I.. *Assessment of gamma radiolytic degradation in waste lubricating oil by GC/MS and UV/VIS*. In: Radiation Physics and Chemistry . v.78 p.733–735, 2009.
- SHIGUNOV NETO, A.; CAMPOS, L..M de S. *Fundamento da gestão ambiental*. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2009.
- SANTOS, J. S. *Remediação de solos contraminados com agrotóxicos pelo tratamento com radiação gama.* 2009. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- SELAMBAKKANNU, et all. Effect of gamma and electron beam irradiation on textile waste water. In Jurnal Sains Nuklear Malaysia, 2011, 23(2: 67-73) Disponível no site < http://www.myjurnal.my/public/article-view.php?id=70266> acessado em 29.04.2013.
- SITIVESP *Sindicato da Indústria de Tintas e Vernizes do Estado de São Paulo*. Disponível no site: http://www.sitivesp.org.br/sitivesp/index.htm, acesso em 30.04.2013.
- SWINWOOD, J. F., WAITE, T. D., KRUGER, P., RAO, S. M. *Radiation technologies for waste treatment: A global perspective. IAEA Bulletin*,**V.1**, , 1994.
- SOUZA, S. A. Água juridicamente sustentável: um estudo sobre a educação ambiental como instrumento de efetividade do programa de conservação e

uso racional da água nas edificações de Curitiba/PR. Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade. 1(1) jan - jun. 2012 21p.

SPERLING, M. Von. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, Lodos Ativados. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1997, v. 4.

UNIVERSIDADE DA ÁGUA. Reuso da água. 2010. Disponível em: http://www.uniagua.org.br/public_html/website/default.asp?tp=3&pag=reuso.htm >. Acesso em 04 set. 2012.

WAITE, T.D.; KRUGER, P.; BRYAN, E.; SWINWOOD, J.F. *Irradiation treatment of water and wastes.* In: IAEA. Applications of isotopes and radiation in conservation of the environment: proceedings of symposium on..., held in Karlsruhe, 9-13 March, 1992. Vienna, IAEA, 1992, p.143-152.

WANG, T.; WAITE, T.D.; KURUCZ, C; COOPER, W.J. *Oxidant reduction and biodegradability improvement of paper mill effluent by irradiation Wat. Res.*, 28 (1):237-241, 1994.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. *Wasterwater Treatment plant*. Lancaster, PA: Lancaster Press, 1977. p.1-25.

WOODS, R J.; PIKAEV A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing.* John Wiley & Sons, Inc. Eds. 1994FEDERATION. AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS.