



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANGELITA APARECIDA RIBEIRO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETROCOAGULAÇÃO E
ELETROFLOTAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES
DE LAVAGEM DE VEÍCULOS**

Londrina
2009

ANGELITA APARECIDA RIBEIRO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETROCOAGULAÇÃO E
ELETROFLOTAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES
DE LAVAGEM DE VEÍCULOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ilza Lobo

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Paulinetti da Câmara

Londrina
2009

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586a Silva, Angelita Aparecida Ribeiro da.
Avaliação das técnicas eletrocoagulação e eletroflotação na recuperação de efluentes de lavagem de veículos / Angelita Aparecida Ribeiro da Silva. – Londrina, 2009.
xiv, 84 f. : il.

Orientador: Ilza Lobo.
Co-orientador: Carlos Alberto Paulinetti da Câmara.
Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2009.
Inclui bibliografia.

1. Química ambiental – Teses. 2. Águas residuais – Purificação – Floculação – Teses. 3. Água – Purificação – Coagulação – Teses. 4. Efluente – Qualidade – Teses. 5. Lavagem de carros – Água – Reutilização – Teses. I. Lobo, Ilza. II. Câmara, Carlos Alberto Paulinetti da. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. IV. Título.

CDU 54:577.4

ANGELITA APARECIDA RIBEIRO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETROCOAGULAÇÃO E
ELETROFLOTAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES
DE LAVAGEM DE VEÍCULOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Ilza Lobo
UEL – Londrina - PR.

Prof^a Dr^a. Sandra Cesário
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr Henrique Santana
UEL – Londrina - PR

Londrina, 13 de março de 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico à minha Mãe Eulina Bonfim (in memoriam), que fez de seus dias, dias de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar força para continuar e vencer, diante de todos os empecilhos, todos os dias de minha vida;

À minha querida orientadora Ilza Lobo, pela amizade, companheirismo e orientação na pesquisa e na vida, durante seis anos de convivência;

Ao professor Carlos Alberto Paulinetti da Câmara pela amizade, paciência, aprendizado, orientação e apoio técnico no desenvolvimento deste trabalho;

À professora Ieda Scarmínio pelo auxílio teórico no desenvolvimento do trabalho; e ao aluno de graduação Armando pelo auxílio técnico;

Ao meu pai Antonio, por me dar força e sempre estar ao meu lado;

Aos meus irmãos Amanda e Roger por existirem em minha vida e serem a razão dela.

A meu irmão Carlos, minha cunhada Salete e meu sobrinho Matheus por estarem presentes em minha vida;

A todos os meus amigos pela consideração, confiança, amizade e aprendizado constantes. Em especial à Fabiana e ao Leonardo;

À professora Sandra Cesário e a técnica de laboratório Gisselma do Departamento de Saneamento Básico pelo auxílio técnico em algumas análises laboratoriais. À Priscila do IAPAR pelo auxílio em algumas análises.

A todos os professores e técnicos do departamento de química da UEL, em especial aos técnicos Dalva, Dorizete e Jurandir e a professora Dalva Trevisan.

“Entre as dificuldades se esconde a oportunidade”

Albert Einstein

SILVA, Angelita Aparecida Ribeiro da. **Avaliação das técnicas de eletrocoagulação e eletroflotação na recuperação de efluentes de lavagem de veículos**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

Este trabalho teve como escopo a aplicação das técnicas de eletrocoagulação (EC) e eletroflotação (EF) no tratamento de efluente proveniente de lavagem de veículos. Para isto, utilizou um planejamento experimental do tipo composto central para otimizar as melhores condições de operação: pH inicial, tempo de eletrólise e densidade de corrente aplicada. No desenvolvimento do trabalho optou-se por eletrodos de alumínio e reatores plásticos de 2 L. Antes de dar início ao processo eletrolítico corrigiu-se a condutividade específica do meio para 4,00 mS/cm. O tratamento por EC obteve bons resultados de remoção dos contaminantes, 74% de DQO (Demanda Química de Oxigênio), 58% de surfactantes e acima de 99% de turbidez e SST (Sólidos Suspensos Totais), na melhor condição de operação (pH 5, 20 min e 3,5 A). As melhores condições obtidas no tratamento por EC foram testadas também por EF para avaliar e melhorar a eficiência de remoção de surfactantes, sob as mesmas condições (pH 5, 20 min e 3,5A). Os resultados foram remoções de 81% de DQO, 79% de surfactantes e acima de 98% de turbidez e SST, demonstrando que maior quantidade de surfactante foi removida do efluente tratado. Com base nos resultados de maior eficiência dos experimentos de bancada foi construído um reator de EF numa escala maior (cerca de 8 vezes), seguindo as mesmas condições operacionais de pH, corrente elétrica e tempo de eletrólise. Nesta escala avaliou-se a eficiência na utilização de dois e quatro eletrodos, com custo operacional de 1,6 e 0,6 Kw.hm⁻³, respectivamente. As principais vantagens verificadas neste tratamento foram o baixo custo, a simples operação, a não aplicação de aditivos químicos e a baixa quantidade de lodo gerada. Os objetivos futuros são a automatização do sistema, aplicação em escala real, avaliação e comparação de outros materiais de eletrodos e estudo de uma disposição final adequada para o lodo gerado.

Palavras chave: Efluentes. Lava-rápido. Reuso. Eletrocoagulação. Eletrofloculação.

SILVA, Angelita Aparecida Ribeiro da. **Avaliação das técnicas de eletrocoagulação e eletroflotação na recuperação de efluentes de lavagem de veículos.** 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

ABSTRACT

This work describes a study on the electro-coagulation/electro-flocculation (EC/EF) in car wash effluent. A central composite design was used for operation parameter optimization: initial value pH, electrolysis time and current density. Aluminum electrodes and plastic reactor of 2L were used during development work. Before treatment, the specific conductivity was adjusted for 4.00 mS/cm. Satisfactory response was obtained with treatment EC for the removal of contaminants: COD 74%, surfactants 58%, turbidity and total suspended solids 99%. The best conditions of analysis and the best conditions obtained in treatments for EC/EF in order to increase surfactant removal were (pH 5, 20 min, 3,5A). The results obtained of rate removal: COD 81%, surfactants 79%, turbidity and total suspended solids 98%, indicated that more surfactants were removed in the treatment effluent. With basis in the best results obtained in the benches, a reactor was constructed in large scale (often eight), under same conditions of pH and time electrolysis. In this scale was appraised the efficiency in the use of two and four electrodes, with operating cost of 1,6 e 0,6 Kw.hm⁻³, respectively. The main advantages were the low cost, simple operation, no use of chemical additive and low amount of formed sludge. Future goals are automatization of system, real scale application, evaluation and comparison of others electrode materials and final study of a suitable sludge forming.

Keywords: Effluents. Car wash. Reuse. Electro-coagulation. Electro-flocculation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS)	24
Figura 2 –	Características físicas químicas e biológicas de efluentes líquidos	33
Figura 3 –	(A) Reator monopolar com os eletrodos conectados em série. B) Reator monopolar com os eletrodos conectados em paralelo.....	44
Figura 4 –	Reator em batelada com eletrodos bipolares conectados em paralelo.....	45
Figura 5 –	A) Pares de eletrodo em paralelo, parafusados a um bloco de acrílico e conectados: ânodo (pólo positivo) e cátodo (pólo negativo); B) Vista superior dos eletrodos imersos no efluente de lavagem de carro.....	47
Figura 6 –	Sistema eletroquímico em funcionamento, constituído pela fonte de corrente elétrica, eletrodos de alumínio, agitador magnético e efluente de lavagem de carros.....	48
Figura 7 –	Sistema Piloto: A) O efluente é adicionado sujo na parte superior e coletado limpo na parte inferior; B) Vista superior do sistema em funcionamento, com os eletrodos imersos no efluente e conectados a fonte elétrica.....	53
Figura 8 –	Curva de Calibração de Absorbância em 420 nm por DQO em mg O ₂ L ⁻¹ , para o padrão biftalato de potássio nas concentrações 0; 0,42; 0,084; 0,125; 0,167; 0,209; 0,251 e 0,293 g L ⁻¹	57
Figura 9 –	Curva de calibração de MBAS para quantificação de surfactante 21	61
Figura 10 –	Amostra do efluente de lavagem de carro antes do tratamento por eletrocoagulação.	64
Figura 11 –	Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 1 (pH 5; 1,5 A; 10 min.); 2 (pH= 5; 1,5 A; 20 min.); 3 (pH 5; 3,5 A; 10 min.).....	64

Figura 12 –	Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 4 (pH 5; 3,5 A; 20 min.); 5 (pH 9; 1,5 A; 10 min.); 6 (pH 9; 1,5 A; 20 min.).....	65
Figura 13 –	Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 7 (pH 9; 3,5 A; 10 min.); 8 (pH 9; 3,5 A, 20 min.); 9 (pH 7; 2,5 A, 15 min.).....	65
Figura 14 –	Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 10 (pH 7; 2,5 A;15 min.); 11 (pH 7; 3,5 A; 15 min.); 12 (pH 7; 2,5 A; 6,6 min.).....	65
Figura 15 –	Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 13 (pH 7; 2,5 A; 23,4 min.); 14 (pH 7; 0,82 A; 15 min.); 15 (pH 7; 4,18 A; 15 min.).....	66
Figura 16 –	Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 16 (pH 3,64; 2,5 A; 15 min.); 17 (pH 10,36; 2,5 A; 15 min.).....	66
Figura 17 –	Efluente de lavagem de carro após EC, agitação e correção do pH: 4 (pH 5; 3,5 A; 20 min.); 13 (pH 7; 2,5 A; 23,4 min.) e 15 (pH 7; 4,18 A; 15 min.).....	69
Figura 18 –	Efluente de lavagem de carro após completa decantação: 1 (pH 5; 1,5 A; 10 min.); 5 (pH 9; 1,5 A, 10 min.); e 12 (pH 7; 2,5 A; 6,6 min.).....	70
Figura 19 –	Gráfico normal dos efeitos estimados da variação da DQO após o tratamento por EC.....	80
Figura 20 –	Efluente de lavagem de carro a) antes do tratamento EF; b) depois do tratamento EF utilizando quatro eletrodos.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Vazão e capacidade para diferentes processos de lavagem de veículos	19
Tabela 2 –	Quantidades estimadas de poluentes orgânicos utilizados em (mg) em um ciclo de lavagem de veículos antes e depois do tratamento parcial por separadores de óleo. Os valores são referentes a 250 L por veículo leve e 1200 L por veículo pesado.....	21
Tabela 3 –	Planejamento experimental do tipo composto central, combinando tempo (X1), corrente elétrica (X2) e pH (X3).....	49
Tabela 4 –	Fatores e níveis do planejamento dos experimentos de EC e EF.....	50
Tabela 5 –	Combinação entre as variáveis: pH, corrente elétrica e tempo, aplicados em cada tratamento, conforme o planejamento experimental.....	50
Tabela 6 –	Condições iniciais dos experimentos por EF.....	52
Tabela 7 –	Condições iniciais dos experimentos do sistema EF- piloto	54
Tabela 8 –	Concentrações do padrão de biftalato de potássio e DQO (mg L-1de O2) da curva de calibração utilizados na curva de calibração	57
Tabela 9 –	Características do efluente de lavagem de carros estudado.....	63
Tabela 10 –	Valores de turbidez e % de remoção da turbidez nos experimentos EC.....	67
Tabela 11 –	Valores de pH e condutividade específica do efluente nos 17 experimentos, logo após o processo de eletrocoagulação.....	68
Tabela 12 –	Valores de pH final, DQO e % de remoção de DQO após a correção do pH final para 7,2, obtidos nos 17 experimentos após o tratamento por EC	71
Tabela 13 –	Valores de SST e % de remoção nos 17 experimentos por EC	74
Tabela 14 –	Valores de turbidez e % de remoção da turbidez nos experimentos EC.....	76

Tabela 15 –	Quantidade de lodo formada durante o tratamento por EC.....	77
Tabela 16 –	Efeitos estimados da variação de remoção de DQO no tratamento por EC	79
Tabela 17 –	Médias de DQO do efluente e % de remoção da DQO nos experimentos por EF	80
Tabela 18 –	Teor de surfactante no efluente e % de remoção no tratamento EF.....	81
Tabela 19 –	Teores de SST, Lodo e Turbidez do efluente, % de remoção de SST e turbidez nos experimentos por EF	82
Tabela 20 –	Comparação entre os dois tratamentos: EC e EF, com base nos resultados de DQO, surfactante e SST	83
Tabela 21 –	Comparação entre os dois tratamentos (EC e EF) em termos de % de remoção de DQO, Surfactante e SST	83
Tabela 22 –	Comparação entre os dois tratamentos de EC e EF, com base nos resultados de turbidez e lodo formado.....	84
Tabela 23 –	Valores de DQO, surfactante, % de Remoção de DQO e de surfactante e alumínio residual no efluente tratado no sistema EF-piloto, durante 20 minutos e densidade de corrente aplicada de 35 A m ⁻² para dois eletrodos e 17,5 A m ⁻² para quatro86	86
Tabela 24 –	Turbidez, SST, quantidade de lodo e alumínio residual no lodo, resultantes do efluente tratado no sistema EF- piloto.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Alquilbenzeno Sulfonato
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Regional de meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletroflotação
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
K	Condutividade específica
LAS	Alquilbenzeno Sulfonato Linear
MBAS	Substâncias Reativas ao Azul de Metileno
POAs	Processos Oxidativos Avançados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OS OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	LAVAGEM DE CARROS	18
3.2	DESCRIÇÃO DOS TIPOS DE LAVAGEM DE VEÍCULOS	18
3.3	CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES GERADOS NA LAVAGEM DE VEÍCULOS	20
3.4	TIPOS DE DETERGENTES	23
3.4.1	Surfactantes Aniônicos	23
3.4.2	Alquilbenzeno Sulfonato Linear	24
3.4.3	Surfactantes Catiônicos e Não-Iônicos	25
3.4.4	Agentes Desengraxantes	25
3.5	CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES	26
3.6	REUSO DA ÁGUA	28
3.7	O REUSO DE ÁGUA DE LAVAGENS DE CARRO	30
3.8	METODOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	32
3.8.1	Eletrocoagulação	35
3.8.1.1	Fenômenos químicos do processo EC	37
3.8.1.2	Variáveis que podem influenciar o processo	39
3.8.1.3	Vantagens e desvantagens da EC	40
3.8.2	Eletroflotação	42
3.8.2.1	Vantagens e desvantagens da EF	43
3.8.3	Reator de EC e EF	44
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
4.1	COLETA DO EFLUENTE	46
4.2	EXPERIMENTO DE EC	46
4.3	DESCRIÇÃO DOS ELETRODOS	48

4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	48
4.5	EXPERIMENTO POR EFETROFLOTAÇÃO	51
4.6	SISTEMA DE TRATAMENTO POR EF - ESCALA PILOTO.....	53
4.7	ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS NOS EXPERIMENTOS POR EC, EF E PILOTO	55
4.7.1	Análise de DQO	55
4.7.2	Análise de Surfactantes	58
4.7.3	Sólido Suspenso Total	61
4.7.4	Turbidez	62
4.7.5	Determinação da Quantidade de Lodo Formado	62
4.7.6	Determinação da Concentração de Alumínio Residual.....	62
5	RESULTADOS	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	63
5.2	TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO.....	63
5.3	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	70
5.4	SURFACTANTES	73
5.5	SÓLIDO SUSPENSO TOTAL – SST	74
5.6	TURBIDEZ.....	75
5.7	LODO.....	77
5.8	TRATAMENTO ESTATÍSTICO	78
5.9	COMPARAÇÃO ENTRE ELETROCOAGULAÇÃO E ELETROFLOTAÇÃO	82
5.10	SISTEMA DE TRATAMENTO POR EF - ESCALA PILOTO.....	85
6	CONCLUSÕES	90
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

O crescimento exponencial da população humana e o aumento da atividade produtiva estão levando o planeta ao caos ambiental. A ação antrópica ao longo da evolução causou desequilíbrio e alterações no solo, no ar e na água. Por isto, os recursos naturais estão correndo o sério risco de se esgotarem e termos como racionamento, reciclagem e economia circulam entre o vocabulário mundial. A água é um elemento vital para o ser vivo. Por ser um bem natural cada dia mais escasso, o seu suprimento é considerado pelos especialistas um dos temas mais importantes do século XXI e, como tal, já está sendo encarado como o recurso econômico mais valioso do futuro (SILVA et al., 2003).

O planeta terra possui 75% de sua superfície recoberta de água, porém apenas 0,6 % desta água se encontram na forma doce e pode ser destinado ao consumo humano. A Organização Mundial de Saúde estima que 80% das doenças e mortes de crianças nos países em desenvolvimento são causadas por água contaminada (LORA, 2002). Uma das principais formas de poluição da água é por meio do descarte indevido de efluentes industriais nos cursos d'água, que após receberem uma carga de água poluidora, sofrem modificações em suas características, afetando a qualidade de vida e o desenvolvimento local.

Hoje, a legislação ambiental está sendo rigorosa e obrigando o tratamento devido dos efluentes industriais antes do descarte para evitar problemas ecológicos e toxicológicos sérios. Assim, medidas de prevenção e recuperação necessitam ser adotadas.

Existem projetos de reuso de esgoto sanitário em diversas áreas como agricultura, irrigação, indústria, recarga do aquífero subterrâneo e outros. Quanto à reciclagem da água, a sua ocorrência é mais comum em nível industrial. No entanto, outros projetos envolvendo reciclagem de água residencial (ANDERSON, 1996) e de lavagem de veículos (TEIXEIRA, 2003; MORELLI, 2005) também já são aplicados e podem ser encontrados vários projetos.

Num momento em que se fala muito em racionamento de água, a lavagem de veículos apresenta um alto consumo deste recurso natural, podendo

atingir um volume de 260L por veículo (U.S.EPA, 1980). Além disso, seu efluente nem sempre tem a disposição final adequada (TEIXEIRA, 2003).

As unidades de lavagem encontram-se em postos de combustíveis, que por sua vez não contam com um sistema de captação e tratamento de efluentes. Assim é comum o descarte em águas pluviais, o que certamente não é recomendável. A captação da água se dá por meio da rede pública de abastecimento, ou de poços profundos, situação que pode contribuir para o esgotamento futuro da água subterrânea. Só na cidade de Campinas, são aproximadamente 300 postos de combustíveis cadastrados na SANASA (Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento), que retiram água de poços. Por estas razões, seria necessário um sistema de reciclagem de água de efluentes das lavagens de veículos para amenizar tais problemas. Em Londrina, no Paraná, caixas separadoras de óleo e água, seguidas por um sistema de filtração antes do descarte final do efluente, são de uso obrigatório nos lava - rápidos devidamente credenciados pelo IAP, cujo órgão faz o controle através de medidas de pH do efluente final.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho dos processos eletrolíticos: eletrocoagulação e eletroflotação com eletrodos de alumínio no tratamento de efluente gerado em lavagem de veículos, e assim adequá-lo ao reuso da água.

2.2 Os OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Planejamento experimental para a determinação das melhores condições de operação: pH, corrente elétrica e tempo, no tratamento por eletrocoagulação/eletroflotação de efluentes de lavagem de carros;

Caracterização do efluente bruto e tratado para efeito comparativo da eficiência do processo. Análises de DQO, turbidez, sólidos suspensos totais, surfactantes e lodo residual;

Construção de um reator em escala piloto, com base nas melhores condições selecionadas nos experimentos de bancada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LAVAGEM DE CARROS

Em países de primeiro mundo, o processo de lavagem de carro acontece em três etapas. Na primeira etapa, a pré-lavagem, um agente desengraxante é aplicado sobre o carro, para dissolver a sujeira que cobre a superfície do carro. Na segunda etapa, a lavagem principal, um xampu é adicionado, exceto quando o agente desengraxante é um agente alcalino. Neste caso, a lavagem principal consiste de um fluxo de alta pressão no carro, a função do xampu é solubilizar a sujeira removida da superfície. Na última etapa, o carro é enxaguado com água e uma substância química hidrofóbica é adicionada. A intenção do hidrofóbico é facilitar o escoamento da água. Esta etapa inclui muitas vezes a adição de cera como uma etapa final no processo de lavagem de carro (JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A.,1995).

3.2 DESCRIÇÃO DOS TIPOS DE LAVAGEM DE VEÍCULOS

Depende de cada caso a escolha do melhor método de lavagem. O mercado dispõe de vários métodos de lavagem, que variam quanto ao volume de água gasto ou os tipos de produtos utilizados. Num trabalho anterior, Teixeira (2003) descreve os métodos de lavagem.

Túnel: O equipamento é um túnel, por onde o veículo passa e sofre o processo de lavagem, enxágüe, enceramento e secagem. O efluente é armazenado numa vala próxima ou abaixo do túnel. Segundo o autor, nos Estados Unidos, este é o tipo mais comum, onde grande parte dos estabelecimentos recicla a água de lavagem e de enxágüe. No Brasil, diferentemente do túnel americano, normalmente não ocorrem o enceramento e a secagem.

“Rollover”: O automóvel fica parado enquanto a máquina de lavagem passa por ele. O equipamento é dotado de escovas em forma cilíndricas que giram em torno de seu próprio eixo.

Lavagem a jato manual: Lava-se o veículo utilizando uma mangueira com jatos de alta pressão de ar e água; ar, sabão e água são alternados. Em alguns casos a água é coletada numa vala. Este processo é muito comum no Brasil, sendo aqui utilizados os polêmicos detergentes automotivos Intercap[®] e Solopan[®], agentes desengraxantes muito corrosivos. O Intercap é um detergente automotivo (ácido) composto por ácidos clorídrico e fluorídrico, alguns ácidos orgânicos e tensoativos aniônicos. O Solopan é um detergente automotivo (alcalino) à base de ácido dodecilbenzeno sulfônico 90%, hidróxido de sódio 50%, metassilicato de sódio, coadjuvantes, corante e água. O Intercap é um detergente automotivo (ácido) e o Solopan é um detergente automotivo (alcalino), cujos produtos causam queimaduras graves, sendo considerados perigosos se ingeridos, inalados ou em contato direto com a pele. Tais produtos costumam ser utilizados em altas concentrações para que haja total remoção das graxas (DEION, 2008). Os três tipos de lavagem são comparados na Tabela 1, destacando-se o volume médio de água consumido em cada processo.

Tabela 1 – Vazão e capacidade para diferentes processos de lavagem de veículos.

Tipo	Capacidade (Veículo/dia)	Volume médio (L/veículo)	Descarga (m ³ /dia)	Perdas (L/veículo) (evaporação e outras)
Túnel	100-600 (X=250)	262	75,7	7- 30
"Rollover"	10-150 (X=75)	112-168	11,4	7- 30
Lavagem a jato manual	40-96 (X=64)	*	19,9	*

Fonte: Teixeira, 2003.

X= média; *Estes valores são variáveis.

3.3 CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES GERADOS NA LAVAGEM DE VEÍCULOS

Uma simples lavagem de carro gera um efluente composto por óleos e graxas, metais pesados, surfactantes e substâncias orgânicas.

Os resíduos de água das lavagens de carro contêm óleo, graxa e partículas semelhantes à poeira, carbono, asfalto e sal, os quais são lavados da superfície do carro. A água de lavagem pode conter também fluidos hidráulicos e óleo de motor, que vaza para fora da máquina (JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A., 1995). Por isso sua composição é bastante complexa, constituindo uma fonte significativa de DQO.

Num estudo sobre efluentes de lavagens de veículos foram mapeados os poluentes orgânicos na rede de esgoto municipal da cidade de Göteborg (Suécia). O objetivo foi determinar a natureza de substâncias orgânicas voláteis deste efluente e estimar a sua carga no esgoto sanitário. Parâmetros convencionais como DQO, óleos e graxas foram analisados e poluentes orgânicos individuais foram quantificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. A Tabela 2 apresenta as quantidades aproximadas de poluentes orgânicos utilizados num ciclo de lavagem de veículos, obtidas multiplicando-se as concentrações pelo volume médio de água utilizada por ciclo de lavagem, no caso, 250 L por veículo leve e 1200 L por veículo pesado (PAXÉUS, 1996 apud TEIXEIRA, 2003).

Tabela 2 – Quantidades estimadas de poluentes orgânicos utilizados em (mg) em um ciclo de lavagem de veículos antes e depois do tratamento parcial por separadores de óleo. Os valores são referentes a 250 L por veículo leve e 1200 L por veículo pesado.

Parâmetros convencionais	Quantidade afluente (mg)	Quantidade efluente (mg)
Óleo total	18400	18800
Óleo mineral	3600	3400
Hidrocarbonetos Alifáticos	-	-
C8 - C16	1300	1300
C17 - C30	64	58
Naftalenos(ciclo-hexanos substitutos)	5	4.5
Decalins	2.4	2.3
Limoneno	88	90
Hidrocarbonetos Aromáticos	-	-
Tolueno	1	1
Etilbenzeno + Xilenos	4	3.8
Benzenos substitutos	-	-
C-9	70	67
C-10	70	68
C-11	6	6
Benzenos substitutos C16-24	2.8	2.8
Estireno	0.5	0.5
Naftaleno	17	16
Metilnaftalenos	7	8
Tri-metilnaftalenos	2	1
Bifenil	3	3
Fenantreno	1.3	1.1
Fluoranteno	1	0.8
Pireno	0.6	0.6
Benzoantraceno	0.3	0.2
Plastificantes	-	-
Agentes de limpeza	-	-
Nonilfenol	26	24
2 (2 butoxietoxi) etanol	1400	1500
2 butoxietanol	220	220
Butanol	104	100
Alcôois C12-C16	18600	18600
4 Butoxi ácido butanóico	49	47

Fonte: Adaptado de Paxéus (1996).

Águas residuárias geradas nas operações de lavagem de veículos constituem-se, em sua grande parte de sabão, água de enxágüe e cera. Destaca que, quando não há enxágüe na parte inferior e no motor dos veículos, as concentrações de agentes desengraxantes, solventes e metais pesados são muito baixas. Já o enxágüe faz a concentração destes poluentes aumentar consideravelmente (MORELLI, 2005 apud TEIXEIRA, 2003). Ao coletar diversas amostras de efluentes de poços localizados em estabelecimentos de lavagem de veículos, a USEPA (1999) concluiu que os constituintes inorgânicos mais comuns eram NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), cloretos, sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos totais. Destes, apenas os cloretos e os sólidos dissolvidos totais excederam os níveis máximos permitidos na região.

Um trabalho anterior constatou que a água de lavagem de carro (depois da separação do óleo) contém um valor médio de 203 $\mu\text{g/L}$ de Cu em 300 L por lavagem, o qual gera 61 mg/L de Cu (SORME et al, 2002).

Um trabalho realizado na cidade de Estocolmo, onde há 220.000 carros, 1.300 ônibus e 22.000 caminhões e a média de freqüência de lavagem é 20 vezes, 300 vezes e 100 vezes por ano, respectivamente, constatou que o resultado final será um total de 426 Kg de emissão de Cu. A emissão total de outros metais é de 11 kg de Cd, 60 Kg de Cr, 55 Kg de Ni, 340 Kg de Pb, 3300 Kg de Zn anualmente (BERGBACK; SORME, 1998 apud SORME et al., 2002).

A presença de óleo na água pode ocorrer de 3 maneiras: mistura imiscível, emulsão instável e emulsão secundária de óleo e água. Nos dois primeiros casos, a separação de óleo é fácil e requer o uso de mecanismos ou processos físico-químicos. Devido à presença de surfactantes e cosurfactantes, a segunda emulsão é muito estável, e as pequenas gotas de óleo emulsificadas são da ordem de poucos micrometros de diâmetro. Assim forças de repulsão eletrostática dificultam a separação de óleo e água (emulsificados) por métodos convencionais (TIR; MOSTEFA, 2008).

O tratamento de despejos contendo detergentes é um dos grandes problemas da engenharia sanitária (BRAILE; CAVALCANTI, 1979). Devido à complexidade de sua composição (fosfato e nitrogênio, além de compostos fenólicos), as propriedades organolépticas da água são afetadas e a formação de espumas pode ajudar na proliferação de microrganismos parasitas.

3.4 TIPOS DE DETERGENTES

Os tipos de detergentes variam conforme o surfactante utilizado, o qual é composto de duas partes, a parte hidrofóbica, uma cadeia de hidrocarbonetos, com 8 a 18 carbonos, podendo ser linear ou ligeiramente ramificada. Em alguns casos um anel benzênico substitui alguns átomos da cadeia e a parte hidrofílica (parte polar da molécula), que pode ser aniônica, catiônica e não-iônica, em função do grupo associado: carboxílico, sulfato, hidroxílico, ou sulfonato, sempre usados como sais de sódio ou de potássio (AMIGO, 1998).

O ABS (alquilbenzeno sulfonato) teve grande aceitação no mercado de detergentes devido ao melhor desempenho quando comparado ao do sabão, sendo consumido mundialmente em larga escala.

O uso deste produto provocou um problema sério nas estações de tratamento de esgoto, devido à formação de camadas densas de espumas. As espumas dificultam os processos de aeração nos tanques de tratamento de efluentes, e levam ao transporte de inúmeros poluentes e bactérias a longas distâncias. Na busca de solucionar o problema da formação excessiva de espumas foi constatado que o tensoativo ABS é resistente a biodegradação no meio ambiente devido, principalmente, à presença de carbonos quaternários na sua cadeia hidrofóbica. Isso levou a sua substituição na maioria dos países por tensoativos biodegradáveis, ou seja, com cadeias alquílicas lineares. Atualmente, os tensoativos aniônicos mais usados são o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e álcoois graxos etoxilados e sulfatados (PENTEADO et al., 2006).

3.4.1 Surfactantes Aniônicos

São surfactantes cujos radicais orgânicos têm carga negativa, são encontrados em sabões e detergentes sintéticos mais usados comercialmente, por

serem de mais baixo custo de produção. Sua propriedade redutora de tensão superficial é capaz de funcionar em sinergismo com a de outros surfactantes.

3.4.2 Alquilbenzeno Sulfonato Linear

O LAS é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C₁₀ a C₁₆ com predominância de C₁₀ a C₁₃ (Figura 1).

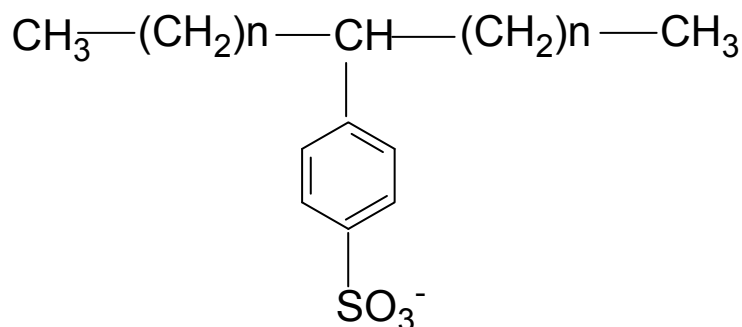


Figura 1 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS).

O LAS é uma mistura de inúmeros homólogos e isômeros com diferentes massas moleculares. Nessa mistura estão presentes homólogos que possuem número de átomos de carbono diferentes na cadeia alquílica. De acordo com a posição do grupo fenila na cadeia carbônica, têm-se os diversos isômeros de um determinado homólogo. Os isômeros externos (IE) são aqueles em que o grupo fenila está mais próximo ao átomo de carbono terminal da cadeia alquílica, enquanto que os isômeros internos (II) são aqueles que o grupo fenila está mais distante. Os isômeros externos e internos do mesmo homólogo apresentam poucas diferenças de solubilidade. Por outro lado, a solubilidade entre os homólogos é inversamente proporcional ao aumento da cadeia linear (PENTEADO et al, 2006). Entre os fatores que afetam a biodegradação de LAS está sua estrutura, longa cadeia carbônica.

O acúmulo de LAS nos recursos hídricos acarreta os seguintes efeitos: diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, por ex., o oxigênio dissolvido, devido à diminuição da tensão superficial água/ar; diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão; aumento da concentração de compostos xenobióticos, como PCBs e HPAs presentes no sedimento, por solubilização micelar inibindo assim sua degradação. O aumento do tamanho da cadeia do LAS provoca um aumento da toxicidade. Estudos ecotoxicológicos com o bioindicador *Daphnia magna* indicaram que os homólogos de cadeias maiores têm o maior potencial toxicológico (PENTEADO et al., 2006).

3.4.3 Surfactantes Catiônicos e Não-lônicos

Os surfactantes catiônicos são compostos pelo grupo dos surfactantes em que o radical orgânico tem carga positiva. Não são compatíveis com os surfactantes aniônicos (ECKENFELDER, 1989 apud AMIGO, 1998), pois na presença deles ocorre a formação de um precipitado insolúvel. Em sua maioria, são sais quaternários de amônio e não se ionizam na água. São bons emulsificantes e apresentam uma grande aceitação no setor industrial pelo fato de não formarem espumas, porém o preço é um pouco mais elevado.

3.4.4 Agentes Desengraxantes

Os agentes desengraxantes tradicionalmente utilizados durante o processo de lavagem veicular são compostos por derivados de petróleo e causam muitos prejuízos ao meio ambiente.

Os quatro principais tipos de agentes desengraxantes fornecidos pelo mercado são as soluções de derivados de petróleo, as microemulsões, baseadas em derivados de petróleo, sendo os agentes desengraxantes alcalinos e os agentes desengraxantes de origem vegetal.

Segundo o autor (PAXÉUS, 1996 apud PRISCILA, 2003), os agentes desengraxantes para a lavagem de veículos contém de 95 a 99% de hidrocarbonetos e cerca de 3% de surfactantes, além das microemulsões, que contém menor quantidade de hidrocarbonetos (10 a 30 %) e maior proporção de surfactantes (10 a 30%) e solventes. Devido às suas propriedades dispersantes, mantém o solvente e os contaminantes suspensos no tanque de retenção e são consideradas menos danosas ao meio ambiente. No Brasil é muito comum o uso de dois tipos de desengraxantes para limpeza, desengraxe e higienização mecânica de partes externas de veículos tais como motores, chassis e carrocerias.

3.5 CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

O capítulo IV da resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, descreve as condições permitidas para o lançamento de efluentes em corpos de água. Segundo o artigo 24, efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Os órgãos ambientais possuem total liberdade para acrescentar outras condições e padrões, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições locais, além de exigir a melhor tecnologia disponível para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo curso de água superficial.

É vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes, os POPs, mencionados na Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo no 204, de 7 de maio de 2004. E conforme o artigo 30 é vedada, para fins de diluição antes do seu lançamento, a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, tais como as águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação. Em águas de elevada qualidade é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos,

agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados (artigo 32). O artigo 32 também descreve que nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente:

- I - atender às condições e padrões de lançamento de efluentes;
- II - não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência;

O efluente tratado não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (parágrafo § 1º do artigo 34). O quarto parágrafo deste mesmo artigo informa as condições de lançamentos de efluentes:

- I - pH entre 5 a 9;
- II - temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;
- III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L, para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- V - óleos e graxas:
 - 1 - óleos minerais: até 20 mg/L;
 - 2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e
- VI - ausência de materiais flutuantes.

As exigências para as estações de lavagens de carro podem variar. Nos Estados Unidos, as melhores práticas para a disposição dos efluentes de lavagem de veículos adotadas são: fechamento de circuito com 100% de reciclagem; descarga no sistema municipal de esgotos; aplicação no solo; descarga em águas superficiais.

A USEPA, desde 1999 recomenda que o efluente deva ser descartado no sistema de esgotos. Quando isso não é possível, deve-se reciclar o

máximo de água utilizando filtros, separadores de água e óleo e outras tecnologias apropriadas.

No Brasil, especificamente no Estado do Rio Grande do Sul, a implantação de setor de lavagem de veículos (carros, caminhões, tratores, etc.) só é permitida mediante a Licença de Instalação concedida pela FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, que adaptou a resolução CONAMA 237/97 FEPAM, 2002. E este deve conter um sistema de manutenção e limpeza adequada do piso e da caixa separadora de água/óleo e a drenagem das águas de lavagem dos veículos devem ser impermeáveis e sem infiltrações (FEPAM, 2002).

Em Umuarama, no Paraná, o chefe do escritório regional do IAP (Instituto Ambiental do Paraná), Valdir Balan, comentou sobre a nova regulamentação que diz: “Os geradores de resíduos devem se responsabilizar com os restos de suas atividades. As empresas geradoras de resíduos, assim como efluentes líquidos, devem tratá-los antes de lançá-los em qualquer rio. Ou, quando necessário, deverá ser destinada uma área para o funcionamento de um aterro industrial”. Desta forma, o IAP prometeu voltar às atenções para as empresas de lavagem de veículos e garagens de ônibus de responsabilidade privada e assim avaliar a manutenção em caixas de retenção de óleo e graxa (ILUSTRADO, 2003).

3.6 REUSO DA ÁGUA

A reciclagem ou reuso da água de lava carros promove a preservação do limite das origens de água em conjunção com conservação e programas de proteção de desperdício de água.

A “Conferência Interparlamentar sobre Desenvolvimento e Meio Ambiente” realizada em Brasília, em dezembro de 1992, recomendou, sob o item Conservação e Gestão de Recursos para o Desenvolvimento (Parágrafo 64/B), que se envidassem esforços, em nível nacional, para “institucionalizar a reciclagem ou reuso sempre que possível e promover o tratamento e a disposição de esgotos, de maneira a não poluir o meio ambiente” (HESPANHOL, 2003).

A CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2008) classifica a reutilização de água como direta ou indireta, decorrentes de ações planejadas ou não, e podendo ser classificada como:

- Reuso indireto não planejado da água: ocorre quando a água, utilizada em alguma atividade humana, é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Caminhando até o ponto de captação para o novo usuário, a mesma está sujeita às ações naturais do ciclo hidrológico (diluição, autodepuração).

- Reuso indireto planejado da água: ocorre quando os efluentes, depois de tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizadas a jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico.

- O reuso indireto planejado da água pressupõe que exista também um controle sobre as eventuais novas descargas de efluentes no caminho, garantindo assim que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes que também atendam ao requisito de qualidade do reuso objetivado.

- Reuso direto planejado das águas: ocorre quando os efluentes, após tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reuso, não sendo descarregados no meio ambiente. É o caso com maior ocorrência, destinando-se a uso em indústria ou irrigação.

Muitos são os benefícios diretos com o reuso da água. Em sistemas agrícolas, por exemplo, podem ajudar na produtividade, economizando o uso de fertilizantes comerciais e na aquicultura promove a economia no uso de água. Por outro lado, os benefícios indiretos são difíceis de ser quantificados.

Entre os muitos benefícios indiretos que atraem a atenção dos avaliadores econômicos e ambientalistas, capazes de visualizar as vantagens ambientais, de saúde e sociais do reuso agrícola, estão os seguintes: menores danos ao meio ambiente, proteção dos recursos de água de boa qualidade contra a poluição, controle da erosão, redução da desertificação, etc.

Nos benefícios indiretos, infelizmente, são levados em consideração os custos dos projetos de reuso. Entretanto, as melhorias ambientais promovidas pelo reuso da água, principalmente em termos de preservação de recursos hídricos, e o incentivo proporcionado para a construção de sistemas de coleta de esgotos urbanos, são extremamente relevantes (HESPANHOL, 2003).

Há autores que contradizem e explicam os riscos de se reaproveitar a água. Alguns fatores de riscos variam severamente, dependendo da forma de contato, que pode ser humano, animal ou ambiental, por exemplo, com microrganismos patogênicos. Os tipos de seres patogênicos que podem ser encontrados na água incluem vírus, bactérias, protozoários, helmintos (HAAS, 1999 apud TOZE, 2006). Assim pode haver o risco de uma disseminação de moléstias infectocontagiosas pelo reuso de água.

Provenientes da indústria farmacêutica estão os analgésicos, cafeína, antiepiléticos, redutores de colesterol, antibióticos e antidepressivos, sendo estes dificilmente eliminados da água por métodos convencionais (TOZE et al., 2006).

Nutrientes orgânicos e inorgânicos se destacam entre os contaminantes. As características físicas da água reciclada, tais como pH, oxigênio dissolvido e sólidos suspensos totais podem ter impacto no ambiente, no qual é usada. Porém, a salinidade é muito mais importante, especialmente para a água ser usada para propostas de irrigação.

3.7 O REUSO DE ÁGUA DE LAVAGENS DE CARRO

Os efluentes de lavagem de veículos provêm das caixas separadoras água/óleo (exigidas por lei) que retiram o óleo bruto e liberam o efluente. Este efluente pode estar contaminado por óleo e outros compostos orgânicos usados para a limpeza de peças e lavagem das mesmas, os desengraxantes.

Machado et al. (2008), num trabalho para avaliar o potencial de recuperação de um efluente de lavagem de veículos pelo método de oxidação com

reagente de Fenton e oxidação/adsorção combinada com reagente de Fenton e carvão ativado, classificou o efluente de uma empresa de transporte público. O efluente bruto é resultado de todos os efluentes gerados pela empresa em questão, desde postos de óleo combustível, lavagem de peças, lavagem de carros, lavanderia até banheiros e outros esgotos gerais de uma empresa grande. O primeiro efluente caracterizado é o do posto de combustível, apresenta níveis de fenóis e DQO dentro dos limites toleráveis para despejo. O segundo ponto de análise é a caixa separadora proveniente das lavagens de peças de motores e componentes dos carros da garagem. Este apresenta alta concentração de fenóis totais e DQO muito alta, devido à ineficiência da sua caixa separadora que difere da primeira. Considerando que todos os efluentes são descartados juntos, a importância é o tratamento do despejo final que mescla todas as fontes poluidoras.

A proposta de reutilização para este tipo de água deve seguir alguns critérios antes de sua implantação:

- Eliminar os riscos à saúde dos usuários e operadores;
- Evitar danos aos veículos;
- Minimizar a necessidade de diluição dos efluentes tratados, e;
- Minimizar, seu lançamento na rede de esgotos, em águas superficiais ou em fossas.

O que conseqüentemente acarreta alguns benefícios:

- Minimização da descarga nos corpos receptores;
- Diminuição da carga de poluentes tóxicos na rede de esgotos;
- Economia de água.

Porém, a implantação de um sistema de reciclagem de água de lavagens de carro requer alguns cuidados extras:

- O espaço para a acomodação do sistema de tratamento, junto ao equipamento de lavagem deve ser bem otimizado;
- Os odores formados durante o tratamento, gerados pela proliferação de microrganismos nas águas armazenadas devem ser controlados;
- O lodo formado no pós-tratamento necessita de uma disposição final adequada;

- O custo de implantação do sistema de reciclagem de água deve ser acessível e mais viável do que o consumo de água normal, sem reciclagem, de forma que o investimento seja recuperado em curto período de tempo;
- Os equipamentos necessitam ser de fácil manuseio;
- Se a diluição do efluente se fizer necessária, devido a aumentos nas concentrações de certos poluentes que se faça com água potável ou água da chuva.

3.8 METODOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Muitos são os métodos de recuperação que podem ser aplicados no tratamento de efluentes industriais. Os métodos de tratamento dependem diretamente do tipo de efluente gerado, do controle operacional da indústria e das características da água utilizada.

Dependendo das características dos efluentes, estes podem ser divididos em 3 categorias: químicas, físicas e biológicas (Figura 2).

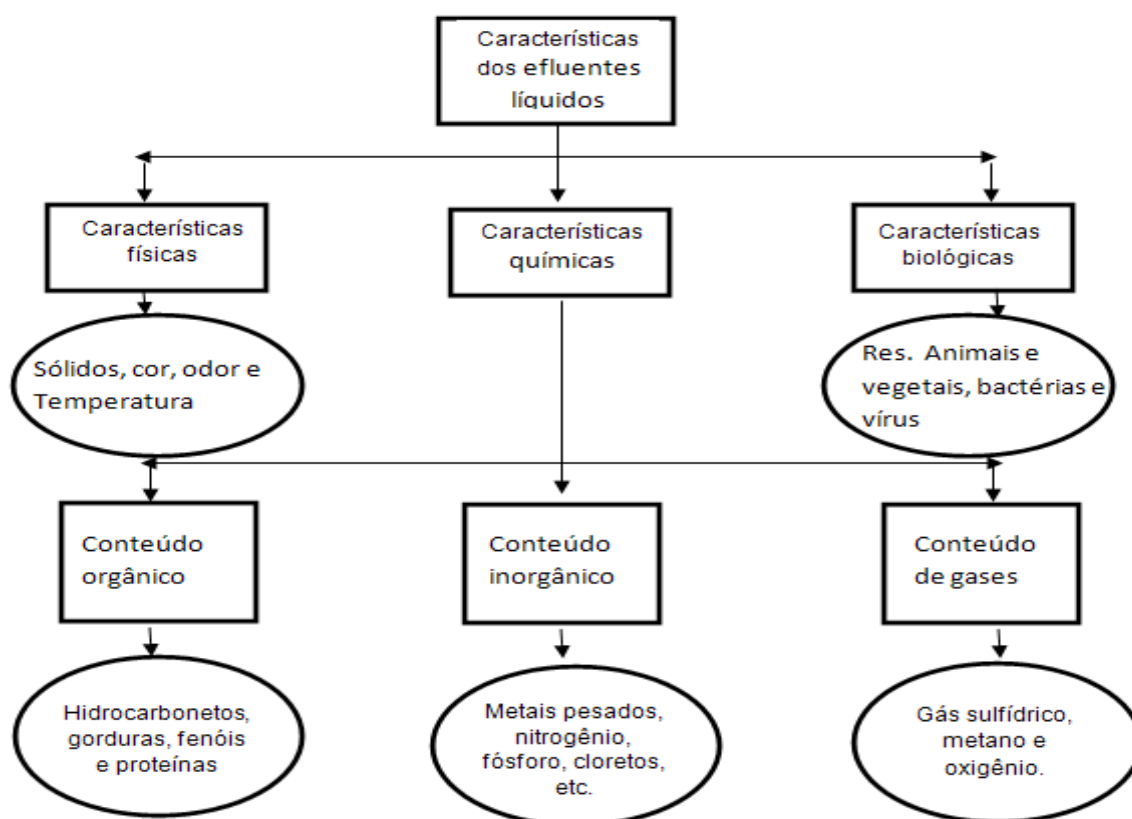


Figura 2 – Características físicas químicas e biológicas de efluentes líquidos.
Fonte: Adaptado de Lora, 2002.

Os tratamentos de efluentes envolvem processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos e processos de limpeza.

Dentre os vários processos, podem-se destacar os tratamentos físicos, que são caracterizados por métodos de separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação ou flotação dos resíduos. Esses métodos correspondem à transferência dos resíduos para uma nova fase. Além dos métodos físicos, existem outros processos como troca iônica, oxidação química, biológicos e adsortivos. Na troca iônica os íons presentes são eliminados empregando resinas sintéticas, nas quais os sais dissolvidos são retidos e acumulados (JIMENEZ et al., 2004).

O tratamento biológico tem potencial para remoção de alguns compostos tóxicos, levando-os à formação de CO_2 e H_2O (FREIRE et al., 2000). Infelizmente, este tipo de processo apresenta os inconvenientes de ser susceptível à composição do efluente (cargas de choque) e requer um acompanhamento

rigoroso das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes. Outro inconveniente é que este processo produz grande volume de lodo, necessitando de um grande espaço para instalação. Além disso, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos microrganismos (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm servido de alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. A geração do radical hidroxila (*OH), que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes (FREIRE et al., 2000).

Na adsorção ocorre a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos, podendo ser empregados vários materiais como adsorventes, nos quais as zeólitas se destacam. Estas são formadas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio nos vértices, cujas estruturas apresentam canais e cavidades, que podem ser usados para remover metais pesados de efluentes aquosos (JIMENEZ et al., 2004).

Um método físico-químico freqüentemente empregado no tratamento de efluentes é a coagulação química, na qual envolve adição de agentes coagulantes e floculantes, como, por exemplo, polímeros e sais de ferro e de alumínio. Este método é usado para remoção de sólidos em suspensão e podem ser divididos em coagulação com sedimentação e coagulação com flotação.

Na coagulação por sedimentação, a impureza do efluente deposita-se na parte inferior, enquanto a fase líquida (efluente tratado) é removida pela parte superior. Na coagulação seguida de flotação, ocorre a separação destas fases, ou seja, as impurezas (fase sólida flotada) são removidas pela parte superior e o efluente tratado é removido pela parte inferior. A seleção do método deve ser realizada em função das características do efluente. Fatores operacionais como tempo de retenção, natureza do efluente, temperatura e tamanho de partículas devem ser considerados (CRESPILHO et al., 2004).

No processo de flotação por ar dissolvido o resíduo é carregado por microbolhas injetadas no fundo de um reator. Ao chegar à superfície do reator, a suspensão (resíduo flotado) pode ser removida por processos físicos convencionais (raspagem, sucção, etc.).

Teixeira (2003), em sua dissertação de mestrado avaliou o uso da Flotação por ar Dissolvido – FAD num efluente de lava - rápido e obteve uma

remoção de 60 % da DQO e cerca de 66 % na remoção dos sólidos totais voláteis, Tal fato comprova que a coagulação associada à floculação e a flotação por ar dissolvido constitui-se em um sistema com grande potencial de aplicação ao tratamento desse tipo de efluente.

Breia (2006), em sua dissertação de mestrado pesquisou a eficiência da coagulação associada à floculação para o tratamento de efluentes de indústrias de defensivos agrícolas seguido pelo método posterior de adsorção em carvão ativado. Os resultados da eficiência da remoção de DQO decorrentes da etapa de adsorção em carvão ativado mostraram que esta remoção variou entre 63 e 69%, verificando-se então que a técnica é bastante eficaz. A posterior adsorção em carvão ativado permitiu a remoção dos defensivos agrícolas de menor solubilidade em água, com estruturas químicas mais complexas.

Na coagulação química podem ocorrer alguns problemas com relação ao ambiente e também no reuso da água. A adição de sais de ferro e de alumínio como polímeros floculantes podem causar impactos ambientais devido à toxicidade de algumas moléculas usadas, e assim desequilibrar o meio ambiente em relação aos organismos aquáticos do corpo receptor.

Coagulantes à base de sulfatos elevam a concentração desse íon no efluente final, podendo alterar a qualidade da água do corpo receptor. Excesso de íon sulfato no leito poderá precipitar com o cálcio presente no sedimento e na água ou participar de processos de oxi-redução na geração de sulfetos em condições anaeróbias (CRESPILHO et al., 2004).

3.8.1 Eletrocoagulação

Nos últimos anos, diversos estudos têm comprovado a eficiência da eletrocoagulação (EC) nos processos de remoção de partículas sólidas dispersas nas águas e efluentes. Além da remoção de DQO, ela promove a quebra de emulsões de óleo e água e a remoção de metais.

De acordo com Gurses et al. (2002), a eletrocoagulação é um processo que consiste na criação de flocos de hidróxido metálico em um efluente a

ser limpo, por eletrodissolução de um ânodo solúvel. Comparada com a floculação e coagulação tradicionais, a eletrocoagulação apresenta a vantagem de remover as menores partículas coloidais, que possuem uma grande probabilidade de serem coaguladas devido ao campo elétrico disposto neste processo.

O processo de eletrocoagulação envolve a geração de coagulantes *in situ* por oxidação eletrolítica de eletrodos sacrifício. Os materiais empregados na EC são geralmente alumínio (Al) e ferro (Fe). Os eletrodos podem ser feitos de placas de Al ou Fe ou de fragmentos de Fe e Al (YETILMEZSOY et al., 2007). A seleção dos materiais é muito importante, sendo os mais comumente utilizados na eletrocoagulação os de ferro ou alumínio, por serem baratos e facilmente encontrados (TIR et al., 2008).

Daneshvar et al. (2006) usaram a eletrocoagulação para o tratamento de um efluente têxtil. Através da remoção da cor do efluente e da DQO (75-99%), demonstraram que a eletrocoagulação é uma das mais eficientes técnicas para remoção de cor e compostos orgânicos da água.

Tir e Mostefa (2008) investigaram e otimizaram a remoção de óleo na água por eletrocoagulação e observaram que o tempo do tratamento é muito rápido e a eficiência é grande. Os valores obtidos durante a otimização foram 99% de remoção da turbidez e 90% de remoção da DQO, com densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} , pH inicial de 7, e tempo de eletrólise de 22 minutos.

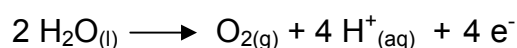
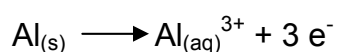
Kobyta et al. (2006) investigaram a eficiência do tratamento por eletrocoagulação do efluente de uma indústria alimentícia com altas taxas de DQO e turbidez. No processo EC tais valores foram reduzidos em 60 % de DQO e 98 % de turbidez. O autor também relata duas significantes vantagens da eletrocoagulação: o curto tempo de tratamento e a pequena quantidade de lodo produzida.

Escobar et al. (2006) examinando uma forma para remoção de cobre, chumbo e cádmio de águas naturais e efluentes simulados usando eletrocoagulação, os autores otimizaram algumas condições. Em pH acima de 7 e com diferentes distâncias entre os eletrodos (2,5 cm para a remoção de chumbo e 2 cm para cobre e cádmio) a remoção foi de 100%.

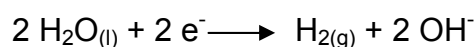
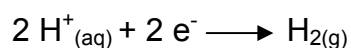
3.8.1.1 Fenômenos químicos no processo de eletrocoagulação

Eletrocoagulação de efluentes usando eletrodos de alumínio tem sido relatada por muitos autores. Segundo Canizares et al. (2005), uma vez dissolvido o alumínio, algumas espécies podem ser formadas, dependendo do pH da solução. Quando o eletrodo é de alumínio, as reações são:

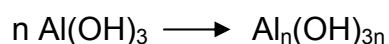
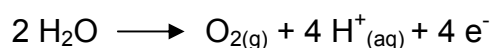
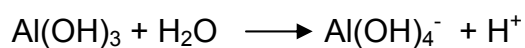
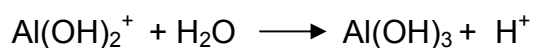
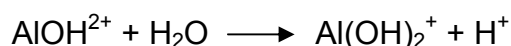
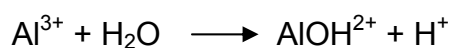
- No ânodo:



- No cátodo:



As reações envolvidas são mostradas abaixo:



aumento do pH



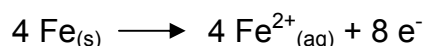
Estes complexos hidroxicatiônicos gelatinosos ($\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$) podem efetivamente remover poluentes por adsorção para produzir neutralização da carga (YOUSUT, 2001; YIRDEMEZ et al., 2006).

Quando o ferro é utilizado como material eletrodo as seguintes reações ocorrem (YIRDEMEZ et al., 2006):

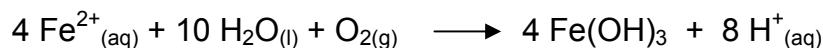
• No catodo:



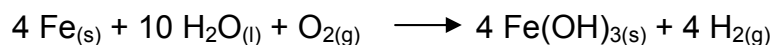
• No anodo:



• Com oxigênio dissolvido na solução:



• Reação geral



A oxidação do ferro em um sistema eletrolítico produz hidróxidos de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_n$, em que $n=2$ ou 3 . O $\text{Fe}(\text{OH})_{n(\text{s})}$ formado fica no fluido aquoso como uma suspensão gelatinosa, o qual pode remover os poluentes da água residual por complexação ou por atração eletrostática, seguida de coagulação. Na superfície de complexação o poluente age como um ligante (L) para ligar quimicamente ao hidróxido de ferro (YOUSUF et al., 2001).



O tipo de material empregado como eletrodo na eletrocoagulação depende do tipo de efluente a ser tratado e dos tipos de contaminantes a serem removidos. A literatura relata a utilização de eletrodos de ferro e alumínio.

Baklan e Kolesnikova (1996) pesquisaram a influência do material do eletrodo no processo de eletrocoagulação. Eletrodos de ferro e alumínio foram utilizados para a remoção de substâncias orgânicas em águas na região de Odessa, Ucrânia. Durante o tratamento verificou-se uma maior eficiência do

eletrodo de ferro, justificada com base no tamanho inicial das partículas que o ferro produz durante a eletrólise, 10-30 μm contra 0,05-1 μm para o alumínio.

Ilhan et al. (2007) comparando a eficiência da eletrocoagulação com eletrodos de ferro e alumínio, concluíram que os eletrodos de Al mostraram uma maior eficiência na remoção da DQO do que os de Fe. As taxas de remoção de DQO para o Fe e o Al foram de 35 e 56%, respectivamente, durante 30 minutos de tratamento. Neste trabalho, os autores também observaram que eletrodos de ferro transferem alta quantidade de íons Fe para a solução, produzindo assim alta quantidade de lodo.

Picard et al. (2002) verificaram que a utilização de eletrodos de alumínio provoca uma reação independente da aplicação de uma diferença de potencial. Tal reação acontece através da dissolução de alumínio no meio líquido provocada pelo ataque de íons hidroxila à superfície do eletrodo. Assim, ocorre a formação de flocos de hidróxidos de alumínio e a máxima de hidrogênio nascente, fazendo a taxa de flotação aumentar. Os autores também observaram que os efeitos da eletrocoagulação por eletrodos de alumínio são mais rápidos que por eletrodos de ferro.

Fornari (2007), em sua pesquisa comparativa entre eletrodos de ferro e alumínio concluiu que o eletrodo de alumínio é mais eficiente para redução das concentrações elementares de zinco, enquanto que o tratamento utilizando eletrodos de ferro é mais eficiente na redução das concentrações de sólidos totais, de cálcio e de potássio.

3.8.1.2 Variáveis que podem influenciar o processo

Variáveis como pH, densidade de corrente, condutividade específica e tempo têm importância primordial durante o processo eletroquímico.

O pH é uma variável que afeta diretamente o resultado da eletrocoagulação e está totalmente relacionado com a solubilidade dos hidróxidos metálicos e a corrente elétrica aplicada. Avsar (2007) verificou que o pH tende a aumentar durante o processo. Esta alteração no pH depende do tipo do material do

eletrodo e do valor inicial do pH. Para o ferro, o pH final sempre será maior que o inicial.

A densidade de corrente é inversamente proporcional ao tempo de eletrocoagulação (ADHOUM; MONSEUR, 2004) num estudo da remoção de compostos fenólicos do efluente de uma fábrica de azeite de oliva, observaram que o aumento da densidade de corrente remove os fenóis de forma mais acentuada. Isto, devido à maior quantidade de coagulante formada e também maior produção de bolhas de gás geradas.

Visando melhorar o desempenho do método de eletrocoagulação, alguns pesquisadores têm adicionado sais ao efluente a ser tratado, para aumentar a condutividade do meio e conseqüentemente reduzir custos operacionais. Foco e Terán (2007) observaram que o aumento da condutividade específica com auxílio de NaCl permite realizar a diminuição da voltagem aplicada, porém observou-se um aumento significativo dos SDT (sólidos dissolvidos totais).

Ilhan et al. (2008) demonstraram que a temperatura em um reator tende a aumentar durante o processo como resultado das reações eletrolíticas, do tempo de contato, do tipo de eletrodo e do potencial elétrico aplicado. É evidente que quanto maior o tempo melhor o resultado, porém, ocorre um aumento na camada de passivação, o que reduz a eficácia do processo de eletrocoagulação (HOLT, 2002). Este mesmo autor concluiu que durante o tratamento, um meio estável pode ser muito mais eficiente e uma agitação média pode causar uma perturbação na mobilização iônica e um consumo desnecessário de energia.

3.8.1.3 Vantagens e desvantagens da EC

Como todas as técnicas de reciclagem de água existem vantagens e desvantagens, algumas envolvendo o processo de EC estão descritas abaixo (YOUSUF et al., 2001).

Vantagens da EC

- 1– Eletrocoagulação requer equipamento simples, de fácil operação e reparação;
- 2 – As águas tratadas recuperam a potabilidade, limpeza, perda da cor e de odor;
- 3 – A pouca lama formada (composta principalmente por óxidos e hidróxidos) é facilmente retirada da água.
- 4 – Flocos formados por eletrocoagulação contêm pouca quantidade de água, são resistentes a ácidos e muito estáveis, e rapidamente separados por filtração;
- 5 – Este processo tem a vantagem de remover as menores partículas coloidais, devido à ação do campo elétrico aplicado, facilitando a coagulação;
- 7 – Neste processo não há possibilidade secundária de poluição causada por substâncias químicas adicionadas, como na coagulação química usual;
- 8 – As bolhas de gás produzidas carregam os poluentes para cima da solução onde são facilmente removidos;
- 9 – Os processos eletrolíticos requerem pouca manutenção;

Desvantagens da EC

- 1 – A oxidação provoca a dissolução dos eletrodos sacrifício, levando estes a reposições regulares;
- 2 – Alguns tratamentos requerem um consumo de eletricidade elevado;
- 3 – O cátodo pode se oxidar, acarretando a perda de eficiência do processo;
- 4 – É necessário que a água residual possua alta condutividade;

5 – Óxidos gelatinosos tendem a solubilização em alguns casos;

3.8.2 Eletroflotação

A eletroflotação (EF) é um processo eletroquímico que permite gerar micro-bolhas de oxigênio e de hidrogênio. Estas micro-bolhas de dimensões extremamente reduzidas (<0,01 mm), por diferença do seu peso específico em comparação com o peso específico do líquido a tratar, têm a tendência de subir em direção à superfície da célula, levando consigo toda matéria em suspensão presente, como hidrocarbonetos, colóides, etc., provocando, já nesta fase, uma clarificação do líquido tratado.

O fenômeno da floculação pode ser explicado pelos colóides, uma dispersão de partículas de um material em outro, com dimensões entre 10^{-3} e 1 μm , podendo ser hidrófobos e hidrófilos. Os hidrófobos repelem a água, tendo como fase dispersa material insolúvel em água e ocorrem em maior frequência nas águas para abastecimento. Os hidrófilos são solúveis em água, atraindo para perto de si moléculas do meio dispersivo, formando uma película protetora e tornando o colóide bastante estável (dificulta a coagulação e a floculação). Alguns exemplos desse grupo são os detergentes, sabões, óleos e graxas, quando dispersos em água (AZEVEDO NETTO, 1976; CUBAS, 1999).

A aproximação entre os colóides presentes em solução leva à repulsão, em razão da força eletrostática entre os mesmos. Essa repulsão ocorre porque os colóides possuem cargas de mesmo sinal (negativo, por exemplo). Entretanto elas sofrem ação de forças de van der Waals do tipo dipolo permanente e dipolo induzido, que atuam nos átomos dos colóides, fazendo com que ocorra atração entre as partículas coloidais. Assim, o sistema que está em estágio de floculação é regido pela interação entre as forças de repulsão de origem elétrica e de atração do tipo van der Waals (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Uma vez formadas as partículas, agora neutralizadas, estas vão se agregando, fenômeno este que caracteriza a fase de floculação, crescimento do tamanho da partícula.

Nesta etapa, a agitação deve ser lenta para se evitar o rompimento dos flocos já formados.

3.8.2.1. Vantagens e desvantagens da EF

A seguir são enumeradas algumas vantagens e desvantagens do uso da EF no tratamento de efluentes.

Vantagens da EF

- 1 - O equipamento que se realiza a eletroflotação é simples e de fácil operação;
- 2 - Os flocos formados são mais estáveis, sendo facilmente removidos por filtração;
- 3 - Promove a remoção de partículas coloidais menores, devido ao campo elétrico aplicado;
- 4 - Ao contrário da coagulação química a EF limita o uso de substâncias químicas, minimizando, conseqüentemente, o impacto ambiental;

Desvantagens da EF

- 1 - Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sejam oxidados;
- 2 - O uso de eletricidade pode ser elevado, dependendo do efluente;

- 3 - Um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo, conduzindo à perda de eficiência da unidade de EF;
- 4 - É requerida alta condutividade do efluente.

3.8.3 Reator de EC e EF

Um reator de eletrocoagulação é composto fundamentalmente por uma célula eletrolítica, duas placas metálicas (par de eletrodos: um cátodo e um ânodo) e uma fonte elétrica. Quando conectado à fonte elétrica externa, o ânodo sofre oxidação, enquanto o cátodo sofre redução. Vários tipos de reatores estão descritos na literatura, destacando-se o monopolar e bipolar. O reator monopolar (Figura 3) pode ser rearranjado em série ou em paralelo. No arranjo em série a resistência é maior que no arranjo em paralelo, sendo necessária uma maior diferença de potencial para uma mesma corrente fluir em todos os eletrodos (HEMKEMEIER, 2001; MOLLAH et al., 2004). No arranjo em paralelo, o conjunto dos eletrodos de sacrifício se conecta internamente e a corrente elétrica se divide entre as placas.

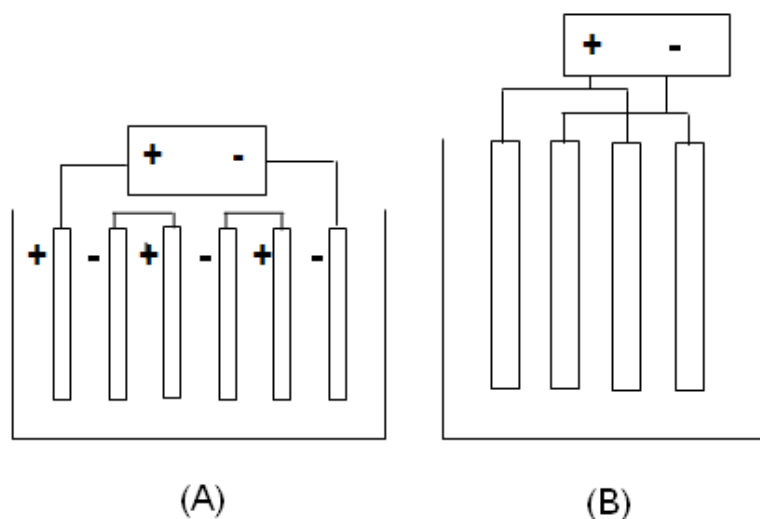


Figura 3 – (A) Reator monopolar com os eletrodos conectados em série.
(B) Reator monopolar com os eletrodos conectados em paralelo.

No caso do reator bipolar (Figura 4), os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos em paralelo (chamados de placas condutoras), sem qualquer conexão elétrica, onde só os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de energia elétrica, sem interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Quando a corrente elétrica atravessa dois eletrodos, os lados neutros da placa adquirem carga oposta à do eletrodo monopolar (CERQUEIRA, 2006).

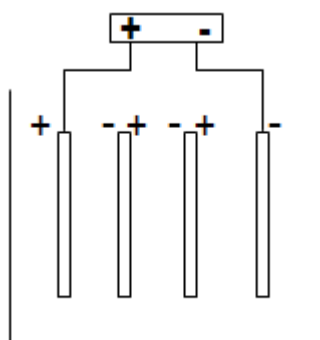


Figura 4 – Reator em batelada com eletrodos bipolares conectados em paralelo.

De acordo com Silva (2002) a maioria dos eletrodos destinados ao tratamento de efluentes é constituída por materiais idênticos, pois eletrodos feitos de mesmo material têm igual potencial de eletrodo e sofre desgastes uniformes, o que simplifica as intervenções de substituição dos mesmos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 COLETA DO EFLUENTE

O efluente estudado, proveniente de lavagem de carro, foi coletado de uma única vez em um lava - rápido de um Posto de Combustíveis, na cidade de Londrina, PR, no qual são lavados veículos leves. Durante a lavagem, freqüentemente são usados os produtos de limpeza, que consistem em intercap, solopan e xampu automotivo.

A amostra do efluente foi coletada nos tanques, os quais se assemelham a uma caixa separadora, onde é retida parte dos materiais sólidos por decantação e os leves por flotação, em 4 compartimentos seqüenciais. Antes da coleta teve-se o cuidado de homogeneizar manualmente o meio, e rapidamente coletá-lo por meio de baldes plásticos de 20 litros, num total de 80 litros que foram armazenados em câmara fria a 4 °C.

4.2 EXPERIMENTO DE EC

Para realização dos experimentos de tratamento por EC o efluente estocado foi homogeneizado e volumes de 2 litros do mesmo foram transferidos para 17 potes plásticos com capacidade de armazenagem de 2,5 litros cada. Esperou-se a temperatura do efluente igualar-se a temperatura ambiente, e em cada um corrigiu-se a condutividade específica (k), com a adição de 4,15 g de cloreto de sódio (pesados numa balança analítica, Scientech modelo SA 210). Foi necessária a elevação da condutividade do efluente devido à baixa condutividade apresentada pelo efluente (695 $\mu\text{S}/\text{cm}$), com composição predominante de compostos orgânicos. A condutividade específica foi ajustada a aproximadamente 4,00 mS/cm usando um condutímetro Digimed DM-31.

Valores de pH iniciais foram ajustados em cada um dos 17 experimentos como descrito no planejamento experimental apresentado adiante. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio 0,1 M e ácido clorídrico 0,1 M, utilizando-se de um potenciômetro Marte MB-10.

Após o ajuste das condutividades e pHs iniciais o sistema eletroquímico foi montado, sendo composto por dois eletrodos em paralelo (Figura 5A), um cátodo e um ânodo, separados por 1 cm, parafusados a um bloco de acrílico e conectados a uma fonte elétrica marca Instrutherm DC Power Supply FA 1030 (Figuras 5 e 6). Para agitação e homogeneização do efluente foi usado um agitador magnético Fisatom 752 (Figuras 5 e 6). Antes de iniciar o processo eletroquímico, a temperatura dos efluentes foi medida e os eletrodos submersos no efluente. Em seguida, ajustou-se a intensidade de corrente elétrica a ser aplicada, a agitação a 4.000 rpm e o tempo de eletrólise foi programado.

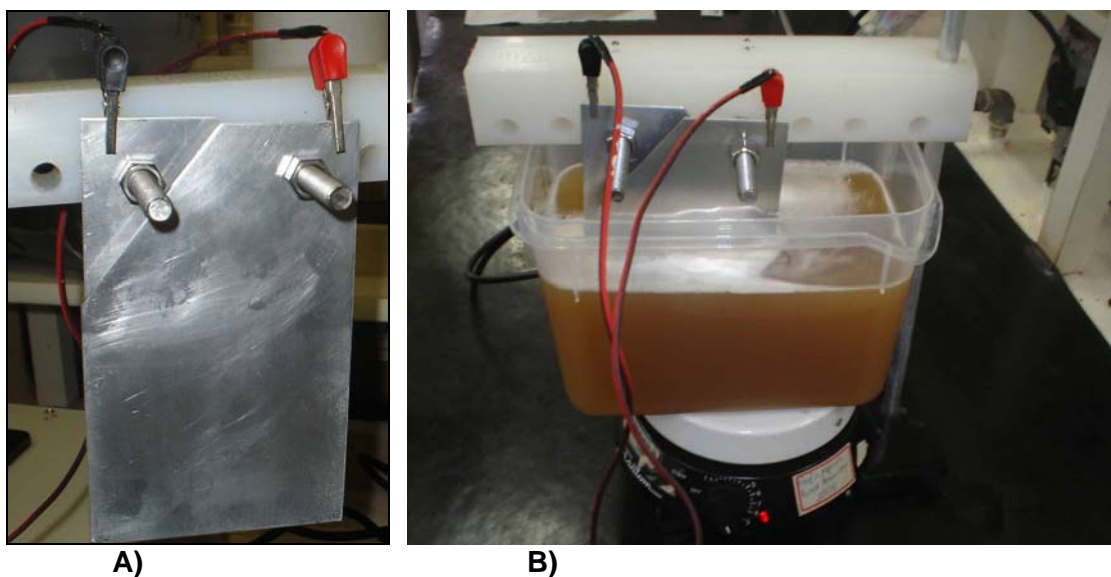


Figura 5 – A) Pares de eletrodo em paralelo, parafusados a um bloco de acrílico e conectados: ânodo (pólo positivo) e cátodo (pólo negativo); B) Vista superior dos eletrodos imersos no efluente de lavagem de carro.



Figura 6 – Sistema eletroquímico em funcionamento, constituído pela fonte de corrente elétrica, eletrodos de alumínio, agitador magnético e efluente de lavagem de carros.

4.3 DESCRIÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos utilizados no processo eletrolítico foram confeccionados a partir de placas de alumínio de 2 mm de espessura. Estas placas foram cortadas nas seguintes dimensões: 16 cm de altura por 10 cm de largura, com área efetiva de 100 cm² cada face. Estes valores foram adotados conforme dados da literatura (CANIZARES et al., 2008; DROUICHE et al., 2007; AVSAR et al., 2007). Antes do processo de eletrólise, os eletrodos foram limpos com lã de aço e detergente para retirar qualquer resíduo de oxidação.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos de eletrocoagulação (EC) do efluente de lavagem de carros foram conduzidos seguindo um planejamento experimental do tipo composto central. Este planejamento combinou as três variáveis: tempo (x_1), corrente elétrica (x_2) e pH inicial (x_3), que mais influenciaram nos resultados, num total de 17 experimentos. O ponto central, em que $x_1, x_2, x_3 = 0$, foi realizado em

triplicata. Os experimentos 12 a 17 foram feitos precavendo-se uma falta de ajuste do modelo (Tabela 3).

Tabela 3 – Planejamento experimental do tipo composto central, combinando tempo (X1), corrente elétrica (X2) e pH (X3).

Experimentos	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	-1,68	0	0
13	1,68	0	0
14	0	-1,68	0
15	0	1,68	0
16	0	0	-1,68
17	0	0	1,68

X1= tempo; X2= intensidade de corrente; X3= pH

A Tabela 4 apresenta os níveis das variáveis testadas seguindo um planejamento para os experimentos de EC e EF e a Tabela 5 apresenta a combinação entre estas variáveis.

Tabela 4 – Fatores e níveis do planejamento dos experimentos de EC e EF.

Variáveis	Fatores		Fatores codificados (x)				
	Originais (x)		-1,68	-1	0	1	1,68
Tempo	x ₁	6,6	10	15	20	23,4	
Intensidade de							
Corrente	x ₂	0,82	1,5	2,5	3,5	4,18	
pH	x ₃	3,64	5	7	9	10,36	

Tabela 5 – Combinação entre as variáveis: pH, corrente elétrica e tempo, aplicados em cada tratamento, conforme o planejamento experimental.

Experimentos	pHi	I (A)	t (min)
1	5	1,5	10
2	5	1,5	20
3	5	3,5	10
4	5	3,5	20
5	9	1,5	10
6	9	1,5	20
7	9	3,5	10
8	9	3,5	20
9	7	2,5	15
10	7	2,5	15
11	7	2,5	15
12	7	2,5	6,6
13	7	2,5	23,4
14	7	0,82	15
15	7	4,18	15
16	3,64	2,5	15
17	10,36	2,5	15

Os experimentos 9, 10, 11 são repetições do ponto central. Segundo Barros et al., (2001), as repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista.

Após o término do processo de eletrocoagulação, os efluentes foram agitados com um bastão de vidro para decantação da espuma superficial flotada e para homogeneização total do meio. Em seguida foram realizadas as leituras de pH e condutividade finais. A fim de favorecer a coagulação das partículas, os efluentes tratados nos 17 tratamentos tiveram a correção de pH para 7,2, através da adição de solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou ácido clorídrico 0,1 M e uso do potenciômetro. A partir das literaturas observou-se que é realizado o ajuste de pH da amostra em $7,0 \pm 0,2$, deixando-a em repouso para que ocorra a decantação. Bréia (2006) num estudo para verificar a eficiência da coagulação, flotação e adsorção na recuperação de efluentes de defensivos agrícolas verificou que algumas amostras necessitavam de um ajuste no pH para a faixa de 6,8 - 7,0 com cal virgem ou soda cáustica para melhorar a coagulação.

Após 24 horas em repouso, tempo necessário para completa decantação do lodo, o efluente tratado foi coletado com auxílio de uma bomba peristáltica (SV Sistemas Vitais RS 106) e armazenado a 4 °C para posteriores análises, bem como o lodo residual para futuras investigações e análises.

4.5 EXPERIMENTO POR ELETROFLOTAÇÃO

Durante tratamento por EC observou-se que em alguns experimentos a ocorrência de flotação era predominante na remoção de partículas sólidas e espuma (surfactante), enquanto que a coagulação era totalmente inexistente. Isto é, era observada a presença de elevada quantidade de espuma e partículas na superfície no efluente tratado por EC em alguns experimentos, sem nenhum material sedimentado no fundo do reator. Este fato nos levou ao experimento de eletroflotação (EF), para verificar se o surfactante flotado não era redissolvido no efluente após a agitação realizada para promover a EC, o que poderia acarretar uma menor remoção da DQO e da turbidez.

A fim de comparar a eficiência do tratamento por EF, os experimentos foram repetidos sob as mesmas condições da EC, porém o efluente foi coletado (bomba peristáltica) logo após o tratamento, sem a necessidade de agitação e correção de pH para 7,2. Foram tomados os cuidados necessários para retirar apenas a parte líquida, no fundo de recipiente, desprezando o material flotado (espuma superficial).

Os experimentos foram selecionados com base nas melhores condições de EC, os quais demonstraram uma relação com o efeito de flotação, comprovado por uma visível e espessa camada de espuma na superfície do efluente tratado, sem material sedimentado. Os experimentos que apresentaram uma maior quantidade de material flotado (espuma e partículas na superfície) foram os que apresentaram uma maior remoção de DQO (experimentos 4, 13, 15 e 16).

Assim, os tratamentos 4, 13, 15 e 16 foram selecionados para os experimentos de eletroflotação e realizados em duplicata. Também foi selecionado um tratamento que não apresentou uma boa remoção de DQO no teste inicial (experimento 12) a fim de verificar a contribuição da eletroflotação para experimentos nessas condições.

Deste modo, fez-se os testes em duplicata, para os experimentos 4, 12, 13, 15 e 16, corrigindo a condutividade específica com 4,15 g de NaCl e o pH com ácido ou base, a corrente elétrica e o tempo de eletrólise conforme o planejamento experimental (Tabela 6).

Tabela 6 – Condições iniciais dos experimentos por EF.

Tratamentos	pH _{inicial}	I (A)	Tempo (min)	k _{inicial} (mS cm ⁻¹)	k _{final} (mS cm ⁻¹)
4	5	3,5	20	4,00	4,01
12	7	2,5	6,6	4,00	4,05
13	7	2,5	23,4	4,00	4,00
15	7	4,18	15	4,00	4,06
16	3,64	2,5	15	4,00	4,05

k= condutividade específica

4.6 SISTEMA DE TRATAMENTO POR EF - ESCALA PILOTO

Foi construído numa escala 8 vezes maior, utilizando um volume de 16 litros do efluente de lavagem de carro. O sistema de tratamento EF- piloto utilizou-se de um galão de água mineral com capacidade para 20 litros, cuja parte superior foi cortada para adição do efluente, e sua parte inferior conectada a um registro para coleta do efluente após o tratamento eletroquímico. Os eletrodos tiveram suas dimensões aumentadas cerca de cinco vezes em relação aos utilizados anteriormente, 500 cm^2 , enquanto na escala menor as dimensões foram 100 cm^2 (Figura 7).

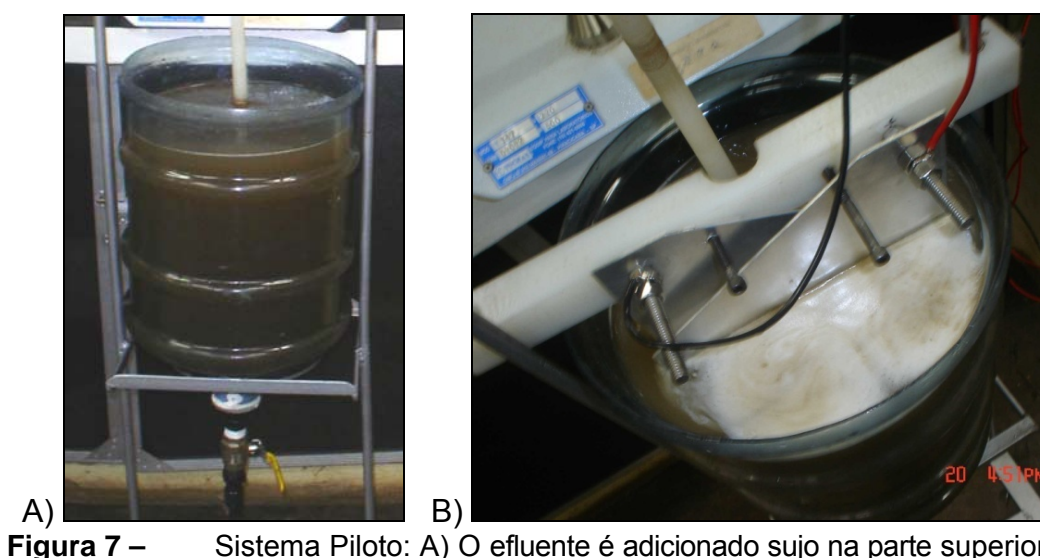


Figura 7 – Sistema Piloto: A) O efluente é adicionado sujo na parte superior e coletado limpo na parte inferior; B) Vista superior do sistema em funcionamento, com os eletrodos imersos no efluente e conectados a fonte elétrica.

Para esta escala piloto uma outra coleta de efluente foi realizada. O pH do efluente foi corrigido para 5, com adição de HCl concentrado e a condutividade específica para aproximadamente $4,00 \text{ mS cm}^{-1}$ com adição de 33 gramas de NaCl. Em seguida foi iniciado o tratamento por EF com duração de 20 minutos. Dois testes foram realizados, um com a utilização de dois eletrodos (em série) e outro com a utilização de 4 eletrodos (em paralelo), ambos seguindo as mesmas condições de pH, corrente elétrica e tempo de eletrólise (Tabela 7).

Corrigidos os valores de pH, de condutividade específica, a fonte foi ligada e deu-se início ao processo de EF. A agitação durante o processo foi realizada com um dispersor (Tecnal TE 147), com uma hélice adaptada à ponta, girando a 10.000 rpm. A corrente elétrica máxima obtida foi de 10,7 A nos dois experimentos, com 2 e 4 eletrodos.

Tabela 7 – Condições iniciais dos experimentos do sistema EF- piloto.

	2 Eletrodos	4 Eletrodos
pH inicial	6,70	6,70
pH final	8,00	9,30
Ki (uS cm ⁻¹)	695	695
Kf (mS cm ⁻¹) – NaCl: 34 p/ 16 L	4,01	4,08
Corrente aplicada (A)	10,70	10,70
Densidade de corrente (A m ⁻²)	35	17,5
Tensão aplicada (V)	7,20	3,10
Surfactante (mg MBAS L ⁻¹)	5,393	5,393

A voltagem elétrica aplicada no tratamento com quatro eletrodos foi menor que a necessária para o tratamento com dois eletrodos. Isto porque o primeiro tratamento possuía maior área (dobro) e conseqüentemente menor densidade de corrente.

O lava - rápido, local de coleta do efluente estudado, conta com um sistema comercial de filtragem, antes de o conteúdo ser lançado na rede de esgoto, chamado de pré-tratado. Uma amostra deste efluente também foi analisada para verificar a eficiência dos filtros utilizados no local.

As análises realizadas no ensaio piloto foram DQO, turbidez, sólidos suspensos total, lodo, surfactante e alumínio residual.

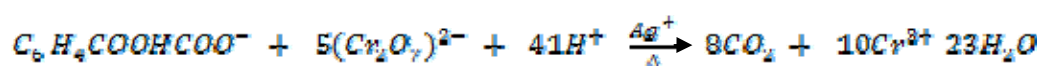
4.7 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS NOS EXPERIMENTOS POR EC, EF E PILOTO

4.7.1 Análise de DQO

A análise de DQO foi realizada seguindo o procedimento do Standard Methods (1998), Método 5220D., refluxo fechado, método colorimétrico.

Na determinação da DQO o biftalato de potássio é a substância de referência oficializada pelo *Standard Methods* na reação com dicromato de potássio para a espectrofotometria do crômio (III). O crômio (III) é produto da reação do dicromato com redutores (demandadores) de oxigênio das amostras, o qual é formado proporcionalmente à DQO, caracterizando a espectrofotometria desse cátion como uma possibilidade de medida indireta do parâmetro em questão (ZACCARI et al., 2005).

A reação (1) demonstra a redução do dicromato pela reação de oxidação da matéria orgânica, resultando na formação do crômio (III), caracterizado pelo aparecimento de um tom esverdeado na solução e indicando o consumo do dicromato.



Reagentes

- a) Solução de digestão: adicionou-se a aproximadamente 500 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, padrão de grau primário, previamente seco a 150 °C por 2 horas, 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e 33,3 g de $HgSO_4$. Dissolveu-se a temperatura ambiente e completou-se o volume para 1000 mL;

- b) Reagente de ácido sulfúrico: foram adicionados a 1 L de ácido sulfúrico 10,065 g de Ag_2SO_4 , que permaneceu em repouso por dois dias, até a completa dissolução;
- c) Solução padrão de biftalato de potássio: secou o reagente a 110 °C até que o peso se mantivesse constante. Dissolveu-se 104,5 mg em água destilada e completou-se o volume até 100 mL.

Procedimento Experimental

A digestão das amostras foi realizada em tubos apropriados de borosilicato (Hack, 16 x 100 mm) e um bloco digestor (Hach). A cada tubo foram adicionados 1,5 mL da solução de digestão, 3,5 mL da solução ácida e 2,5 mL da amostra. Estes tubos foram levados ao bloco digestor por 2 horas a 150 °C, para a reação de redução de dicromato. Após o resfriamento dos tubos mediu-se a absorção em 420 nm, num espectrofotômetro (Shimadzu UV mini 1240). A leitura a 420 nm indica a quantidade de dicromato de potássio consumida para oxidar a matéria orgânica do meio durante o processo de digestão.

Curva de calibração

A curva de calibração foi preparada a partir da diluição da solução padrão de biftalato de potássio ($1,045 \text{ g L}^{-1}$), nas seguintes proporções: 1:25, 2:25, 3:25 4:25, 5:25, 6:25, 7:25 e 10:25. Todas as soluções receberam o mesmo tratamento de digestão. As concentrações de DQO e biftalato de potássio para construção da curva de calibração são mostrados na Tabela 8. O gráfico foi construído em termos de absorção por concentração de DQO (Figura 8). O biftalato de potássio possui uma DQO teórica de $1,176 \text{ mg O}_2 \text{ mg}^{-1}$.

Os valores de DQO foram calculados usando a seguinte fórmula:

$$DQO \left(\text{mg} \frac{\text{O}_2}{\text{L}} \right) = \frac{\text{mg de O}_2 \text{ no volume final} * 1000}{\text{volume da amostra (mL)}} \quad (1)$$

Tabela 8 – Concentrações do padrão de biftalato de potássio e DQO (mg L^{-1} de O_2) da curva de calibração utilizados na curva de calibração.

Biftalato de potássio (g L^{-1})	DQO (mg L^{-1} de O_2)
0	0
0,042	49,115
0,084	98,230
0,125	147,345
0,167	196,460
0,209	245,575
0,251	294,690
0,293	330,582

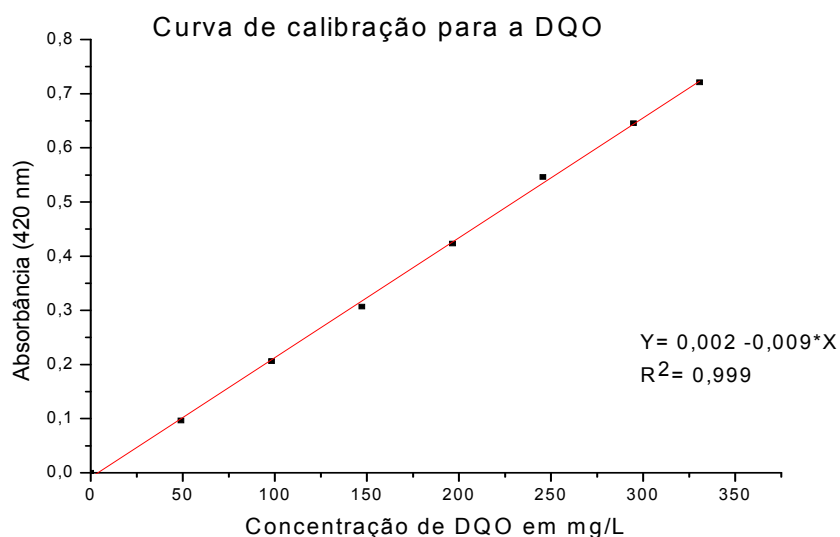


Figura 8 – Curva de Calibração de Absorvância em 420 nm por DQO em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, para o padrão biftalato de potássio nas concentrações 0; 0,42; 0,084; 0,125; 0,167; 0,209; 0,251 e 0,293 g L^{-1} .

Para determinação da DQO nos experimentos por EF e no piloto foi construída uma nova curva de calibração, cuja equação foi $y = 0,002x + 0,001$, com R^2 de 0,998.

4.7.2 Análise de Surfactantes

A análise dos surfactantes foi realizada seguindo o procedimento do método 5540 C – Surfactantes aniônicos com MBAS - substâncias reativas ao azul de metileno (STANDARD METHODS, 1998).

Reagentes e soluções

- a) Solução de Fenolftaleína: a um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 60 mL de álcool etílico, 1 g de fenolftaleína e completou-se o volume com água destilada;
- b) Hidróxido de sódio, 1 M: a um balão de 100 mL adicionou-se 4 gramas de NaOH e completou-se com água destilada;
- c) Ácido sulfúrico 1 M: a um balão de 50 mL, contendo um pouco de água destilada, adicionou-se 1,4 mL de ácido sulfúrico e completou-se com água destilada;
- d) Ácido sulfúrico 3 M: a um balão de 100 mL, contendo um pouco de água destilada, adicionou-se 16 mL de ácido sulfúrico e completou-se com água destilada;
- e) Solução de lavagem: a um balão volumétrico de 1000 mL contendo 500 mL de água destilada, adicionou-se 41 mL de ácido sulfúrico 3 M, 50 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado, misturou-se até a completa dissolução e completou-se o volume com água destilada;
- f) Reagente Azul de Metileno: Em 100 mL de água destilada dissolveu-se 100 mg de azul de metileno. A um balão

volumétrico de 1000 mL adicionou-se 30 mL da solução de azul de metileno, 500 mL de água destilada, 41 mL de ácido sulfúrico 3 M e 50 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado. Realizou-se a homogeneização e completou-se o volume com água destilada;

- g) Solução estoque: Preparou-se a solução estoque a partir de 0,9000 g de lauril sulfato de sódio diluído em água destilada, em um balão volumétrico de 500 mL, resultando uma concentração de 0,0018 g L⁻¹.

Procedimento experimental

A um funil de separação foram adicionados 10 mL de amostra e uma gota de fenolftaleína, o meio foi alcalinizado com gotas de NaOH 1 M e acidificado com gotas de H₂SO₄ 1 M. Em seguida, adicionou-se 10 mL de clorofórmio e 25 de azul de metileno, o funil foi tampado e agitado vigorosamente por 30 segundos, transferindo-se a fase orgânica para um segundo funil e submetendo a fase aquosa a mais duas extrações com 10 mL de clorofórmio cada. Os três extratos foram combinados e submetidos a uma nova extração vigorosa por 30 segundos com 50 mL de solução de lavagem. A fase orgânica foi filtrada através de um funil analítico contendo lã de vidro na base inferior e coletada em um balão de 100 mL. A solução de enxágüe foi submetida a mais duas extrações com 10 mL de clorofórmio cada, também coletados no balão de 100 mL. O cuidado com o enxágüe dos balões e da lã de vidro foi necessário para evitar perdas nas concentrações. Tais extratos tiveram suas absorbâncias lidas a 652 nm em espectrofotômetro (Shimadzu UV mini 1240).

Curva de Calibração

Os padrões foram preparados a partir da solução estoque (0,0018 g L⁻¹ de Lauril Sulfato de Sódio), adicionando 10, 100, 500, 1000 e 2000 µL em balões volumétricos de 100 mL e completando-se o volume com água Milli-Q. Foram tomadas alíquotas de 10 mL e submetidas ao mesmo procedimento de extração descrito acima e as leituras também executadas a 652 nm.

A concentração de surfactante foi determinada em mg MBAS L⁻¹, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{mg} \frac{\text{MBAS}}{\text{L}} = \frac{\mu\text{g surfactante aparente}}{\text{mL da amostra original}} \quad (2)$$

Observou-se que a linearidade da curva (Figura 9) é afetada pela rápida volatilização de solvente extrator (clorofórmio). Para efeito de responsabilidade social, foi determinado somente o teor de surfactante do tratamento de maior remoção da DQO. Tal medida se deve ao elevado gasto de reagentes durante a análise, realizada em duplicata, implicando na formação de grandes quantidades de resíduos perigosos ao meio ambiente.

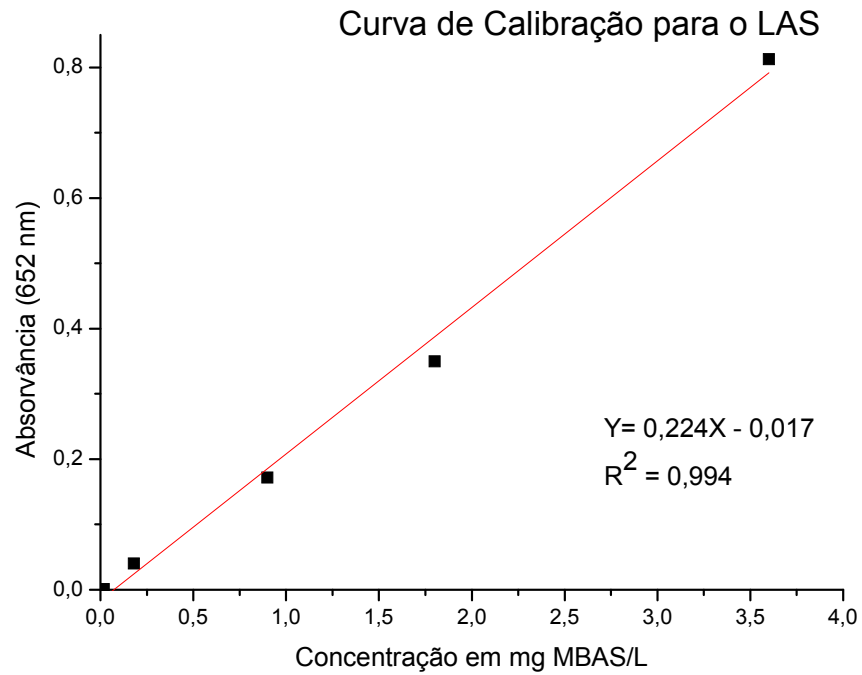


Figura 9 – Curva de calibração de MBAS para quantificação de surfactante.

4.7.3 Sólido Suspenso Total

Fibras de vidro ($0,47 \pm 0,5$ mm) foram levadas para secar numa estufa (Odotonbrás) a 105 °C, durante 24 horas. Após o resfriamento em dessecador, pesou-se em balança analítica e anotou-se cada massa. As fibras foram colocadas num sistema de filtração a vácuo (filtro de membrana) onde foram filtrados 1 L de efluente. As membranas foram cuidadosamente retiradas e levadas à estufa a 105 °C durante 24 h e após o resfriamento em dessecador foram novamente pesadas. O valor foi calculado gravimetricamente.

4.7.4 Turbidez

A turbidez foi mensurada pelo turbidímetro da marca Hach, modelo 2100 P, com faixa de medição de 0 a 1000 NTU.

4.7.5 Determinação da Quantidade de Lodo Formado

O lodo (material sólido depositado) resultante do efluente tratado foi filtrado em papel filtro quantitativo para filtração rápida, previamente pesado, contido num funil analítico. O filtrado foi seco ao ar durante duas semanas e o peso foi calculado gravimetricamente.

4.7.6 Determinação da Concentração de Alumínio Residual

A análise foi realizada no IAPAR - Instituto Agrônomo do Paraná. Transferiu-se 0,4 g do lodo seco para um frasco de 40 mL, adicionou-se 20 mL de HCl 1M e aqueceu-se em banho-maria por 30 minutos (80 °C), agitou-se em mesa agitadora (Tecnal modelo TE- 140) por 30 minutos (300 rpm), filtrou-se a suspensão em funil, utilizando-se papel de filtro quantitativo de 15 mm de diâmetro, completou-se o volume evaporado com água destilada para 20 mL e a concentração de alumínio foi determinada por plasma (ICP-61E THERMO JARREL ASH). Para a análise de amostras líquidas (efluente) não há necessidade de extração ou concentração e a análise é direta (SILVA, 1999).

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

As características do efluente estudado, proveniente de lavagem de veículos são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características do efluente de lavagem de carros estudado.

Parâmetros	Valores \pm DP
DQO - (mg O ₂ L ⁻¹)	331,26 \pm 0,01
Teor de surfactante (mg MBAS L ⁻¹)	6,717 \pm 0,05
SST - (mg L ⁻¹)	261,2 \pm 0,01
Turbidez (NTU)	169,0 \pm 0,02
pH	6,1
K (μ S cm ⁻¹)	616

DP= Desvio padrão da média da triplicata

5.2 TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO

Uma amostra do efluente antes do tratamento, a qual apresenta alta turbidez e presença de espuma na superfície, pode ser visualizada na Figura 10.



Figura 10 – Amostra do efluente de lavagem de carro antes do tratamento por eletrocoagulação.

Logo após o tratamento por EC as amostras do efluente estudado apresentaram melhor separação dos sólidos suspensos em alguns dos 17 experimentos e menor eficiência em outros, observado nas Figuras 11 a 16. O experimento 4 foi o que aparentou maior eficiência no tratamento.



Figura 11 – Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 1 (pH 5; 1,5 A; 10 min.); 2 (pH= 5; 1,5 A; 20 min.); 3 (pH 5; 3,5 A; 10 min.)



Figura 12 – Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 4 (pH 5; 3,5 A; 20 min.); 5 (pH 9; 1,5 A; 10 min.); 6 (pH 9; 1,5 A; 20 min.).



Figura 13 – Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 7 (pH 9; 3,5 A; 10 min.); 8 (pH 9; 3,5 A; 20 min.); 9 (pH 7; 2,5 A; 15 min.).

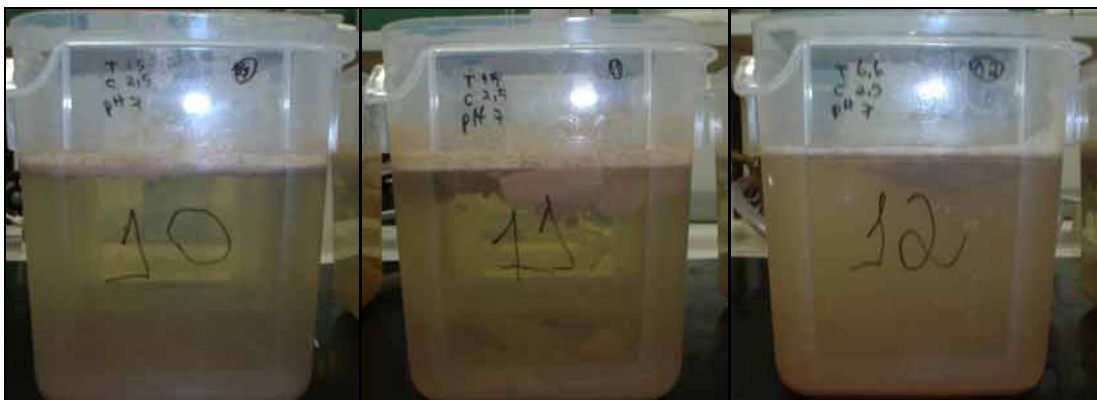


Figura 14 – Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 10 (pH 7; 2,5 A; 15 min.); 11 (pH 7; 3,5 A; 15 min.); 12 (pH 7; 2,5 A; 6,6 min.).



Figura 15 – Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 13 (pH 7; 2,5 A; 23,4 min.); 14 (pH 7; 0,82 A; 15 min.); 15 (pH 7; 4,18 A; 15 min.).



Figura 16 – Amostras do efluente após tratamento por EC dos experimentos 16 (pH 3,64; 2,5 A; 15 min.); 17 (pH 10,36; 2,5 A; 15 min.).

Observou-se que os experimentos 4, 8, 13, 15 e 16 proporcionaram efluentes menos turvos logo após a EC (Figuras 12, 13, 15 e 16). A Tabela 10 apresenta a turbidez em cada experimento, após o final do tratamento por EC.

Tabela 10 – Valores de turbidez e % de remoção da turbidez nos experimentos EC.

Tratamentos	Turbidez (NTU)
1	6,65
2	2,95
3	1,88
4	1,01
5	9,76
6	6,70
7	5,14
8	1,57
9	12,67
10	3,68
11	4,89
12	6,08
13	1,90
14	11,40
15	1,61
16	1,30
17	4,03
ST	124,00

ST= amostra sem tratamento

As condições para estes experimentos menos turvos foram: experimentos 4 (pH 5; 3,5 A; 20 min.); 8 (pH 9; 3,5 A, 20 min.); 13 (pH 7; 2,5 A; 23,4 min.); 15 (pH 7; 4,18 A; 15 min.) e 16 (pH 3,64; 2,5 A; 15 min.). Os valores de corrente elétrica aplicados nesses experimentos foram de 2,5; 3,5 e 4,18 A, os quais são os mais altos dos 17 experimentos, bem como os tempos de eletrólise: 15, 20 e 23,4 minutos. Os valores de pH nesses resultados variaram desde 3,64 a 9, indicando que o pH inicial não foi tão importante quando a corrente e tempo aplicados foram os mais altos.

Os efluentes obtidos dos 17 experimentos que resultaram mais turvos, isto é, com menor eficiência no tratamento foram: 1 (pH 5; 1,5 A; 10 min.); 5

(pH 9; 1,5 A; 10 min.); e 14 (pH 7; 0,82 A; 15 min.). As correntes aplicadas nesses experimentos foram 0,82 e 1,5 A, as quais são as mais baixas, e com apenas 10 minutos de tratamento. No experimento 14, também com menor eficiência do processo o tempo foi maior (15 minutos), porém a corrente aplicada foi a mais baixa (0,82 A).

Os valores de pH após o processo de EC e agitação, nos 17 experimentos variaram de 7,61 a 9,64 (Tabela 11). Com objetivo de aumentar a floculação e conseqüentemente a eficiência do processo, o pH do efluente em todos os experimentos, após a EC, foi corrigido para 7,2 com ácido ou base. Para isso, foi realizada agitação com um bastão de vidro para homogeneização total do meio, o pH e condutividade foram medidos e o pH corrigido para 7,2.

Tabela 11 – Valores de pH e condutividade específica do efluente nos 17 experimentos, logo após o processo de eletrocoagulação.

Tratamentos	pH final	k(MS cm ⁻¹)
1	7.61	4,01
2	8.42	4,05
3	8.62	4,02
4	9.30	4,00
5	9,90	4,02
6	9,40	4,00
7	9,42	4,03
8	9,67	4,01
9	9,07	4,03
10	8,98	4,05
11	9,07	4,00
12	8,15	4,05
13	9,44	4,05
14	8,21	4,01
15	9,41	4,00
16	8,44	4,05
17	9,74	4,04

k= condutividade específica

Observou-se que após o tratamento por EC e correção do pH para 7,2, os experimentos 4, 13 e 15, apresentaram rápida decantação e maior eficiência na separação (Figura 17).



Figura 17 – Efluente de lavagem de carro após EC, agitação e correção do pH: 4 (pH 5; 3,5 A; 20 min.); 13 (pH 7; 2,5 A; 23,4 min.) e 15 (pH 7; 4,18 A; 15 min.).

Nos tratamentos que se apresentaram menos turvos: 4, 13 e 15, as condições foram de alta corrente elétrica aplicada (2,5; 3,5 e 4,18 A) e maior tempo (15; 20 e 23,4 minutos). O mesmo não aconteceu em alguns experimentos, como por exemplo, podemos observar nos experimentos 1, 5 e 12, nos quais os efluentes ficaram mais turvos, apesar da rápida decantação (Figura 18). Nesses experimentos observamos que a corrente aplicada (1,5 A) e o tempo de tratamento foram os mais baixos (6,6 e 10 min.). Somente no experimento 12 foi aplicada uma alta corrente (2,5 A), mas o tempo foi de apenas 6,6 minutos.

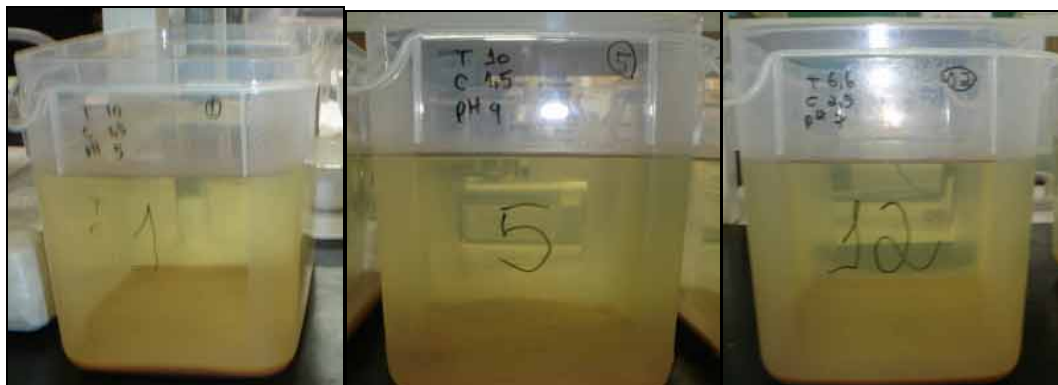


Figura 18 – Efluente de lavagem de carro após completa decantação: 1 (pH 5; 1,5 A; 10 min.); 5 (pH 9; 1,5 A, 10 min.); e 12 (pH 7; 2,5 A; 6,6 min.).

5.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A eficiência do processo de EC dos 17 experimentos foi determinada comparando-se a percentagem de remoção de DQO, tendo como referência o efluente não tratado.

A percentagem de remoção de DQO foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ de Remoção de DQO} = \frac{(ST - T) * 100}{ST} \quad (3)$$

Em que ST é a DQO da amostra sem tratamento e T é a DQO das amostras tratadas.

O valor de DQO do efluente antes do tratamento por EC foi de 331,26 mg O₂ L⁻¹. Após o tratamento, a DQO do efluente nos 17 experimentos variou de 83,91 a 237,77 mg O₂ L⁻¹ e a % de remoção de DQO ficou na faixa de 28 a 74% (Tabela 12).

Tabela 12 – Valores de pH final, DQO e % de remoção de DQO após a correção do pH final para 7,2, obtidos nos 17 experimentos após o tratamento por EC.

Tratamentos	pH final	DQO mg O ₂ L ⁻¹ ± DP	% Remoção de DQO
1	7.61	218,91 ± 0,03	34
2	8.42	200,73 ± 0,02	39
3	8.62	184,59 ± 0,03	44
4	9.30	83,91 ± 0,03	74
5	9,90	237,77 ± 0,02	28
6	9,40	215,05 ± 0,04	35
7	9,42	205,95 ± 0,03	38
8	9,67	177,77 ± 0,03	46
9	9,07	179,82 ± 0,01	46
10	8,98	179,59 ± 0,01	46
11	9,07	182,32 ± 0,02	45
12	8,15	237,77 ± 0,03	28
13	9,44	161,41 ± 0,02	51
14	8,21	210,73 ± 0,06	36
15	9,41	146,64 ± 0,03	56
16	8,44	161,41 ± 0,03	51
17	9,74	208,23 ± 0,02	37
ST	-	331,26 ± 0,01	0

ST= amostra sem Tratamento; DP= Desvio padrão da média da triplicata

A reprodutibilidade do método pôde ser verificada nos resultados dos experimentos 9, 10 e 11, os quais são triplicatas nas condições de pH inicial, corrente elétrica e tempo iguais a 7, 2,5 A e 15 minutos, respectivamente. Os resultados de DQO obtidos nas triplicatas foram 179,82; 179,59 e 182,32 mg O₂ L⁻¹, demonstrando um desvio padrão de 0,01 e uma variância de 0,2.10⁻³.

A maior % de remoção de DQO (74%) foi obtida no experimento 4 (pH 5, 3,5 A, 20 min), o qual apresentou-se mais límpido após o tratamento. A DQO final do efluente tratado neste experimento foi de 83,9 mg O₂ L⁻¹ de. De acordo com Horton (2002), o valor ideal de DQO numa água sujeita a reuso é de 75 mg O₂ L⁻¹.

Em um efluente têxtil com maior DQO (500-520 mg O₂ L⁻¹) e menor SST (220-250 mg L⁻¹), Arslan-Alaton et al. (2007) obtiveram uma remoção máxima de DQO de 76% em um tratamento por EC com eletrodos de alumínio.

Em um estudo realizado por Tir e Mouslai-Mostefa (2008), em um tratamento por EC com eletrodos de alumínio e aço inox foi obtida uma remoção de 90% na DQO de um efluente de indústria metalúrgica com alto teor (80%) de óleo mineral.

Koby et al. (2007), aplicando a EC em diferentes modos de conexões dos eletrodos, no tratamento de um efluente têxtil com DQO inicial de 2031 (g m⁻³), obtiveram uma remoção máxima na DQO de 65% com eletrodos de Fe e 63 % com eletrodos de Al.

Segundo Casillas (2007), em alguns casos os eletrodos de alumínio apresentam alta eficiência de remoção de DQO a baixos valores de pH devido a dois fatores. Primeiro, como o íon alumínio tem somente um estado de oxidação ocorre a reação de um composto orgânico com o alumínio formando um componente quase que completamente insolúvel. Segundo, a solubilidade do hidróxido de alumínio [Al (OH)₃] é mínima a baixo pH, por volta de 4.

Tir e Mouslai-Mostefa (2008) concluíram que em pH maior que 9 os flocos de hidróxido de alumínio são menos reativos e a floculação é menos efetiva, devido a formação de flocos de pequenos tamanhos que causam a formação de um depósito no ânodo e conduzem a um aumento da resistência ôhmica. Esses autores também concluíram que um aumento na densidade de corrente implicou em um aumento da quantidade de coagulante (Al³⁺) produzida pela dissolução do alumínio do ânodo. A explicação destes é que a presença do coagulante na solução contribui para um aumento da eficiência de remoção do óleo por flotação. Este fenômeno pode ser atribuído a diferentes mecanismos: floculação das gotas de óleo, redução da repulsão eletrostática entre as bolhas de ar e gotas de óleo e um aumento da hidrofobicidade das gotas de óleo.

Casillas (2007) concluiu que a eficiência de remoção de DQO durante o processo de EC depende dos seguintes fatores: formação de flocos; reatividade dos componentes orgânicos; solubilidade dos componentes formados; pH final (especialmente para componentes ácidos, o pH final é um importante fator

para remoção de DQO); aumento do pH sobre a taxa de acidez inicial da água; e material do eletrodo.

5.4 SURFACTANTES

Com o tratamento por EC no experimento 4 (pH 5; 3,5 A; 20 min.), a redução da concentração de surfactante foi de 6,72 no efluente bruto para 2, 84 mg MBAS L⁻¹ no efluente tratado, o equivalente a 58% de remoção. A empresa especializada em sistemas de tratamento de água destinados ao reuso (AQUAFLOT) considera que uma consequência positiva do processo de reutilização é a redução substancial do consumo de xampus e sabões, que normalmente atinge mais de 50%. Isto se deve ao residual destes produtos que permanece na água tratada, exigindo uma adição menor para lavar outro veículo (AQUAFLOT, 2005 apud MORELI, 2005).

Num trabalho anterior (ABOULHASSAN et al, 2006) concluiu-se que a remoção dos surfactantes por EC ocorre devido aos cátions Al³⁺ que são liberados durante o processo de eletrólise e se ligam à micela, causando dois efeitos simultâneos:

- Suprimem a repulsão entre micelas floculando-as;
- Removem o efeito surfactante micelar da solução, na forma de um agregado, que liga os compostos orgânicos a flocos gelatinosos;

Koparal et al. (2006) observaram que a eficiência de remoção dos surfactantes diminui em valores de pH muito altos ou muito baixos. Concluíram que provavelmente seja devido a reações competitivas entre H⁺ ou OH⁻, que ocorrem próximo aos eletrodos.

5.5 SÓLIDO SUSPENSO TOTAL – SST

A remoção dos sólidos suspensos totais (Tabela 13) teve um comportamento similar em todos os tratamentos, com remoção de 98 -100% e SST no efluente tratado variando de 0,1 a 4,6 mg L⁻¹. A SABESP propõe que o valor ideal de SST é de 30 mg L⁻¹ para água destinada a reuso em lavagens de carros. Água de reuso com alto valor de SST ao ser utilizada para lavagem de carro exigiria uma água limpa no enxágüe, para a completa retirada de partículas aderidas a superfície do veículo.

Tabela 13 – Valores de SST e % de remoção nos 17 experimentos por EC.

Tratamentos	SST mg L ⁻¹	% remoção
1	3,4	99
2	1,8	99
3	1,3	100
4	1,2	100
5	2,9	99
6	2,1	99
7	2,3	99
8	1,4	99
9	1,7	99
10	1,3	100
11	1,6	99
12	2,5	99
13	4,6	98
14	0,1	100
15	2,2	99
16	1,0	100
17	2,1	99
ST	261,2	0

ST= amostra sem tratamento

SST é um dos parâmetros mais importantes para se avaliar a eficiência de um método de tratamento de água. Como em todos os tratamentos houve uma remoção de SST superior a 98% e valor máximo final de $4,6 \text{ mg L}^{-1}$, a EC pode ser utilizada para tratamento de água, para posterior reuso. Holt et al., (2005) concluíram que a EC apresenta excelente remoção de partículas sólidas, porque os cátions de alumínio são hidrolisados formando agregados capazes de remover poluentes da solução por sedimentação ou flotação.

5.6 TURBIDEZ

A remoção de turbidez nos experimentos por EC, como era esperado, foi similar a remoção de SST, apresentando-se na faixa de 90 a 99 % (Tabela 14).

Tabela 14 – Valores de turbidez e % de remoção da turbidez nos experimentos EC.

Tratamentos	Turbidez (NTU)	% Remoção de Turbidez
1	6,65	95
2	2,95	98
3	1,88	98
4	1,01	99
5	9,76	92
6	6,70	95
7	5,14	96
8	1,57	99
9	12,67	90
10	3,68	97
11	4,89	96
12	6,08	95
13	1,90	98
14	11,40	91
15	1,61	99
16	1,30	99
17	4,03	97
ST	124,00	-

ST= amostra sem tratamento

A turbidez do efluente após o tratamento nos experimentos realizados variou de 1,01 a 12,67 NTU. Hespanhol et al. (2006) propõe em seu livro “Manual de Conservação e Reuso de Água na Indústria”, que a água de reuso de lavagem de veículos deve apresentar uma turbidez menor que 5 NTU.

Crespilho et al. (2004) definiram a turbidez como a presença de materiais insolúveis no meio aquoso e a classificou de acordo com os tamanhos das partículas: diâmetros inferiores a 10^{-3} μm , são considerados como sólidos dissolvidos e não afetam a turbidez. As partículas que contribuem para a turbidez são aquelas com diâmetros variando entre 10^{-3} μm a 10^{-1} μm (colóides) e de 10^{-1} μm a 10^3 μm (sólidos suspensos). Grande parte dos microrganismos patogênicos desenvolve-se na presença dessas partículas e também por isso, a eliminação dessas partículas torna-se necessária.

Outro fator que interfere na remoção total da turbidez são os surfactantes (agentes geradores de espuma) que não foram totalmente eliminados durante o tratamento.

5.7 LODO

A quantidade de lodo formado (Tabela 15) está relacionada com a quantidade de material coagulante produzido, como também a remoção de sólidos suspensos totais e outros produtos presentes no efluente.

Tabela 15 – Quantidade de lodo formada durante o tratamento por EC.

Tratamentos	Lodo g L ⁻¹
1	0,5620
2	0,7611
3	0,8800
4	2,2368
5	0,5957
6	0,8107
7	0,8752
8	0,8991
9	0,9386
10	0,9160
11	0,9111
12	0,4906
13	0,8003
14	0,4603
15	0,8150
16	0,9333
17	0,8737

As quantidades de lodo formado variaram de 0,4603 a 2,2368 g L⁻¹ nos experimentos por EC. Observou-se que o tratamento 4 foi o que apresentou a maior geração de lodo, justamente o que apresentou a maior remoção de DQO e de SST. Assim, verificou-se a relação entre a remoção da DQO e SST e a geração de lodo, o que pode ser explicado pela maior quantidade de material coagulante formada durante a eletrólise.

A grande vantagem da eletrocoagulação em relação à coagulação química (adição de coagulantes) é a baixa quantidade de lodo gerada. Musquere et al. (1983) em um trabalho de comparação entre estes dois métodos verificaram que o lodo era produzido em menor quantidade por eletrocoagulação, na ordem de 2 a 3 vezes menos que na coagulação química. Devemos considerar que para este tipo de tratamento é necessária a adição de substâncias químicas.

Godwin-Saad (1994) descreve que muitos tratamentos por coagulação química envolvem a adição de polímeros e sais de ferro e alumínio. Tratamentos com polímeros podem levar à impactos ambientais, devido à toxicidade de algumas moléculas usadas, podendo, mesmo em baixas concentrações, desequilibrar o meio ambiente em relação aos organismos aquáticos do corpo receptor.

Estudos posteriores envolvendo técnicas de biorremediação serão realizados com o lodo formado durante o tratamento eletroquímico do efluente. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (2007) declarou que o lodo contendo alumínio proveniente de efluentes industriais deve ter como disposição final a incineração, a reciclagem ou o reprocessamento para separação do alumínio e posterior aplicação da biorremediação.

5.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Verificamos a partir dos efeitos estimados (Tabela 16) e do gráfico normal dos efeitos (Figura 19) que os pontos centrais se ajustam a uma reta próxima ao ponto zero do eixo das abscissas. Assim, podemos considerar esses

pontos como vindos de uma população normal de média igual a zero. Ou seja, representam efeitos sem nenhum significado físico.

O mesmo não se pode dizer dos outros valores, que estão identificados com os números dos efeitos que representam. Devemos interpretá-los então, como efeitos realmente significativos, e quanto mais afastados da região central mais significativos. Assim, os efeitos da corrente, tempo, pH e a interação entre tempo e corrente são significativos, valendo ressaltar que os efeitos mais significativos são corrente, seguida de tempo e a interação entre ambos, sendo pH o efeito menos importante.

Tabela 16 – Efeitos estimados da variação de remoção de DQO no tratamento por EC.

Fatores	Efeitos estimados
Interação (média)	45,251
(1) tempo (L)	13,106
tempo (Q)	-4,369
(2) corrente (L)	14,418
corrente (Q)	0,076
(3) pH (L)	-9,984
pH (Q)	-1,228
1L por 2L*	6,596
1L por 3L**	-5,096
2L por 3L***	-6,153

Em que * : tempo (L) X corrente (L); ** : tempo (L) X pH (L); *** : corrente (L) X pH (L).

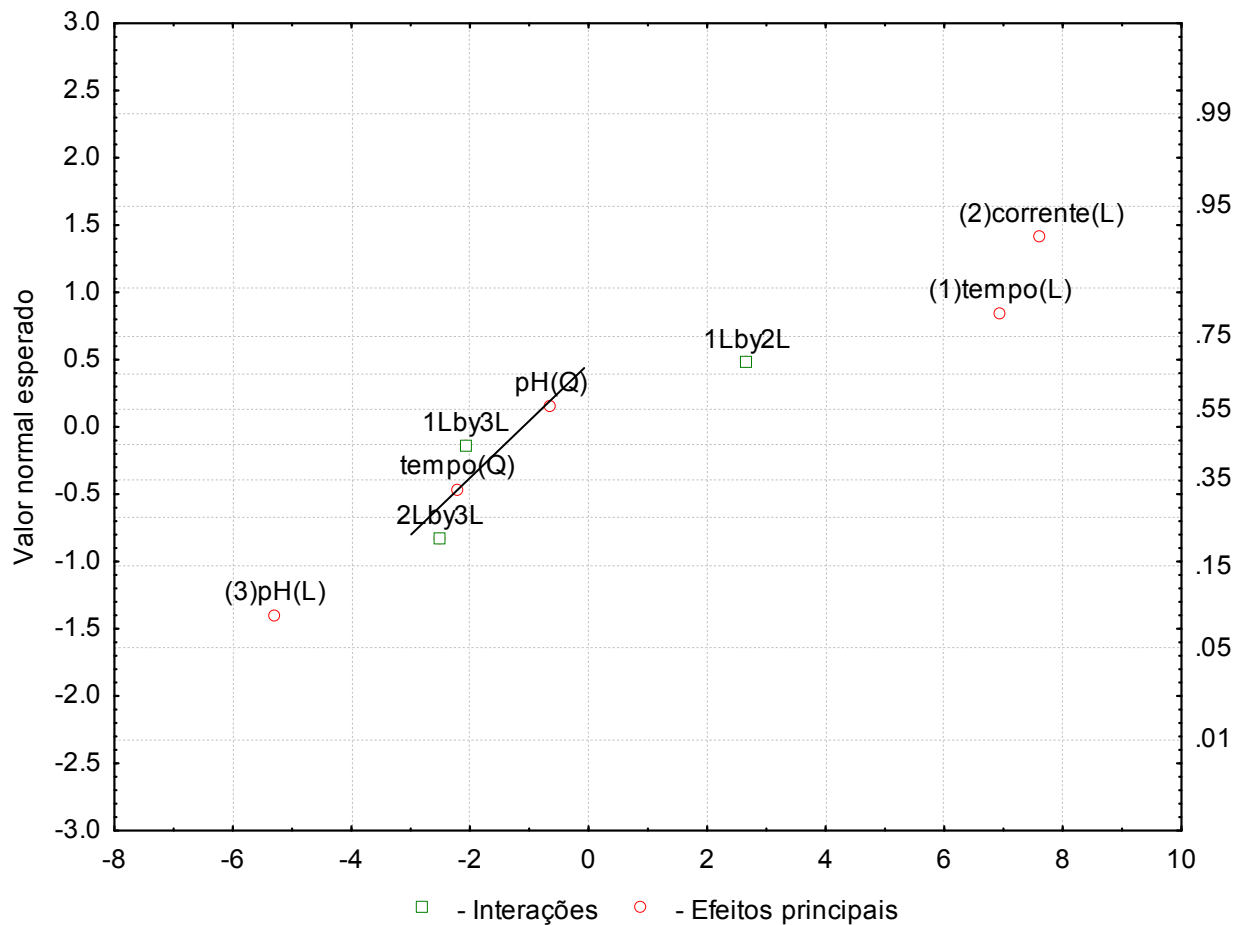


Figura 19 – Gráfico normal dos efeitos estimados da variação da DQO após o tratamento por EC.

Na Tabela 17 são apresentados os valores médios de DQO e % de remoção de DQO obtidos nos experimentos pelo tratamento por EF.

Tabela 17 – Médias de DQO do efluente e % de remoção da DQO nos experimentos por EF.

Tratamentos	DQO mgO ₂ L ⁻¹	% de Remoção
4	69,04	79
12	223,01	33
13	151,69	54
15	138,89	58
16	156,05	53
ST	331,26	-

ST=amostra sem tratamento

Observou-se que os experimentos 4 e o 15 apresentaram maiores % de remoção de DQO (79 e 58%, respectivamente), os quais foram submetidos a maior corrente elétrica durante o tratamento (3,5 e 4,18 A, respectivamente). A capacidade de remoção de surfactantes também foi medida (Tabela 18), seguindo o mesmo método anterior e a mesma curva de calibração para determinação. Para o cálculo da percentagem de remoção utilizou-se a média entre estes dois valores (duplicata).

Tabela 18 – Teor de surfactante no efluente e % de remoção no tratamento EF.

Tratamentos	mg MBAS L ⁻¹	% de Remoção
4	0,77	88
12	2,43	64
13	1,36	79
15	0,99	85
16	1,31	81
ST	6,72	-

ST= amostra sem tratamento

Os resultados de surfactante apresentaram comportamentos similares aos da DQO. Nos tratamentos 4 e 15, obteve-se as melhores remoções de surfactantes (88 e 85%, respectivamente), e o experimento 12 apresentou menor remoção (64%). Também foram analisados os sólidos suspensos totais, quantidade de lodo formado e turbidez (Tabela 19).

Tabela 19 – Teores de SST, Lodo e Turbidez do efluente, % de remoção de SST e turbidez nos experimentos por EF.

Tratamentos	SST (mg L ⁻¹)	% de Remoção (SST)	Lodo (g L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	% Remoção de Turbidez
4	0,75	100	4,49	0,49	100
12	10,65	95	4,52	1,10	99
13	1,80	99	3,33	0,34	100
15	17,65	93	2,90	0,33	100
16	0,65	100	4,10	0,33	100
ST	261	-	-	124	-

5.9 COMPARAÇÃO ENTRE ELETROCOAGULAÇÃO E ELETROFLOTAÇÃO

A comparação entre a EC e a EF mostrou que o modo de operação do processo eletrolítico influencia na remoção dos surfactantes. O tratamento por EF apresentou-se mais eficiente que a EC. Este fato pode ser explicado porque na EF o material flotado (espuma na superfície) foi descartado, evitando a sua redissolução no efluente já tratado. Com base nestes dois tratamentos os valores de DQO, surfactantes e SST foram comparados (Tabelas 20, 21 e 22).

Tabela 20 – Comparação entre os dois tratamentos: EC e EF, com base nos resultados de DQO, surfactante e SST.

	Eletrocoagulação			Eletroflotação		
	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Surfactante (mg MBAS L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Surfactantes (mg MBAS L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)
4	83,91	2,84	1,20	69,04	0,77	0,75
12	237,77	-	2,50	223,01	2,43	10,65
13	161,41	-	4,60	151,69	1,36	1,80
15	146,64	-	2,20	138,88	0,98	17,65
16	161,41	-	1,00	156,05	1,31	0,65
ST	331,26	6,72	261,20	331,26	6,72	261,20

Tabela 21 – Comparação entre os dois tratamentos (EC e EF) em termos de % de remoção de DQO, Surfactante e SST.

	Eletrocoagulação			Eletroflotação		
	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Surfactante (mg MBAS L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Surfactante (mg MBAS L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)
4	74	58	100	79	88	100
12	28	-	99	33	64	95
13	51	-	98	54	79	99
15	56	-	99	58	85	93
16	51	-	100	53	81	100

No tratamento por EF foi obtida maior remoção de DQO e os valores de DQO finais variaram de 69,84 a 223,01 mg O₂ L⁻¹, contra 83,91 a 237,77 mg O₂ L⁻¹ para a EC. A DQO removida variou de 28 a 74 % no tratamento por EC e de 33 a 79 % para a EF.

O experimento 4, no qual havia sido removido 58% do surfactante por EC, foi removido 88% por EF, evidenciando uma maior eficiência e comprovando a dissolução do surfactante flotado na EC após a agitação. Comparando os dados de surfactantes para o experimento 4, a EF proporcionou uma diminuição no teor de surfactantes quatro vezes maior, isto é, de 2,84 mg

MBAS L^{-1} na EC contra 0,77 mg MBAS L^{-1} na EF. Este fato demonstrou que a remoção de DQO apresenta certa correlação com a remoção dos surfactantes. Abulhassan et al (2006), num trabalho realizado para remoção de surfactante por eletrocoagulação, verificaram uma correlação positiva entre a remoção de a DQO e de surfactantes. Os surfactantes, sendo compostos de carbono influenciam na DQO, fazendo com que o valor aumente.

Comparando-se a EC e EF para o experimento 4 (maior eficiência), o aumento da remoção de DQO para a EF foi de 5% (79-74%) enquanto o aumento da remoção de surfactante foi de 30% (88-58%). A partir desta observação pode-se concluir que além dos surfactantes, outros produtos presentes (por ex. óleos e graxas) no efluente são de grande contribuição para a DQO.

Tabela 22 – Comparação entre os dois tratamentos de EC e EF, com base nos resultados de turbidez e lodo formado.

	Eletrocoagulação		Eletroflotação	
	Lodo ($g L^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Lodo ($g L^{-1}$)	Turbidez (NTU)
4	2,24	1,01	4,49	0,49
12	0,49	6,08	4,52	1,10
13	0,80	1,90	3,33	0,34
15	0,81	1,61	2,90	0,33
16	0,93	1,30	4,10	0,33
ST	-	124	-	124

A turbidez variou de 1,01 a 6,08 NTU para a EC e de 0,49 a 1,01 NTU para a EF, representando uma melhora significativa, proporcional a remoção da DQO e de surfactante. Observou-se que, quando os processos de EC ou EF na são suficientes na remoção de surfactante, os resultados de turbidez também são afetados.

A desvantagem da EF é a quantidade de lodo formado, significativamente maior, a qual variou de 2,90 $g L^{-1}$ a 4,52 $g L^{-1}$ para EF contra

(0,49 a 2,24 g L⁻¹) para a EC. Isto pode ser explicado pelas maiores quantidades de surfactantes, DQO e turbidez removidos do efluente.

Após a análise de todos estes resultados, concluiu-se que o experimento 4 foi o que apresentou os melhores resultados, tanto para EC quanto para EF. Assim, tal condição foi adotada para um teste em sistema de tratamento piloto, construído numa escala 8 vezes maior, utilizando um volume de 16 litros do efluente de lavagem de carro.

5.10 SISTEMA DE TRATAMENTO POR EF - ESCALA PILOTO

Após a análise de todos estes resultados, concluiu-se que o experimento 4 foi o que apresentou os melhores resultados, tanto para EC quanto para EF, sendo que os resultados dos experimentos por EF se sobressaíram. Assim, tal condição foi adotada para um teste em sistema de tratamento piloto.

Para o ensaio piloto, foi necessária outra coleta do efluente de lavagem de veículos. Este, caracterizou-se por 4045,5 mg O₂ L⁻¹ de DQO, 5,39 mg MBAS L⁻¹ de surfactantes, 60,27 mg L⁻¹ de alumínio, 663 NTU, 165 mg L⁻¹ de SST.

Uma amostra do efluente filtrado, chamada de pré-tratado, foi analisada para se verificar a eficiência do sistema comercial de filtragem. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores de DQO, surfactante, % de Remoção de DQO e de surfactante e alumínio residual no efluente tratado no sistema EF-piloto, durante 20 minutos e densidade de corrente aplicada de 35 A m⁻² para dois eletrodos e 17,5 A m⁻² para quatro.

Testes	DQO mg O ₂ L ⁻¹	% Remoção DQO	Surfactante mg MBAS L ⁻¹	% Remoção Surfactante	Alumínio* mg L ⁻¹
P 4 eletrodos	495,12	81	1,23	76	41,1
P 2 eletrodos	668,834	74	2,11	61	65,75
PT	4045,5	-	6,45	-	-
ST	2587,17	-	5,39	-	60,27

*Alumínio residual no efluente; PT= pré-tratado; ST= Sem tratamento

O sistema de tratamento que utilizou 4 eletrodos promoveu remoções de DQO e surfactante um pouco maiores do que as obtidas com os dois eletrodos. Com 4 eletrodos em paralelo a remoção foi 81% de DQO e 76% de surfactante e para o tratamento que utilizou 2 eletrodos em série as remoções foram 74 e 61%, respectivamente.

Tabela 24 – Turbidez, SST, quantidade de lodo e alumínio residual no lodo, resultantes do efluente tratado no sistema EF- piloto.

	Turbidez (NTU)	%Remoção Turbidez	SST mg L ⁻¹	%Remoção SST	LODO (g L ⁻¹)	Alumínio* mg Kg ⁻¹
P 2 eletrodos	2,79	98	5,7	98	3,20	3780,82
P 4 eletrodos	1,12	99	2,4	99	3,90	5589,04
ST	119	0	349	-	-	-
PT	663	-	165	-	-	-

*Alumínio residual no lodo; PT= pré-tratado; ST= Sem tratamento.

Estes dados demonstraram que aumentando a escala do tratamento e mantendo mesmo tempo, pH e condutividade específica, o resultado apresenta-se com boa remoção. Contudo, o ideal seria que a densidade de corrente aplicada no sistema piloto fosse equivalente a escala de laboratório. Na escala laboratorial este valor foi de 175 A m⁻², contra 35 A m⁻² na escala piloto (2 eletrodos) e 17,5 A m⁻² (4 eletrodos). Para a reprodução da densidade de corrente de 175 A m⁻², seria necessária aplicação de 17,5 A no eletrodo, cuja área de uma

das faces é de 500 cm². Porém a fonte elétrica utilizada não teve potência suficiente para atingir tal valor e a corrente máxima obtida foi de 10,7 A.

Os valores de surfactante no efluente tratado foram de 1,23 mg MBAS L⁻¹ para quatro eletrodos e 2,114 mg MBAS L⁻¹ para dois eletrodos, comprovando a maior eficiência de recuperação para aquele com quatro eletrodos. Valores de turbidez e SST obtidas também foram melhores para o tratamento com quatro eletrodos 1,12 NTU e 2,2 mg L⁻¹ contra 2,80 NTU e 5,65 mg L⁻¹, respectivamente.

A concentração de alumínio total no efluente antes do tratamento era de 60,27 mg L⁻¹ e após o tratamento, este valor passou para 65,75 mg L⁻¹ de alumínio no sistema com 2 eletrodos e 41,1 mg L⁻¹ para o sistema com quatro eletrodos. Estes valores indicam que remoção de alumínio neste segundo sistema foi mais eficiente, pois a taxa de alumínio total reduziu em relação ao efluente bruto, enquanto que o primeiro sistema promoveu um aumento na concentração de alumínio.

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, não existe um limite tolerável de descarte para o alumínio nesse caso. Porém, em outros casos, os limites estabelecidos podem ser 0,1 ou 1,5 mg L⁻¹, dependendo da classe do leito receptor (Ministério do Meio Ambiente, 2003). Porém, a proposta final para este efluente não é o descarte e sim a reutilização para a lavagem de veículos, o que não apresenta risco de toxicidade.

Os valores de alumínio detectados no lodo final foram 12,10 mg em 3,20 gramas de lodo resultante do sistema composto por dois eletrodos, o equivalente a 0,38% da composição, contra 21,80 mg em 3,90 gramas de lodo resultante do sistema composto por quatro eletrodos, o equivalente a 0,56% da composição.

No tratamento de EF no sistema piloto foi observada uma rápida flotação das partículas sólidas e espuma para a superfície do efluente, ocorrendo uma completa separação logo após os 20 minutos de aplicação de um densidade de corrente de 17,5 A m⁻² (Figura 20).

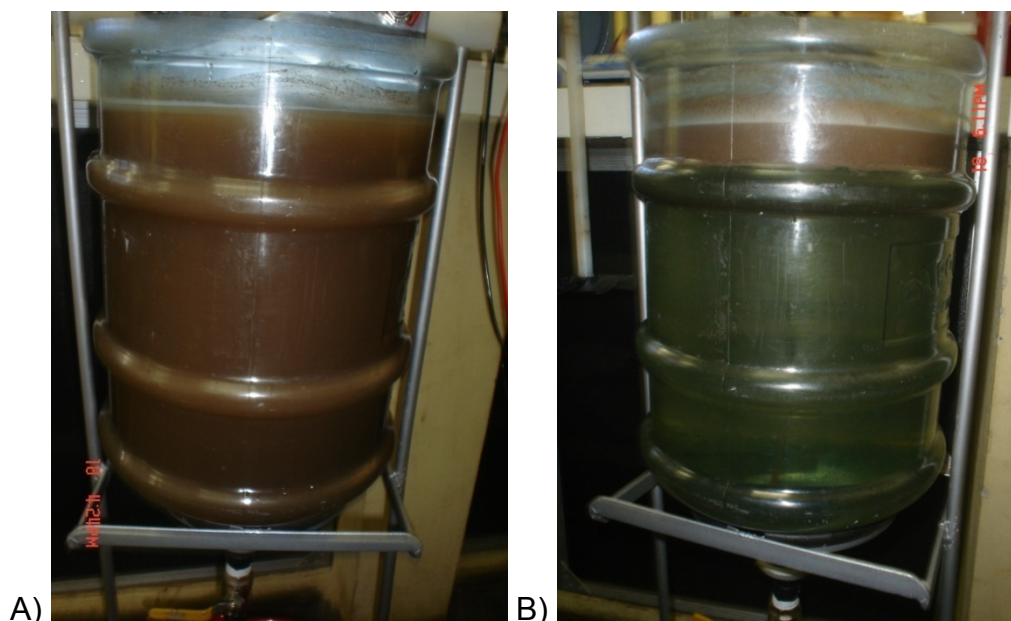


Figura 20 – Efluente de lavagem de carro: A) antes do tratamento EF; B) depois do tratamento EF utilizando quatro eletrodos.

De acordo com Kobya et al. (2006), o consumo de energia em um reator batelada é expresso como:

$$C_{\text{energia}} = \frac{U * i * t}{V} \quad (4)$$

Sendo:

C energia = consumo de energia, em $W.h\ m^{-3}$.

U = tensão elétrica aplicada no sistema, em V.

i = corrente elétrica aplicada, em A.

t = tempo de aplicação da corrente, em h.

V = volume de efluente tratado, em m^3 .

O consumo de energia e o desgaste do eletrodo aumentam com o acréscimo da densidade de corrente. O consumo operacional para o funcionamento do sistema EF-piloto foi $1,6\ Kw.h.m^{-3}$ para o tratamento com dois eletrodos e $0,6\ Kw.h.m^{-3}$ para quatro eletrodos. Os quatro eletrodos utilizados em paralelo tiveram um menor consumo, devido a menor densidade de corrente aplicada, $17,5\ A\ m^{-2}$.

Ferreira (2006) observou que a densidade de corrente afeta o diâmetro das bolhas, o qual aumenta à medida que uma maior densidade de corrente é aplicada no sistema, prejudicando a eficiência do tratamento. Também espera-se que ao trabalhar com valores maiores de densidade de corrente um desgaste mais rápido do eletrodo e um maior consumo de energia, acarretando em um maior custo de operação.

Koby et al. (2006) verificou que um aumento de 25 para 300 A m⁻² na densidade de corrente eleva o consumo de energia de 1,5 para 41 kWh m⁻³ e o desgaste do eletrodo de 0,2 para 1,6 kg Al m⁻³.

6 CONCLUSÕES

A fiscalização dos efluentes e aplicação das leis ambientais exige urgência. Como a lavagem de veículos é uma grande fonte consumidora de água potável, torna-se importantíssimo o estudo de formas de racionalizar sua utilização, colaborando-se assim com a preservação de nossos mananciais.

Tratamentos de efluentes envolvendo EF e EC apresentam várias vantagens: além da eficiência no tratamento, o baixo custo e facilidade de operação, no qual não há necessidade de aditivos químicos e a geração de resíduos é minimizada.

A eletroflotação se destacou em relação à eletrocoagulação, porque evita redissolução dos surfactante no efluente já tratado. Na melhor condição, a EF removeu 79% de DQO e 88% de surfactantes e mais de 98% da turbidez e dos SST.

A eficiência da remoção dos contaminantes é dependente do pH inicial, da densidade da corrente aplicada, do tempo de eletrólise e da concentração dos poluentes. Os melhores resultados de eficiência de remoção de poluentes usando eletrodos de alumínio ocorreram nas seguintes condições: intensidade de corrente de 3,5 A, tempo de 20 minutos, e pH inicial 5.

No sistema EF-piloto verificou-se que com a utilização de quatro eletrodos a remoção dos contaminantes foi maior que no sistema composto por dois eletrodos, devido provavelmente ao maior desprendimento de gases O_2 e H_2 . O consumo de energia no sistema com quatro eletrodos foi menor, devido a menor densidade de corrente aplicada.

Com apenas 20 minutos e densidade de corrente aplicada de 17,5 $A\ m^{-2}$ representando 0,6 $Kw.h.m^{-3}$ de energia elétrica consumida, num reator de 4 eletrodos, foi possível tratar 20 L de efluente caracterizado por 4045,5 $mg\ O_2\ L^{-1}$ de DQO, 5,39 $mg\ MBAS\ L^{-1}$ e 165 $mg\ L^{-1}$ de SST obtendo uma composição final de 495,12 $mg\ O_2\ L^{-1}$, 1,23 $mg\ MBAS\ L^{-1}$ de surfactante e 2,4 $mg\ L^{-1}$ de SST.

O uso excessivo de detergentes e agentes desengraxantes, além de poluírem, retiram dos automóveis óleos, graxas e também metais durante o processo de lavagem. A remoção de surfactantes não sendo completa, com 58%

por EC e 88% por EF é uma forma de minimizar a adição de detergentes durante a lavagem do próximo veículo após o tratamento da água.

Altas densidades de corrente podem prejudicar o tratamento, pois ocorre um desgaste mais rápido do eletrodo e um maior consumo de energia, acarretando um maior custo de operação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Fazer a automatização do sistema piloto;
- 2) Pesquisar um destino final para o lodo formado ou sistemas de tratamento para este;
- 3) Estudar e comparar diferentes materiais de eletrodos: ferro, aço, alumínio;
- 4) Fazer uso de inversão de polaridade dos eletrodos para reduzir o tempo de passivação destes;

REFERÊNCIAS

ABOULHASSAN, M. A. et al. Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, v. 3, n. 4, p. 327-332, 2006.

ADHOUM, N.; MONSER, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive Mill wastewater by electrocoagulation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, n. 10, p. 1281-1287, 2004.

AMIGO, N. A. **Propriedades das normas de lançamento de esgoto**. 1998. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública Saneamento Ambiental) - Fundação Oswaldo Cruz, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standart methods for the examination of Water an Wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1998.

ANDERSON, J. M. Current water recycling initiatives in Australia: scenarios for the 21 st century. **Water Sci. Technol.**, v. 33, p. 37- 43, 1996.

AVSAR, Y.; KURT, U.; GONULLU, T. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 340-345, 2007.

AZEVEDO, J. M. N. **Técnicas de abastecimento e tratamento de água**. São Paulo: CETESB, 1976. v. 2.

BAKLAN, V. Y.; KOLESNIKOVA, I. P. Influence of electrode material on the electrocoagulation. **J. Aerosol Sci**, v. 27, Supl. 1, p. S209 – S210, 1996.

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Ed. da Unicamp, 1995.

BREIA, G. C. **Aplicação dos processos de coagulação/floculação e adsorção em carvão ativo no tratamento primário dos efluentes de indústrias de defensivos agrícolas**. 2006. 175 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. G. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1979.

CAÑIZARES, P. et al. Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. **Ind. Eng. Chem.**, v. 44, p. 4178-4185, 2005.

CAÑIZARES, P. et al. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 44-51, 2008.

CAÑIZARES, P. et al. Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions. **Separation and Purification Technology**, v. 60, p. 147–154, 2008.

CASILLAS, H. A. M. et al. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p. 204-211, 2007.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Tecnologia dos Processos Bioquímicos, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/gesta_reuso.asp>. Acesso em: 24 nov. 2008.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Quim. Nova**, v. 27, n. 3, 387-392, 2004.

CUBAS, A. L. Y. **Floculação em meio granular expandido**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 116-122, 2006.

DEION - INDUSTRIA E COMÉRCIO DE DETERGENTES LTDA. Disponível em: <www.deiondetergentes.com.br>. Acesso em: 13 dez. 2008.

DROUICHE, N. et al. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater. **Desalination**, v. 214, p. 31–37, 2007.

ESCOBAR, C.; SALAZAR, C. S.; TORAL, M. I. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 81, p. 384-391, 2006.

FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://eta.fepam.rs.gov.br:81/doclics/97117.pdf>> Acesso em: 26 nov. 2008.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

FOCO, M. L. R.; TERÁN, F. J. C. Avaliação do efeito da condutividade na eletrocoagulação-flotação aplicada ao tratamento físico-químico de águas residuárias. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 28, n. 2, p. 99-106, jul./dez. 2007.

FORNARI, M. M. T. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume**. 2008. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 4, n. 23, p. 504-511, 2000.

GODWIN-SAAD, E.; HALL, S.; HUGHES, D.. **Abstract**. In: ANNUAL CONFERENCE & EXPOSITION OF SURFACE WATER QUALITY & ECOLOGY, 67., 1994, Illinois, USA.

GURSES, A.; YALÇIN, M.; DOGAR, C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. **Waste Management**, v. 42, p. 491–499, 2002.

HEMKEMEIER, MARCELO. **Estudo do tratamento eletrolítico aplicado a efluente líquido de abatedouro avícola**. 2001. 249 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

HESPANHOL, I. Potencial de reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. **Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13, n. esp. p. 411-437, 2003.

HOLT, P.K. et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemicals Engineering Aspects**, n. 211, p. 233-248, 2002.

HORTON, B. Metropolitan North Georgia water planning district watershed management plan—development of data quality objectives, CH2MHill. **Technical memorandum**, n. 1, 2002.

ILHAN, F. et al. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 381-389, 2008.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita: a influencia da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A. S. The influence of degreasing agents used at car washes on the performance of ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 100, p. 115-123, 1995.

JORNAL ILUSTRADO UMUARAMA. Disponível em: <www.ilustrado.com.br>. Acesso em: 4 dez. 2008.

KOBYA, M.; DELIPINAR, S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.154, p. 1133-1140, 2007.

KOBYA, M. et al. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, n. 190, p. 201-211, 2006.

KOPARAL, A. S.; ÖNDER, E.; ÖGÜTVEREN, Ü. B. Removal of linear alkylbenzene sulfonate from a model solution by continuous electrochemical oxidation. **Desalination**, v. 197, p. 262–272, 2006.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 481p.

MACHADO, E. L. et al. Tratamento de efluentes com óleos e graxas, fenóis e surfactantes através de POA's ferro-catalisados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-278.pdf>>. Acesso em: 4 dez. 2008.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC) — science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29-41, 2001.

MOLLAH, M.Y.A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **J. Hazard. Mater.**, v.114, p.199-210, out. 2004.

MORELLI, E. B. **Reúso de água na lavagem de veículos**. 2005. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PAXÉUS, N. Vehicle washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater. **Wat. Sci. Tech.**, v. 33, p. 1-8, 1996.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno Sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Quim. Nova**, v. 29, No. 5, 1038-1046, 2006.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quim. Nova**, v. 28, n.1, 130-136, 2005.

PICARD, T. et al. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, **Journal Environmental Monitoring**, v. 2, p. 77-80, 2002.

Queensland Government, Environmental Protection Agency, Queensland Parks and Wildlife Service, Determinations for the management of regulated wastes, Operational policy: Waste management, Version 3, 051006, 2007.

SABESP – Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo & CH2MHill. **Relatório estabelecimento de diretrizes técnicas, econômicas e institucionais e de programa de ação para implementação de sistema de água de reúso na RMSP**. São Paulo, 2002.

SILVA, A. L. C. **Processo eletrolítico: uma alternativa para o tratamento de águas residuárias**. 2002. 60 f. Monografia (Especialização em Química Ambiental) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, A. K. P.; FLORES, L. C.; GALDEANO, M. M. **Reuso de água e suas implicações jurídicas**. 1. ed. São Paulo: Navegar Editora, 2003.

SILVA, A. C. L.; WILL, I. B. S.; BARBOSA FILHO, O. Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000. **Anais...** [S.l.]: ABES, 2000. Disponível em: <http://www.ciplima.org.pe/sanitaria/xxvii_con/tema01/i-014.pdf>. Acesso em: 4 dez. 2008.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. [S.l.]: Embrapa, 1999.

SORME, L.; LAGERKVIST, R. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. **The Science the Total Environment**, v. 298, p. 131-145, 2002.

TEIXEIRA, P. C. **Emprego da filtração por ar dissolvido no tratamento de efluente de lavagem de veículos visando a reciclagem de água**. 2003. 199 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

TIR, M.; MOSTEFA, N. M. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. **Journal of Hazard Materials**, v. 158, n. 1, p. 107-116, 2008.

TOZE, S. Reuse of effluent water: benefits and risks. **Agricultural Water Management**, v. 80, p. 147-159, 2006.

US EPA - UNITED STATE ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. **Development document for effluent limitations guidelines and standards for the auto and other laundries point source category**. Washington: Office of Water and Waste Management, 1980.

US EPA - UNITED STATE ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. **The class V underground injection control study**. Washington: Office of Water, 1999. v. 4.

ZACCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO P. R. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Energia Agrícola**, Botucatu, v. 20, n. 4, p. 69-82, 2005.

YETILMEZSOY, K. et al. Decolorization and COD Reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, 120-132, 2007.

YİRDEMEZ, S. A.; YILDIZ, Y. S.; TOSUNOGLU, V. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 394–401, 2006.

YİRDEMEZ, S. A.; DEMIRCIOGLU, N.; YILDIZ, Y. S. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v.137, p. 1231-1235, 2006.

YOUSUF, M. et al. Electrocoagulation (EC) - science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.