

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
LAVAGEM DE VEÍCULOS PARA RECICLAGEM DE ÁGUA**

Ramiro Gonçalves Etchepare

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

**Porto Alegre, RS.
2012**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
LAVAGEM DE VEÍCULOS PARA RECICLAGEM DE ÁGUA**

Ramiro Gonçalves Etchepare

Engenheiro Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral/Ambiental

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ivo Andre Homrich Schneider

Prof. Dr. Elvis Carissimi

Prof. Dra. Cristiane Oliveira Rodrigues

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao professor Jorge Rubio, pela orientação, amizade e paciência, e pelo grande crescimento técnico, profissional e pessoal que me proporcionou;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao LTM, ao PPGE3M e ao DEMIN pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos, e ao CNPq pelo apoio financeiro;

As empresas Hidrocicle e Ecoagua, pela parceria de sucesso realizada, pelo apoio técnico, disponibilidade e infraestrutura oferecida aos estudos aplicados desta pesquisa;

A América Latina Logística e ao Sr. Carlos, pela parceria e assistência sempre cordial no projeto realizado;

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral Ambiental (LTM), pelo excelente ambiente de trabalho proporcionado, em especial ao Rafael Zaneti, pela grande parceria profissional e amizade, e aos alunos de iniciação científica que participaram diretamente dos trabalhos realizados, Renato Gustavo de Oliveira, Marcelo Bauerman e Nei Bongiorno.

Aos demais colegas e amigos que conviveram profissionalmente e pessoalmente comigo ao longo deste tempo: Renato Dantas, André Azevedo, Meise Paiva, Silvio Taffarel, Alberto Pompeo, Solange Amaral, Alexandre Englert, Cristiane Oliveira, Rafael Rodrigues, Juarez Amaral, Cassiano Rossi, Viviana Nedel e Angéli Colling.

Os agradecimentos especiais são para minha família: minha mãe e irmã (Helô e Vitória), as mulheres da minha vida; ao meu pai, João Thomaz, minha dinda Valesca e minhas avós Vera e Miriam (*in memoriam*) e avôs Celestino (*in memoriam*) e Luiz Felipe (*in memoriam*).

As outras pessoas que fazem parte direta da minha vida pessoal, amigos e familiares.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Processos de lavagem de veículos.....	5
2.1.1 Lava rápidos	5
2.1.2 Plataformas logísticas	6
2.2 Características e parâmetros de qualidade dos efluentes de lavagem de veículos.....	7
2.3 Tratamento de efluentes e reúso de água na lavagem de veículos	10
2.3.1 Água de reúso para lavagem de veículos	13
2.4 Avaliação de risco microbiológico no reúso de água.....	16
2.5 Princípios do tratamento físico-químico de efluentes	19
2.5.1 Agregação de sistemas coloidais por coagulação-floculação	21
2.6 Floculação-flotação por ar dissolvido (FAD) no tratamento de efluentes	25
2.6.1 Mecanismos de geração de microbolhas de ar	28
2.6.2 FAD com formação de flocos aerados.....	32
2.7 Floculação-flotação em coluna para o tratamento de efluentes de lavagem de veículos.....	34
2.8 Tratamento terciário de efluentes	39

2.8.1	Fundamentos da desinfecção de efluentes via cloração	40
2.8.2	Fundamentos de adsorção no tratamento de efluentes	43
2.8.3	Fundamentos da filtração em areia.....	45
3	EXPERIMENTAL	49
3.1	Materiais e reagentes	50
3.2	Métodos... ..	53
3.2.1	Estudos de tratamento e reciclagem de água em um lava rápido comercial (LRC).....	54
3.2.2	Estudo de tratamento de efluentes de um posto de manutenção de locomotivas (PML).....	60
3.2.3	Avaliação de risco microbiológico	67
3.2.4	Estudos de tratamento terciário de efluentes em nível de bancada	68
3.2.5	Balanco de massa com SDT e íons cloreto	70
3.2.6	Pré-avaliação econômica operacional.....	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Tratamento e reciclagem de água no lava rápido comercial (LRC).....	73
4.1.1	Caracterização de efluente	73
4.1.2	Processo FFC: características do efluente e da água de reúso	75
4.1.3	Auditorias de consumo de água	82
4.2	Tratamento de efluentes de um posto de lavagem de locomotivas (PML) visando o reúso de água	85
4.2.1	Caracterização do efluente gerado no PML.....	85
4.2.2	Coagulação-floculação em bancada	86
4.2.3	Tratamento de efluentes do PML em nível piloto.....	89
4.3	Risco microbiológico	98

4.4 Tratamento terciário de efluentes em nível de bancada	100
4.4.1 Desinfecção com hipoclorito de sódio.....	100
4.4.2 Adsorção com carvão ativado	103
4.5 Balanço de massa de SDT e íons cloreto: simulação em bancada.....	105
4.6 Análise de custo-benefício operacional.....	108
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
6 CONCLUSÕES	114
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	118
8 REFERÊNCIAS.....	119
ANEXO	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estimativa de consumo de água na lavagem de veículos no Brasil e a equivalência em habitantes ($\sim 212 \text{ L.hab.dia}^{-1}$).....	2
Figura 2. Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica (Fonte: Oliveira (2011)).....	21
Figura 3. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução. (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos. Fonte: Oliveira (2011).....	23
Figura 4. Esquema de um constritor de fluxo tipo “venturi”. Fonte: Rubio, et al. (2002)...	27
Figura 5. Representação esquemática dos mecanismos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na FAD. Fonte: Oliveira (2010).	31
Figura 6. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado por um polímero não-iônico. Fonte: Oliveira (2010).	33
Figura 7. Sistema de floculação-flotação em coluna, com unidades de filtração e oxidação com hipoclorito de sódio (FFC-AC): 1 - Bomba centrífuga multifase (unidade de geração de bolhas); 2 e 3 - Bomba de diafragma (dosagem de polímero e de regulador de pH); 4 - Reator Gerador de Flocos (RGF [®]); 5 - Coluna de flotação; 6 - Controle de nível da coluna de flotação; 7 - Reservatório intermediário; 8 - Filtro de areia; 9 - Bomba de diafragma (dosagem de hipoclorito de sódio); 10 - Leito de secagem de lodo.	35
Figura 8. Esquema do Reator Gerador de Flocos (RGF [®]) com detalhe para a formação de flocos aerados. Fonte: Carissimi (2007) e Oliveira e Rubio (2010).	36
Figura 9. Equipamento comercial de floculação-flotação em coluna, filtração em areia e cloração com hipoclorito de sódio (“Renova”).	38
Figura 10. Curva de inativação de micro-organismos com aumento na dose de cloro. Fonte: Winward (2007).....	42
Figura 11. Esquema da metodologia de estudos em bancada e em nível piloto.	49

Figura 12. Lavagem de carros à jato manual no LRC.	55
Figura 13. Fluxograma e unidades componentes do sistema de tratamento e reciclagem de água no LRC e suas capacidades de armazenagem (volume útil). Capacidade de armazenamento total do sistema – 10m ³	57
Figura 14. Equipamento FFC-A instalado no LRC: 1 - Bomba centrífuga multifase; 2 - RGF [®] ; 3 - Coluna de flotação; 4 - Painel elétrico; 5 - Bomba peristáltica (dosagem de PBT); 6 - Bomba peristáltica (dosagem de hipoclorito de sódio); 7 - Reservatório intermediário; 8 - Rotâmetro; 9 – Manômetro.....	58
Figura 15. Processo FFC-A. Vista superior do topo da coluna de flotação.	58
Figura 16. Processo FFC-A. Vista superior do leito de secagem de lodo.....	59
Figura 17. Hidrômetros instalados no LRC: a) água de <i>makeup</i> (abastecimento público) e b) água de reúso (Processos FFC-A ou FFC-AC).	59
Figura 18. Área de manutenção de locomotivas do PML.	61
Figura 19. Área de lavagem de locomotivas do PML: lavagem à jato manual.....	61
Figura 20. Estação de tratamento de efluentes em nível piloto instalada no PML (tanque agitado e processo FFC-A): 1- Coluna de flotação; 2 - Quadro elétrico; 3 a 5 - Bombas peristálticas; 6 - Bomba centrífuga multifase; 7 - RGF [®] ; 8 - Rotâmetro; 9 - Tanque agitado; 10 - Reservatório intermediário; 11 - Filtro de areia; 12 - Bomba do filtro de areia.....	62
Figura 21. Tanque agitado, para equalização e coagulação do efluente.	63
Figura 22. Processo FFC-A. Topo da coluna de flotação com o material flotado (lodo)....	63
Figura 23. Processo FFC-A. Reservatório intermediário: água tratada.	63
Figura 24. Fluxograma e unidades componentes do sistema de tratamento de efluente do PML (escala piloto).....	66
Figura 25. Processo FFC-A. Aumento de concentração da DBO do efluente do LRC em função dos ciclos de água na Campanha 1.	81
Figura 26. Processo FFC-A. Aumento da condutividade do efluente do LRC em função dos ciclos de água na Campanha 1.....	81

Figura 27. Efeito da alcalinidade sobre a turbidez residual de uma suspensão de caulim. PBT: 1000 mg.L ⁻¹ ; pH 8-8,4; caulim (0,9 µm): 0,3 g.L ⁻¹ ; turbidez inicial: 455 NTU.	88
Figura 28. Valores de SST e eficiências de tratamento do efluente do PML via FFC (alíquotas 1, 2 e 3) e FFC-A (alíquota 4). Erro experimental: ± ½ desvio padrão; volume de efluente tratado por ensaio: 1,3 m ³ ; taxa de aplicação: 8 m.h ⁻¹ (vazão de alimentação: 1 m ³ .h ⁻¹); PAC: 800 mg.L ⁻¹ ; pH de coagulação: 8 - 8,5; poliacrilamida aniônica: 5 mg.L ⁻¹ ..	90
Figura 29. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de SST no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de remoção.....	92
Figura 30. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de turbidez no efluente bruto e tratado (residual) do PML e eficiências de tratamento (redução).....	93
Figura 31. Processo FFC-A. Amostras de efluente bruto e tratado do PML.	93
Figura 32. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de DQO no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de tratamento (redução).	94
Figura 33. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de DBO no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de tratamento (redução).	94
Figura 34. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de fósforo no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de remoção.....	95
Figura 35. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências remoção.	96
Figura 36. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de óleos e graxas no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de tratamento (redução).....	97
Figura 37. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de sulfeto no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de remoção.....	98

Figura 38. Cloração ao breakpoint (hipoclorito de sódio em nível de bancada), de acordo com a abscissa, do efluente tratado pelo processo FFC-A (LRC). Tempo de reação: 30 min; pH 7,6; turbidez: 9 NTU; SST: 10 mg.L ⁻¹	100
Figura 39. Curva de inativação de <i>E. coli</i> em função do tempo, com diferentes dosagens de cloro e tempos reação. Concentração inicial de <i>E. coli</i> : 2600 NMP.100mL ⁻¹ ; pH 7,6; turbidez: 8 NTU; SST: 10 mg.L ⁻¹	101
Figura 40. Cloração ao breakpoint (hipoclorito de sódio, em nível de bancada), de acordo com a abscissa, do efluente tratado no PML (valores médios ± ½ desvio padrão). Tempo de reação: 30 min; pH 7,6; DBO: 143 mg.L ⁻¹ ; DQO: 238 mg.L ⁻¹ ; Turbidez: 9 NTU.....	102
Figura 41. Eficiências de remoção/redução de COT e surfactantes (resultados médios ±½ desvio padrão) por adsorção em carvão ativado de amostras do efluente tratado no PML. Volume da amostra por ensaio: 100 mL; pH 7,2; tempo de reação: 30 minutos.	104
Figura 42. Curvas da concentração de SDT da água de reúso, com resultados obtidos no estudo no LRC em nível piloto e bancada. Dosagem de Tanfloc: 80-350 mg.L ⁻¹ (estudo piloto) e 150 mg.L ⁻¹ (estudo de bancada); dosagem inicial de hipoclorito de sódio em ambas as curvas: 0,5 mgCl ₂ .L ⁻¹	106
Figura 43. Concentrações de SDT e Cl ⁻ na água de reúso, estimadas por balanço de massa do LRC, em função de ciclos de água para o uso de diferentes reagentes e percentuais de reciclo. Reagentes: P – PAC+poliacrilamida; T – PBT. Percentuais de reciclo: 70 e 80 %. Dosagem inicial fixa de hipoclorito de sódio: 15 mgCl ₂ .L ⁻¹	107
Figura 44. Amortização (<i>payback</i> aproximado) do equipamento FFC-AC em função do número de lavagens diárias para 6 municípios brasileiros.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Consumo médio de água em função do método de lavagem de veículos nos Estados Unidos.....	6
Tabela 2. Características de efluentes de lavagem de veículos (Adaptado de Magalhães, 2005).....	7
Tabela 3. Resumo das principais técnicas e tecnologias reportadas na literatura para o tratamento e reúso de efluentes de lavagem de veículos.....	12
Tabela 4. Exemplos de empresas que utilizam o processo FFC, tipos de veículos e capacidade de tratamento.....	37
Tabela 5. Reagentes utilizados nos estudos em laboratório e piloto (LRC e PML).....	50
Tabela 6. Processo FFC: parâmetros operacionais e características construtivas.....	51
Tabela 7. Especificação de equipamentos e materiais utilizados no LRC.....	52
Tabela 8. Especificação de equipamentos e materiais utilizados no PML.....	53
Tabela 9. Métodos de análise de parâmetros químicos, físico-químicos e microbiológicos dos efluentes bruto e tratado (ou água de reúso).....	54
Tabela 10. Caracterização química, físico-química e microbiológica do efluente do LRC (6 amostragens).....	73
Tabela 11. Processo FFC-A. Características químicas, físico-químicas e microbiológicas do efluente e da água de reúso do LRC durante a Campanha 1 (N = número de amostragens).....	76
Tabela 12. Processo FFC-AC. Características químicas, físico-químicas e microbiológicas do efluente e da água de reúso do LRC durante a Campanha 2 (N = número de amostragens).....	77
Tabela 13. Auditoria do consumo de água no LRC nas Campanhas 1 e 2 em função do tempo (semanas).....	84
Tabela 14. Caracterização química, físico-química e microbiológica do efluente do PML.....	86

Tabela 15. Resultados médios dos ensaios de coagulação-floculação em bancada com o efluente do PML.....	87
Tabela 16. Processo FFC-A. Eficiências de tratamento e características químicas, físico-químicas e microbiológicas do efluente bruto e tratado no PML em comparação com o padrão de emissão local (5 ensaios).....	91
Tabela 17. Risco microbiológico do efluente e da água de reúso do LRC.	99
Tabela 18. Polimento em bancada (adsorção em carvão ativado) do efluente tratado no PML. Concentrações de DQO, DBO e surfactantes em comparação com o padrão de emissão local	105
Tabela 19. Preço da água em função da demanda diária e os respectivos consumos estimados em 6 municípios brasileiros	109
Tabela 20. Custos aproximados de operação do processo FFC-AC.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

API – *American Petroleum Institute*

AQRM – Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico

Cl⁻ – Íon cloreto

CNTP – Condições naturais de temperatura e pressão

COT – Carbono orgânico total

D₃₂ – Diâmetro médio de Sauter

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

ε – Energia dissipada

EPA – *Environmental Protection Agency*

FAD – Flotação por ar dissolvido

FFC – Floculação-flotação em coluna

FFC-A – Floculação-flotação em coluna e filtração em areia

FFC-AC – Floculação-flotação em coluna, filtração em areia e cloração

G – Gradiente de velocidades

K – Constante de Henry

LRC – Lava rápido comercial

LTM – Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental

MBAS – *Methylene blue active substances*

N.M.P. – Número mais provável

P – Pressão nominal

P₁ – Probabilidade de infecção

P_t – Probabilidade de uma ou mais infecções durante um período de tempo

P_d – Probabilidade diária de infecção

P_{sat} – Pressão de saturação

PAC – Cloreto de polialumínio

PBT – Polímero base tanino

PML – Posto de manutenção de locomotivas

RGF – Reator Gerador de Flocos

SAO – Dispositivo de separação água-óleo

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SST – Sólidos suspensos totais

ST – Sólidos totais

T_r – Tempo de residência

RESUMO

Foram estudados processos integrados para o tratamento e reciclagem de água de um lava rápido comercial (LRC) e de efluentes de um posto de manutenção de locomotivas (PML), em nível de bancada e piloto. Os processos envolvidos foram a floculação-flotação em coluna, seguida de filtração em areia (FFC-A) e polimento com hipoclorito de sódio e adsorção em carvão ativado. A caracterização dos efluentes do LRC, com amostras coletadas afluentes de um separador (caixa) água-óleo – SAO, analisou concentrações médias de surfactantes de 20 mg.L^{-1} (dez vezes superiores ao limite de emissão local – 2 mg.L^{-1}), baixas tensões superficiais (33 mN.m^{-1}), cargas orgânicas moderadas (DQO = 239 mg.L^{-1} e DBO = 104 mg.L^{-1}) e concentrações de coliformes totais de $2,4\text{E}+06 \text{ N.M.P.100mL}^{-1}$ e de *E. coli* de $5,2\text{E}+02 \text{ N.M.P.100mL}^{-1}$. O estudo de reciclagem de água no LRC foi dividido em duas campanhas. Na Campanha 1, com o processo FFC-A, a água de reúso apresentou uma alta clarificação (turbidez = 8 NTU). Entretanto, os resultados mostraram uma tendência de aumento tanto da concentração da DBO como da condutividade do efluente em função dos ciclos de água. Foi verificada ainda, uma alta concentração de coliformes totais e de *E. coli* no efluente, que foram causadores, entre outros fatores, de maus odores na pista de lavagem. Na Campanha 2, com a inclusão de uma cloração final (hipoclorito de sódio) ao tratamento proposto (FFC-AC), os coliformes totais e *E. coli* foram reduzidos em 92 e 96%, respectivamente, e além da elevada clarificação na água de reúso (turbidez média de 10 NTU), os odores não foram perceptíveis. Ao longo de todo o estudo no LRC, um percentual de reciclagem de água próximo a 70% foi alcançado, com mais de 2800 carros lavados usando um volume médio de 130 L por veículo. As principais vantagens do sistema incluíram a redução de emissão de efluentes na rede de drenagem pluvial e do consumo de água potável, utilizada apenas no enxágue final dos veículos como água de *makeup*. O risco microbiológico do efluente e da água de reúso do LRC foi estimado com a utilização de um modelo do tipo beta-*Poisson* e o micro-organismo *E. coli* como agente etiológico. Os resultados mostraram que, em um cenário de exposição dos usuários (clientes) do LRC, o risco foi sempre baixo. Entretanto, esse risco foi relativamente alto ($1,0\text{E}-01$, no caso do efluente e $3,7\text{E}-03$, para a água de reúso) para os operadores. Um limite de $200 \text{ N.M.P.100 mL}^{-1}$ de *E. coli* na água de reúso foi proposto para que o risco aos operadores seja aceitável (10^{-3}) e uma dosagem de

hipoclorito de sódio em concentrações entre 15 e 20 mgCl₂.L⁻¹ (obtida em estudos de bancada) foi sugerida para atingir este nível de desinfecção. A partir deste aprimoramento da dosagem de cloro e testes de jarros em laboratório com diferentes reagentes (polímero base tanino – PBT e cloreto de polialumínio – PAC), foi aplicado um balanço de massa para estimar as concentrações de parâmetros de qualidade na água de reúso com o aumento do número de ciclos de água. Os resultados indicaram que, para 70% de reciclagem de água, as concentrações de SDT e de íons cloreto estabilizaram a partir do 40º ciclo para os dois reagentes avaliados e foram menores que os valores limites de referência da literatura (SDT = 1000 mg.L⁻¹ e íons cloreto = 400 mg.L⁻¹), sugerindo um baixo potencial corrosivo desta água tratada. Uma pré-avaliação econômica operacional do sistema de reciclagem de água mostrou que o *payback* do equipamento FFC-A poderia ocorrer em um tempo próximo de 62 meses. Com relação aos estudos realizados no PML, foram observadas as seguintes características do efluente: pH alcalino, baixa biodegradabilidade, elevada carga orgânica (DQO = 1608 mg.L⁻¹ e DBO = 525 mg.L⁻¹) e de surfactantes (17 mg.L⁻¹) e a presença de micro-organismos fecais (*E. coli* = 2,4E+05 NMP.100mL⁻¹). O efluente não atendeu aos padrões de emissão local dos parâmetros pH, DBO, DQO, SST, óleos e graxas, surfactantes, sulfetos e fósforo, o que mostra um alto potencial poluidor aos corpos receptores. O tratamento proposto em nível piloto, com etapas de equalização, coagulação e processo FFC-A, foi altamente eficiente na remoção/redução dos parâmetros: turbidez (97%), SST (91%), DQO (76%), DBO (70%), fósforo (80%), nitrogênio (57%), sulfeto (76%) e óleos e graxas (51%). Com exceção a DQO, DBO e surfactantes, os demais parâmetros de qualidade monitorados foram enquadrados nos limites de emissão, sendo que um polimento com carvão ativado (3 kg.m⁻³, pH 7 e tr = 30 min), em nível de bancada, possibilitaria o enquadramento de todos os parâmetros analisados do efluente final aos limites de emissão locais (Resolução Consema n.º 128/2006). Os estudos de cloração com hipoclorito de sódio em laboratório indicaram uma dosagem de cloro muito elevada (200 mg.L⁻¹) para assegurar uma desinfecção efetiva do efluente tratado no PML. Acredita-se que o presente trabalho contribuiu para o embasamento técnico de processos e para a definição de parâmetros específicos de qualidade de água de reúso na lavagem de veículos, contribuindo para a elaboração de leis com parâmetros de controle de qualidade e propiciando informação técnica aos setores acadêmicos e produtivos.

ABSTRACT

This work presents studies integrating processes for the wastewater treatment and water reuse in a commercial car wash (CCW) and locomotives maintenance station (LMC), at bench and pilot scales. The processes consisted of a flocculation column-flotation, followed by sand filtration (FCF-S) and polishing with sodium hypochlorite and/or adsorption on activated carbon. The characterization of the wastewater of the CCW, with samples collected after an oil-water separator device (API) showed mean concentrations values of surfactants of about 20 mg.L^{-1} (ten times higher than the local emission limit – 2 mg.L^{-1}), low surface tension (33 mN.m^{-1}), moderate organic load (DQO = 239 mg.L^{-1} e DBO = 104 mg.L^{-1}) and high concentrations of total coliforms ($2,4\text{E}+06 \text{ N.M.P.100mL}^{-1}$) and *E. coli* ($5,2\text{E}+02 \text{ N.M.P.100mL}^{-1}$). The application of water recycling at the CCW was divided into two distinct campaigns. Campaign 1, with the FCF-S process, yielded a reclaimed water with high clarification (turbidity = 8 NTU). Yet, results showed a trend of buildup both in the concentration of BOD and conductivity of the feed wastewater as a function of water cycles. It was also observed a high concentration of total coliforms and *E. coli* in the wastewater, which were the cause, among other factors, of odors at the car wash pit. In Campaign 2, with the inclusion of a final chlorination (FCF-SC), the total coliforms and *E. coli* were reduced by 92 and 96%, respectively (2 log removal), in addition to the high clarification of the reclaimed water (average turbidity of 10 NTU), the odors were not noticeable. During the whole study at the LRC, a percentage of water recycling close to 70% was reached for more than 2700 cars washed with an average volume of 130 L per vehicle. The main advantages of the system included the reduction of both: wastewater emission in the storm water drainage network (there was no discharge during both campaigns) and consumption of fresh water, used only in the final rinse of the vehicles as makeup water. The microbiological risk of wastewater and reclaimed water of the CCW was estimated using a *beta-Poisson* model and the microorganism *E. coli* as the etiological agent. The results showed that in an exposure scenario of users (customers) of the CCW, the risk was always low. However, these risks were relatively high (10^{-3} in the case of the wastewater and 10^{-3} for the reclaimed water) for the operators. Thus, a limit of $200 \text{ CFU.100mL}^{-1}$ of *E. coli* in the reclaimed water has been proposed so that the risk is

acceptable to the operators (10^{-3}) and a dose of sodium hypochlorite at concentrations between 15 and 20 $\text{mgCl}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (obtained in bench-studies) was suggested to reach this level of disinfection. After determining chlorine dosage and after jar-tests at laboratory with different reagents (tannin based polymer - TBP and polyaluminium chloride - PAC), it was applied a mass balance to estimate the concentrations of water quality parameters in the reclaimed water with increasing water cycles. The results indicated that, by fixing the percentage of water recycling at 70%, the TDS and chloride concentrations stabilized after 40 water cycles for the two evaluated reagents and these values were lower than literature reference limits (TDS = 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and chloride = 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), suggesting a low corrosion potential of this treated water. A preliminary economic-operational assessment of the proposed water recycling system showed that the payback of the FCF-S equipment could occur within a period of time close to 62 months. Regarding the studies at the LMS, the following characteristics of the wastewater were observed: alkaline pH, low biodegradability, high organic load (COD = 1608 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and BOD = 525 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ surfactants concentration and the presence of coliform organisms (*E. coli* = 2,4E+05 NMP.100mL⁻¹). Thus, the wastewater did not meet the local emission limits of the parameters pH, BOD, COD, TSS, oil and grease, surfactants, phosphorus and sulfide, which shows a high pollution potential for the receiving water bodies. The treatment conducted at pilot-scale, with stages of equalization, coagulation and FCF-S process resulted in a high efficiency for the removal/reduction of the parameters: turbidity (97%), TSS (91%), COD (76%), BOD (70 %), phosphorus (80%), nitrogen (57%), sulfide (76%) and oil and grease (51%). With the exception of COD, BOD and surfactants, other monitored parameters were below the standard emission limits, and a polishing stage with activated carbon (3 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, pH 7 and 30 min of contact), at bench level, would allow a discharging water having those parameters meeting the local environmental standards. The breakpoint chlorination studies in laboratory indicated a very high dosage of chlorine (200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) to ensure effective disinfection of the treated wastewater in the LMS. This work contributed for technical advances of processes assisting the specification of the quality parameters in reclaimed water for washing vehicles; contribute for the development of legislation on quality control parameters (especially those related to microbiological risks) and provides technical information for the academic and industrial sectors.

1 INTRODUÇÃO

O padrão de consumo de água e de emissão de efluentes líquidos pela população mundial, principalmente, pelos setores produtivos industrial, urbano e rural, tem conduzido a escassez e a degradação dos recursos hídricos. Esta diminuição da disponibilidade de água, em aspectos de qualidade e em função de uma má distribuição, evidencia a necessidade de uma nova abordagem na gestão e exploração destes recursos, que incorpore princípios de sustentabilidade e de produção mais limpa. A água de reúso, definida por Metcalf e Eddy (2006) como um manancial alternativo, constitui uma fonte potencial deste recurso, principalmente em regiões de escassez ou de elevado consumo.

A prática de reúso de água¹ na lavagem de veículos surge com bastante potencial nas últimas décadas, por se tratar de uma atividade com utilização de elevados volumes de água e geração de efluentes. Esta prática vem se destacando, principalmente, na Austrália, Estados Unidos e países europeus, motivada por legislações que restringem o uso de água potável (60-70 L por carro - na Holanda e região escandinava) ou impõem percentuais mínimos de utilização de água de reúso (80% na Alemanha e Áustria), e pela facilidade de implementação de estações compactas de tratamento satélites (“*on-site*”) ou descentralizadas (Boussu et al., 2007).

No Brasil, considerando a frota nacional atual de veículos, o volume de água consumido na lavagem destes veículos é estimado em mais de 7 milhões de m³ por mês (Figura 1). Isto inclui: a) uma lavagem mensal para automóveis (130 L/automóvel) e caminhões (500 L/caminhão – Rubio e Zaneti, 2009); b) uma lavagem semanal para ônibus (exigência das empresas municipais que operam o sistema de transporte coletivo das grandes cidades – 300-500 L/ônibus – Rubio et al., 2007 e Rubio e Zaneti, 2009). Este valor total é equivalente ao consumo mensal de uma cidade de 1,1 milhões de habitantes (consumo aproximado de 212 L.hab.dia⁻¹) sendo que a quantidade de água utilizada

¹Utilização de efluente tratado em um uso benéfico. Os termos “reciclo” e “reciclagem” incluem a utilização do efluente tratado na mesma atividade ou processo de origem.

somente na lavagem de automóveis ultrapassa os quatro (4) milhões de m³/mês (equivalente ao consumo de uma cidade de 750 mil pessoas).

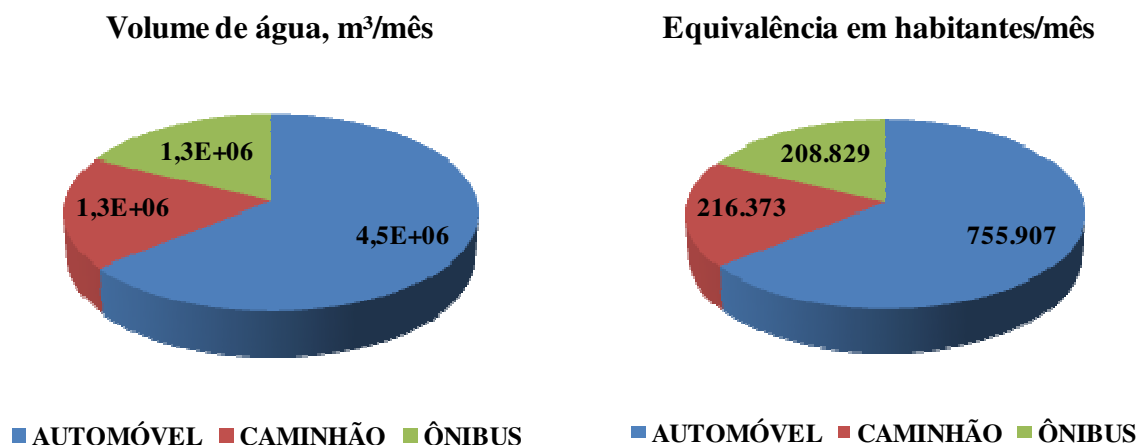


Figura 1: Estimativa de consumo de água na lavagem de veículos no Brasil e a equivalência em habitantes ($\sim 212 \text{ L.hab.dia}^{-1}$).

De acordo com Morelli (2005), somente na década de 90 surgiram os primeiros trabalhos sobre tratamento de efluentes e reúso de água na lavagem de veículos, sendo que estes estudos são baseados principalmente em processos biológicos, sedimentação, flotação, ultra e nanofiltração. Entre estas tecnologias, destaca-se o emprego da floculação-flotação em coluna (FFC) para o tratamento de efluentes, desenvolvido pelo Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Rubio e Zaneti (2009) avaliaram esta tecnologia no tratamento de efluentes de lavagem de ônibus, e reportaram uma alta eficiência na redução de turbidez ($> 90 \%$) e cor ($> 75\%$), e facilidades de operação com uma estação de tratamento bastante compacta. Neste processo, bolhas de ar são geradas por uma bomba centrífuga multifásica, que gera bolhas com diâmetro médio (D_{32}), inferior a $100 \mu\text{m}$ (Rodrigues e Rubio, 2003). Além disso, a formação de agregados bolhas-partículas, chamados de flocos aerados, permitiram o emprego de altas taxas de aplicação, mostrando o alto potencial de aplicação desta tecnologia em sistemas de reúso de água e tratamento de altos volumes e vazões de efluentes.

O presente trabalho tem como objetivo geral aplicar e aperfeiçoar sistemas de tratamento e reúso/reciclagem de água tratada de unidades de lavagem de veículos pelo

processo de floculação-flotação em coluna, filtração em leito fixo de areia e oxidação com hipoclorito de sódio.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar os efluentes gerados na lavagem de carros de um lava rápido comercial (LRC);
- Avaliar a eficiência dos processos FFC-A, em nível piloto, com e sem etapa de oxidação (cloração final), no tratamento e reciclagem de água na LRC, monitorando parâmetros operacionais e de qualidade do efluente e da água de reúso;
- Avaliar o efeito dos ciclos de água no aumento de concentração de parâmetros de qualidade do efluente e da água de reúso;
- Quantificar o consumo de água diário global no LRC;
- Avaliar o risco microbiológico do efluente e da água de reúso no LRC e propor uma concentração limite de micro-organismos para assegurar uma condição de risco aceitável;
- Realizar estudos de cloração (com hipoclorito de sódio), em nível de bancada, visando o controle do risco microbiológico no LRC;
- Aplicar um balanço de massa para estimar o aumento de concentração de sais dissolvidos em função dos ciclos de água para diferentes reagentes e percentuais de reciclo;
- Realizar uma pré-avaliação econômica operacional do processo FFC-A no LRC e uma estimativa de *payback* do sistema proposto, incluindo também outros municípios e cenários brasileiros;
- Caracterizar os efluentes gerados em um posto de manutenção de locomotivas (PML);
- Avaliar a eficiência do processo FFC-A no tratamento dos efluentes de lavagem de locomotivas, monitorando parâmetros de processo e da qualidade do efluente bruto e tratado;

- Realizar polimento e cloração (com hipoclorito de sódio), em bancada do efluente tratado via FFC-A visando o enquadramento da água tratada dentro dos limites de emissão e desinfecção da água tratada;
- Contribuir para elaboração de leis específicas da qualidade de reúso de águas e efluentes tratados de unidades de lavagem de veículos, apoiar a formação de recursos humanos qualificados na área de Engenharia (processos de controle de poluentes) e gerar novos temas de pesquisa, projetos, desenvolvimento e inovação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Processos de lavagem de veículos

A lavagem de veículos é uma atividade realizada, principalmente, nos setores urbano e industrial, em empresas de transporte de passageiros e cargas (especialmente empresas de ônibus), lava rápidos comerciais (lavagens de carros e postos de combustível) e plataformas logísticas (normalmente terminais intermodais). Neste capítulo, são descritos os lava rápidos comerciais e as plataformas logísticas.

2.1.1 Lava rápidos

Os processos de lavagem de veículos evoluíram de operações de enxágüe manuais, no início do século XX, para operações de lavagem comerciais mais sofisticadas e automatizadas hoje existentes, chamadas de *conveyors* (Al-Odwani et al., 2007). Teixeira (2003) e Magalhães (2005) descrevem três principais tipos de lavagem de carros:

Lavagem tipo túnel: O veículo segue pelo interior de um equipamento em formato de túnel, passando por áreas de lavagem (com detergente), enxágüe, enceramento e secagem, respectivamente. Dentro da área de lavagem, o detergente diluído em água é aplicado e a sujeira é mecanicamente removida por escovas e/ou jatos de alta pressão. A seguir, o automóvel é enxaguado com água, e finalmente, a secagem é realizada com jatos de ar. O efluente é coletado por canaletas e valas localizadas abaixo do túnel. Em alguns sistemas, a água de lavagem e de enxágüe são mantidas separadas por uma pequena barreira construída na vala. 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.

Lavagem tipo “rollover”: o automóvel permanece parado enquanto a máquina de lavagem se movimenta em seu entorno. O equipamento é dotado de escovas em formas cilíndricas que giram em torno de seu próprio eixo. Normalmente, são três escovas, duas laterais e uma superior, com o equipamento realizando movimentos para frente e para trás, cobrindo toda a área lateral e superior do carro. O efluente gerado é coletado em uma vala situada abaixo do sistema.

Lavagem tipo a jato manual: Lava-se o veículo utilizando uma mangueira com jatos de alta pressão de ar e água, aplicação manual de xampus, desengraxantes e enxágue. É o tipo de lavagem mais comum no Brasil.

O consumo de água nesta atividade varia com o tipo de veículo (carro, caminhão, ônibus), o tipo de lavagem, a atividade do veículo (urbana ou rural) e a quantidade de sujidades presentes no veículo. A Tabela 1, adaptada de Teixeira (2003), apresenta o consumo médio de água em cada um destes métodos de lavagem nos Estados Unidos.

Tabela 1. Consumo médio de água em função do método de lavagem de veículos nos Estados Unidos.

Tipo	Capacidade (veículos/dia)	Volume consumido por unidade (L/veículo)	Descarga (m³/dia)	Perdas (evaporação e outras) (L/veículo)
Túnel	100-600 média: 250	262	75,7	7-30
Rollover	10-150 média: 75	112-168	11,4	7-30
Jato manual	40-96 média: 64	75	19,9	*

*valores variáveis. O sistema suporta de 5 a 12 carros por hora e, por não ser automático, o volume utilizado depende do operador.

2.1.2 Plataformas logísticas

Uma plataforma logística é uma zona delimitada, no interior da qual se exercem, por diferentes operadores, todas as atividades relativas ao transporte, à logística e à distribuição de mercadorias, tanto para o trânsito nacional, como para o internacional. Estes espaços aproveitam a ruptura dos modos de transporte que o atravessam para realizar sobre as mercadorias várias operações, agregando valor, tais como a desconsolidação/consolidação, armazenamento e classificação, operação de acabamento, controle de qualidade, reembalagem, etiquetagem, entre outros (Europlatforms, 2011).

Baldrighi (2007) avalia impactos ambientais relativos à implantação e operação de plataformas logísticas, propondo medidas mitigatórias e compensatórias a estes empreendimentos. Um dos aspectos ambientais importantes é o elevado consumo de água em terminais intermodais em atividades como a lavagem de frotas e veículos pesados

(caminhões, embarcações e trens). Além do alto consumo de água, estes processos geram efluentes com elevado potencial poluidor.

2.2 Características e parâmetros de qualidade dos efluentes de lavagem de veículos

Os principais poluentes reportados na literatura para efluentes de lavagem de veículos incluem óleos e graxas, areias, sólidos suspensos, surfactantes (como residual de detergentes, base ácida e base alcalina) e carga orgânica (Páxeus, 1996; Hamada e Miyazaki, 2004; Rubio e Zaneti, 2009). As características destes efluentes estão associadas aos seguintes fatores: poluentes impregnados na superfície dos veículos; produtos químicos utilizados na lavagem; quantidade de água utilizada na lavagem; tipo (carro, ônibus, caminhão, locomotiva) e parte do veículo (lataria, motor, chassi, rodas) enxaguada; e efeitos sazonais climáticos.

Magalhães (2005) reportou em seu trabalho valores de parâmetros e substâncias tóxicas fornecidos pela EPA (1980), presentes em efluentes provenientes de diferentes tipos de lavagem de veículos (Tabela 2).

Tabela 2. Características de efluentes de lavagem de veículos (Adaptado de Magalhães, 2005).

Parâmetros	Túnel		Rollover		Lavagem manual	
	Méd.	Max.	Méd.	Max.	Méd.	Max.
Ph	8,7	9,0	7,7	7,7	7,4	8,3
DBO (mg/L)	42	147	20	132	69	220
DQO (mg/L)	178	517	135	254	238	1120
COT (mg/L)	31	169	31	173	79	160
SST (mg/L)	101	848	158	576	659	2970
Óleos e graxas (mg/L)	20	239	9,4	188	90	404
Fósforo (mg/L)	1,9	24	0,41	1,9	2,8	3,2

Segundo Jönsson & Jönsson (1995), os óleos presentes em efluentes de lavagem de veículos são provenientes do motor e do sistema de freios, e por isso sua composição é bastante complexa, constituindo uma fonte significativa de DQO nos efluentes emitidos para redes municipais de tratamento de esgoto. Quando o processo de lavagem não inclui um enxágue na parte inferior e no motor dos veículos, as concentrações de óleos são

menores e as de agentes desengraxantes, solventes e metais pesados são muito baixas. Óleos e graxas incluem a gordura, óleos, ceras e outros constituintes relacionados. São bastante similares em sua constituição, sendo compostos (ésteres) de álcool ou glicerol (glicerina) com ácidos graxos. Os glicerídeos dos ácidos graxos líquidos em temperaturas normais são chamados de óleos, e os que são sólidos, são denominados graxas ou gorduras (Metcalf & Eddy, 2003).

O óleo presente em efluentes pode se encontrar sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm . Este tipo de dispersão é facilmente removida por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais. A eficiência de separação neste caso dependerá da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados, tais como a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Finalmente, o óleo pode também estar solubilizado na água, sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o emprego de processos químicos especiais tais como, a extração com solventes, e/ou o do tratamento biológico (Da Rosa, 2002; Oliveira, 1995).

Paxéus (1996) realizou estudo sobre efluentes de lavagem de veículos, examinando a influência que estas águas residuárias exercem na carga de poluentes da rede de esgotos municipal na cidade de Göteborg, na Suécia. O autor conclui que a contribuição das lavagens de veículos na carga total de surfactantes presentes na rede de esgotos não pode ser negligenciada. Zaneti (2007) reportou que um processo de lavagem de ônibus que utiliza xampus confere ao seu efluente bruto uma tensão superficial média de $31\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (a água, em CNTP, possui valores da ordem de $72\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Essa diminuição na tensão superficial é vinculada a presença de óleos e substâncias tensoativas (surfactantes), que reduzem as forças de coesão entre as moléculas da solução aquosa. Os surfactantes são definidos por Metcalf e Eddy (2003) como moléculas orgânicas, que possuem um grupo

fortemente hidrofóbico e um grupo fortemente hidrofílico. Estas moléculas se acumulam na interface líquido-ar, criando uma espuma estável sobre bolhas de ar, formadas pela aeração ou turbulência do efluente. Esta espuma transporta uma série de microorganismos, principalmente bactérias, exercendo o papel de veículo de parasitas, e constituindo um problema sanitário grave (Braile e Cavalcanti, 1976). Além disso, os surfactantes provocam alterações físico-químicas na superfície das águas superficiais, dificultando a transferência de oxigênio.

De acordo com Paxéus (1996), mesmo possuindo uma alta concentração de poluentes orgânicos, a contribuição dos efluentes de lavagem de veículos para a carga total nos efluentes domésticos na cidade de Göteborg foi muito baixa, com exceção ao naftaleno (30%) e ao óleo mineral (14%). A matéria orgânica proporciona o consumo de OD pelos micro-organismos nos processos metabólicos de estabilização, sendo normalmente expressa indiretamente pela DBO e DQO. A DBO indica a quantidade de oxigênio (O_2) requerida para estabilizar, por processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea. Já a Demanda Química de Oxigênio – DQO, é o consumo de O_2 ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica.

Odegaard (2001) reportou que a maior fração dos poluentes encontrados em efluentes existe na forma particulada ou coloidal, ou então é transformada nesta forma via agregação de partículas no processo de tratamento. No caso dos efluentes de lavagem de veículos, os sólidos são oriundos de argilas, poeiras em suspensão, metais e outros materiais que possam permanecer agregados a superfície veicular, seja na carroceria, chassi ou rodas. Os sólidos totais (ST) são definidos como a matéria que permanece como resíduo após uma amostra com efluente ser evaporada e seca a uma temperatura da ordem de $105^\circ C$ (APHA, 2005). Os sólidos suspensos totais (SST) são os que possuem diâmetro superior a $0,45 - 2 \mu m$, retidos em membranas com esta respectiva porosidade (secagem da amostra em estufa a uma temperatura próxima a $105^\circ C$). Já os sólidos dissolvidos, podem ser calculados pela diferença entre ST e SST, e são definidos como o conjunto de substâncias orgânicas e inorgânicas contidas num líquido sob formas moleculares ou ionizadas (geralmente com tamanho inferior a $0,1 - 0,45 \mu m$). Os sólidos dissolvidos constituem-se principalmente de sais inorgânicos e, portanto, modificam a condutividade da água (que aumenta com o incremento na concentração de íons). Os sólidos suspensos

causam um aumento na turbidez, que é um parâmetro de grande importância no controle de qualidade de efluentes. De acordo com Braile e Cavalcanti (1979), a turbidez indica a presença de material coloidal e partículas minerais suspensas na água, como silte, bactérias, algas, vírus, macromoléculas e derivados da matéria orgânica do solo, sendo um parâmetro bastante utilizado em estudos iniciais de processos de agregação como indicativo de eficiência de remoção.

2.3 Tratamento de efluentes e reúso de água na lavagem de veículos

O efluente de lavagem de veículos, uma vez descartado sem tratamento em redes públicas, em cursos de águas superficiais e/ou no solo, pode acarretar problemas de toxicidade, aumentar a cor e turbidez das águas receptoras, gerar espumas e maus odores, entre outros inconvenientes. No Brasil, no entanto, os postos de lavagem de veículos (empresas de transporte ou comerciais) são isentos de Licença Ambiental² e o único tratamento imposto aos efluentes ocorre via dispositivos de separação água/óleo (SAO), comumente chamados de caixas separadoras. Segundo Paxéus (1996), a SAO não apresenta eficiência na remoção de poluentes orgânicos, provavelmente, pela formação de emulsões estáveis no efluente. Além disso, estes dispositivos não são eficientes na clarificação da água.

Atividades industriais que envolvem operações de lavagem e geração de efluentes, consideradas potencialmente poluidoras, como, por exemplo, terminais intermodais, possuem a exigência de licenciamento ambiental e uma fiscalização mais rígida (FEPAM, 2011). Como consequência, os efluentes devem ser submetidos a um processo de tratamento mais complexo, que enquadre o efluente a ser emitido ou descartado nos padrões de emissão locais. No Rio Grande do Sul, a Resolução Consema n.º 128/2006 dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado.

² ato administrativo pelo qual o órgão ambiental competente, estabelece as condições, restrições e medidas de controle ambiental que deverão ser obedecidas pelo empreendedor, pessoa física ou jurídica, para localizar, instalar, ampliar e operar empreendimentos ou atividades utilizadoras dos recursos ambientais consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras ou aquelas que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental.

Novas regulamentações ambientais e diretrizes envolvendo a prática de reúso de água nestas aplicações têm sido lançadas principalmente nos Estados Unidos, Europa e Austrália. Em relação ao consumo de água, por exemplo, em Queensland, na Austrália, é permitida a utilização de, no máximo, 70L de água potável por veículo de passeio (carro). Na Europa, alguns países restringem o consumo de água nova (abastecimento público ou de poço) a 60-70L por carro e/ou impõem um percentual mínimo de reciclagem (70 – 80%) (QWC, 2008a,b; Boussu et al., 2007).

De acordo com Brown (2000), o reúso de água tratada na lavagem de veículos geralmente requer a separação de areias, óleos e graxas antes do processo de separação dos outros poluentes. Processos de tratamento adicionais são empregados para melhorar a qualidade da água de reúso a ser utilizada nos diferentes estágios de lavagem (pré-enxágue, lavagem, primeiro enxágue e enxágue final). A maioria dos processos/tecnologias que têm sido propostos e testados (Tabela 3) são bastante onerosos (investimento, operação e manutenção); frequentemente requerem uma grande área, e/ou demonstram baixa eficiência. Dentro deste contexto, a floculação-flotação tem mostrado vantagens e parece apresentar maior potencial de aplicação entre estas tecnologias. Zaneti (2007) e Rubio e Zaneti (2009) desenvolveram a técnica de floculação-flotação em coluna (FFC) para o tratamento e reciclo de efluentes de lavagem de veículos, e reportaram uma alta taxa de aplicação e eficiência na remoção de turbidez e cor, utilizando uma unidade de tratamento bastante compacta.

Tabela 3. Resumo das principais técnicas e tecnologias reportadas na literatura para o tratamento e reúso de efluentes de lavagem de veículos.

Referência	Pesquisa desenvolvida
Panizza e Cerisola (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: bancada • Tecnologia/efluente: Oxidação eletroquímica para tratamento de efluentes de lavagem de carros • Resultados principais: Remoção de 75% de DQO com 0,14 kW.h.m⁻³ de consumo energético
Rubio e Zaneti (2009)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: piloto • Tecnologia/efluente: floculação-flotação em coluna (FFC) para tratamento de efluente de lavagem de ônibus • Resultados principais: Desenvolvimento de processo de floculação-flotação em coluna (FFC) para o tratamento e reúso de efluentes de lavagem de ônibus; alta taxa de aplicação (até 25 m.h⁻¹) do sistema; alto potencial da tecnologia para reciclagem de água na lavagem de veículos
Al-Odwani et al. (2007)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: piloto • Tecnologia/efluente: tratamento de efluentes de lavagem de carros via tanque de sedimentação, separador água/óleo e filtro multimídia (camadas de cascalho, areia e carbono) • Resultados principais: 75% de reciclagem de água e os outros 25% de água nova para os enxágües finais dos veículos
Boussu et al. (2007)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: piloto • Tecnologia/efluente: tratamento de efluente de uma lavagem de carros automática com nanofiltração em membranas • Resultados principais: melhor eficiência de tratamento com membranas hidrofílicas (pressão de 8 atm e temperatura mantida em 293K) necessidade de limpeza das membranas após a filtração
Carissimi (2007) e Carissimi e Rubio (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: piloto e bancada • Tecnologia/efluente: unidade de floculação associada a um flotador ou sedimentador para o tratamento de águas e efluentes • Resultados principais: concepção, desenvolvimento e aplicações de uma nova unidade de floculação helicoidal, denominada Reator Gerador de Flocos (RGF); redução de turbidez (95%), cor (80%) e sólidos suspensos (95%) no tratamento de efluentes de lavagem de ônibus (RGF + flotador), possibilitando o reaproveitamento da água tratada na lavagem dos veículos
Da Rosa e Rubio (2005) e Da Rosa (2002)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: piloto • Tecnologia/efluente: tratamento de efluente de refinaria de petróleo com floculação-flotação (FF) • Resultados principais: baixos períodos de residência do processo, elevadas eficiências de remoção de óleos emulsificados e sólidos (> 90%) com altas taxas de aplicação (> 130 m.h⁻¹)

Magalhães (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: piloto • Tecnologia/efluente: sistema com biofiltros aerados submersos seguidos por flotação por ar dissolvido para o tratamento de efluentes de lavagem de caminhão • Resultados principais: remoções próximas a 50% para a turbidez e DQO, mesmo sem o uso de coagulantes na entrada do FAD; maior compactidade da unidade de FAD pela incorporação da câmara de saturação internamente ao corpo do flotor
Hamada and Miyazaki (2004)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: real • Tecnologia/efluente: recuperação de água de lavagem de carros com ultrafiltração em membrana e auxílio de floculação e filtração em carvão ativado • Resultados principais: DBO e DQO do efluente tratado entre 2,5 – 14 mg.L⁻¹ e 4 – 16 mg.L⁻¹; valores de pH, concentrações de Na⁺, Cl⁻, SO₄³⁻, condutividade elétrica e dureza similares a água potável; E. coli < 5 CFU.mL⁻¹ no efluente e na água de reúso
Teixeira (2003)	<ul style="list-style-type: none"> • Escala: bancada • Tecnologia/efluente: flotação por ar dissolvido (FAD) na remoção dos principais poluentes em águas residuárias de instalações de lavagem automática de veículos • Resultados principais: condições de tratamento otimizadas com PAC (50-70 mg.L⁻¹; pH 7,3-8,5) e polieletrólito catiônico (gradiente de 50 s⁻¹ e tr de 13 min); efluente tratado com baixa turbidez, cor e DQO, indicando o potencial desta tecnologia para reciclagem de água

2.3.1 Água de reúso para lavagem de veículos

A água de reúso é definida como o efluente submetido a diversos processos de tratamento para atingir critérios específicos de qualidade para um novo uso (Metcalf & Eddy, 2006; CNRH, 2005) – princípio *fit for purpose*. Para a atividade de lavagem de veículos, no entanto, ainda não existem critérios bem definidos (regulamentados) para a qualidade da água de reúso, e raros estudos avaliam o risco microbiológico.

O desenvolvimento de critérios gerais (como regulamentações e padrões técnico-científicos) deve estabelecer limites relacionados a práticas específicas que minimizem os efeitos prejudiciais sem afetar os benefícios. Estes critérios precisam ser sustentáveis e devem incluir fundo científico, econômico e fatores sociais (Hespanhol e Prost, 1993). As abordagens variam entre alta tecnologia/alto custo/baixo risco e baixa tecnologia/baixo custo/risco controlado (Anderson et al., 2001), sendo que a conformidade com a aceitação pública é imperativa. Jefferson et al. (2004) e Friedler (2010) reportaram algumas das

atitudes determinantes de aceitação pública em modalidades urbanas de reúso de água no Reino Unido. A pesquisa revelou uma ampla aceitação ao reúso, desde que a prática não incorra em risco a saúde pública. Os resultados também demonstraram que uma alta turbidez é a característica de qualidade estética menos aceitável.

De acordo com Teixeira (2003), os principais benefícios esperados da reciclagem de água de lavagem de veículos são a minimização da descarga nos corpos receptores, a diminuição da carga de poluentes na rede de esgotos e a diminuição do consumo de água. O sistema deve atender ainda aos seguintes requisitos mínimos: eliminar os riscos à saúde dos usuários e operadores; evitar danos aos veículos; minimizar a necessidade de diluição dos efluentes tratados; minimizar seu lançamento nas redes de esgoto, águas superficiais e fossas.

Alguns pesquisadores que realizaram estudos neste tema (Rubio e Zaneti, 2009; Al-Odwani et al., 2006; Teixeira, 2003; Nace, 1975) apontaram algumas dificuldades na aplicação do processo de reciclagem de água, sendo as principais:

- Geração de maus odores;
- Custos de implantação;
- Proliferação de bactérias patológicas na água recirculada no sistema;
- Formação de manchas (*spots*) nas superfícies dos veículos;
- Aceleração no processo de corrosão na lataria dos veículos, principalmente vinculada a sais e íons cloretos residuais.

Os odores em sistemas de reciclagem de água na lavagem de veículos são provocados principalmente por gases produzidos pela decomposição da matéria orgânica presente na água. São produzidos também, por contaminantes como o fenol e mercaptanas (Braile e Cavalcanti, 1976).

De acordo com Al-Odwani et al. (2007), a reciclagem de água em unidades de lavagens de carros pode ser rentável a longo prazo, entretanto, o tratamento de água para o reúso e os custos de instalação do sistema podem ser inicialmente dispendiosos se comparado com as alternativas de utilização de água de abastecimento.

A presença de bactérias e micro-organismos em águas de lavagem de veículos é discutida por alguns autores. Hart (2001) afirma que a *Legionella pneumophila*, causadora de pneumonia, pode encontrar ambiente propício para desenvolver-se em sistemas de reúso de água de lavagens de veículos, tendo sido detectada em vários sistemas implantados em postos de gasolina na Holanda. Segundo o autor, temperaturas relativamente altas, em ambientes como o interior de filtros de areia, são condições excelentes para o crescimento destas bactérias patogênicas. Hamada e Miyazaki (2004) reportaram a ausência de *E. Coli* ($< 5 \text{ N.M.P.10mL}^{-1}$) no efluente e na água de reúso de uma lavagem de carros com tratamento via ultrafiltração em membrana e filtro de carvão ativado. Entretanto, a unidade de contagem de micro-organismos escolhida (N.M.P.10mL^{-1}) é menos representativa que a indicada por APHA (2005) (N.M.P.100mL^{-1}).

O monitoramento de íons cloreto é importante devido ao potencial de corrosão das águas de reúso (Metcalf & Eddy, 2006). Estes íons foram discutidos em artigo da Nace (1975), tendo sido reportado que a recirculação de água em sistemas de lavagem de veículos pode aumentar gradativamente a concentração dos mesmos, acelerando o processo de corrosão das carrocerias em concentrações a partir de 400 mg.L^{-1} .

As manchas (*spots*) nas superfícies dos veículos são formadas pela evaporação da água e consequente precipitação dos sais presentes. A solução mais indicada para o problema é o controle da concentração de sólidos dissolvidos na água. Para tanto, alguns autores (Metcalf e Eddy, 2006; Al-Odwani et al, 2007) recomendam a realização de enxágue final com água de abastecimento público, poço, ou ainda de processos como osmose reversa, sendo denominada como água de *makeup*.

De acordo com Metcalf e Eddy (2006), a medida que diferentes compostos químicos são adicionados em sistemas de reciclagem de água, após o uso repetido da água de reúso, a qualidade desta água é modificada. A concentração de sólidos dissolvidos, por exemplo, pode aumentar devido às perdas de água por evaporação. Assim, os constituintes da água reciclada que não são removidos pelo processo de tratamento podem acumular (aumentar a concentração), de forma que o efluente não atenda a padrões de emissão ou de maneira que a água de reúso não seja mais adequada para o seu uso fim. A maioria dos sistemas de tratamento utilizados, principalmente, os baseados em métodos físico-químicos,

não é projetada para remoção de cloretos, sódio, potássio e outros constituintes dissolvidos, particularmente, compostos hidrofílicos. Nestes casos, um balanço de massa do sistema de reciclagem pode ser necessário, visando avaliar o impacto de substâncias e compostos que possuem potencial de acúmulo na água de reúso. De forma genérica, o balanço de massa pode ser expresso como na Equação (1) (Morelli, 2005).

$$C_e Q_1 + C_A Q_A = C_L Q_L + C_r Q_r \quad (1)$$

Onde C_e é a concentração do parâmetro na água de reúso; Q_1 é a vazão de água utilizada; C_A e Q_A são a concentração do parâmetro adicionada durante o processo e a vazão; C_L e Q_L são a concentração do parâmetro na água perdida durante o processo e a vazão; e C_r e Q_r são a concentração do parâmetro e a vazão no efluente.

Al-Odwani (2007) realizou estudos com sistemas de reciclagem de água em lavagens de veículos no Kuwait e mostrou que 75% da água utilizada pode ser recirculada no processo, em etapas que antecedem o enxágüe final. Este autor concluiu que é necessário 25% de água nova (*makeup*) para o enxágüe final do veículo e a renovação de água no sistema.

2.4 Avaliação de risco microbiológico no reúso de água

A utilização de águas residuárias provenientes de estações de tratamento de efluentes pode apresentar uma série de micro-organismos patogênicos que podem acometer a saúde humana, o que torna o reúso uma alternativa associada a riscos elevados (Hespanhol, 2008).

A avaliação de risco é o processo de estimar a probabilidade de um evento ocorrer e a magnitude de seus respectivos efeitos adversos (Gerba et al., 2000). Desde a década de 1970, a avaliação de risco vem sendo utilizada para estimar os efeitos adversos à saúde humana associados a exposição a agentes físicos, químicos e microbiológicos. Nos Estados Unidos, o Centro de Controle e Prevenção de Doenças (CDC – Center for Disease Control and Prevention) e a EPA (Environmental Protection Agency) vêm, desde então, coletando dados de surtos de doenças de veiculação hídrica (Yoder et al., 2008). A EPA entendeu que havia necessidade de buscar uma ferramenta que pudesse estimar os riscos à saúde humana associados ao consumo de água e propor formas de tratamento para minimizar os mesmos.

Assim, a partir da década de 1980, surgiu o uso da Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM), e a partir dos resultados obtidos dessa avaliação, foram propostas formas de tratamento para se alcançar um risco tolerável de infecção por patógenos presentes em águas de consumo humano (Haas et al., 1999; Gerba et al., 1996; Parkin, 2007). A AQRM apresenta-se, portanto, como ferramenta útil na estimativa de risco de infecção, doença ou morte em decorrência da exposição à patógenos. Cabe salientar que o resultado desse tipo de avaliação se dá quantitativamente em termos de probabilidade, dando subsídios para intervenções como o estabelecimento de leis, padrões e normas focadas na promoção e proteção da saúde humana. Neste contexto, a AQRM tem sido aplicada não só para estimar os riscos à saúde humana relacionados às águas de consumo, mas também relacionados às águas para recreação, águas residuárias e águas de reúso.

De acordo com Haas (1999) a abordagem de AQRM envolve quatro etapas distintas: identificação do perigo, avaliação da exposição, avaliação dose-resposta e caracterização de risco:

Identificação do perigo: o perigo é definido como o agente que pode causar efeito adverso à saúde humana. A identificação do perigo é o processo que determina o agente patogênico e o espectro de doenças associadas a esse agente. Nessa etapa, é identificado o micro-organismo ou toxina, a natureza do efeito à saúde humana, a população exposta e a resposta imunológica a patógenos específicos (Parkin, 2007).

Avaliação de exposição: é o processo de estimar ou medir a intensidade, frequência e a duração da exposição humana ao agente presente em um cenário de exposição (Gerba, 2000). Segundo Haas et al. (1999), a avaliação da exposição é a etapa na qual é determinada a rota, a distribuição e a concentração dos micro-organismos. A exposição pode ocorrer quando uma única dose de patógenos é ingerida, inalada ou absorvida num determinado momento ou a quantidade total por múltiplas exposições, sendo que cada exposição é um evento independente e não cumulativo. O número de organismos ingeridos ou inalados pode influenciar a probabilidade e severidade da doença, e a probabilidade de causar infecção aumenta com a dose de patógenos (Regli et al., 1991). Para se estimar a dose ou número de micro-organismos patogênicos a qual uma população ou um indivíduo está exposto, é necessário saber a concentração destes micro-organismos na fonte

contaminada (água ou efluentes), a capacidade desses organismos de causar infecção e a quantidade de fonte ingerida, absorvida ou inalada.

Avaliação de dose-resposta: é o processo que estabelece a relação entre a dose de um agente administrado ou recebido e a probabilidade de ocorrência de consequências adversas à saúde em populações ou indivíduos expostos (Haas et al., 1999). Para obtenção das informações para a avaliação dose-resposta podem ser utilizados dados epidemiológicos resultantes de estudos de caso, dados de surtos de doença ou dados resultantes de estudos experimentais.

Haas foi o primeiro a utilizar um modelo matemático baseado em dose-resposta, no intuito de quantificar a probabilidade de infecção associada com água de consumo (Haas et al., 1999), e desde então, outros pesquisadores vêm utilizando modelos matemáticos em seus estudos para aplicações diversas. Os modelos mais comuns para relacionar a dose ingerida de patógeno à infecção são os modelos exponenciais e os modelos de *beta-Poisson*.

No modelo exponencial se assume que todos os micro-organismos estão distribuídos aleatoriamente e que todos têm a mesma probabilidade de causar uma infecção (Equação 2).

$$P_{\text{inf}} = 1 - \exp(-r.D) \quad (2)$$

Onde P_{inf} é a probabilidade de infecção; r é a probabilidade de um organismo iniciar uma infecção; e D é a dose.

No modelo *beta-Poisson*, a probabilidade de infecção por organismo varia de acordo com a população. Nesse caso, a probabilidade do organismo sobreviver e atingir o hospedeiro segue a distribuição beta (Equação 3).

$$P_{\text{inf}} = 1 - \left(1 + \frac{D}{\beta}\right)^{-\alpha} \quad (3)$$

Onde P_{inf} é a probabilidade de infecção, D é a dose e α e β são os parâmetros dose-resposta (função dos micro-organismos em estudo).

Caracterização de risco: combina as informações previamente obtidas nas etapas anteriores com a finalidade de estimar os efeitos adversos à saúde (Regli et al., 1991; Haas

et al, 1999). A caracterização do risco representa a integração da identificação do perigo, a avaliação de exposição e a avaliação de dose-resposta para que seja possível determinar a probabilidade de infecção, de doença e/ou de morte. Após a aplicação do modelo de dose-resposta e, partindo da probabilidade diária de infecção encontrada, é possível calcular a probabilidade anual de infecção (Equação 4).

$$P_t = 1(1 - P_d)^{-t} \quad (4)$$

Onde P_t é a probabilidade de uma ou mais infecções durante o período de t dias; e P_d é a probabilidade diária de infecção. Para o cálculo da probabilidade anual de infecção, considera-se $t = 365$ dias.

Nos Estados Unidos, de acordo com o Departamento de Proteção Ambiental da Florida (FDEP, 1998), a abordagem de utilização de uma avaliação quantitativa de risco para o estabelecimento de padrões para águas de reúso vem sendo discutida desde o início da década de 90, como por exemplo, em um workshop sobre o reúso seguro de água em Israel em 1991 e em *guidelines* para reúso de água elaborado pela EPA em 1992. De acordo com a FDEP, a avaliação quantitativa de risco é promissora, entretanto os métodos utilizados ainda não são suficientemente refinados em um nível onde exista um consenso da validade e aceitabilidade dos modelos.

2.5 Princípios do tratamento físico-químico de efluentes

As impurezas contidas nas águas e efluentes encontram-se dissolvidas, suspensas ou em estado coloidal. A finalidade do tratamento físico-químico é realizar a agregação das impurezas que se encontram em suspensões finas ou em estado coloidal, em unidades de maior tamanho (coágulos e flocos) que possam ser removidos por um processo de separação sólido-líquido via decantação, flotação ou filtração.

Uma partícula pode ser classificada como coloidal quando as forças superficiais estão atuantes (ou predominam) juntamente com as forças de inércia e gravidade. Quanto à granulometria, as dispersões coloidais são sistemas formados por partículas de diâmetros, normalmente, entre $1 \mu\text{m} - 0,1 \text{ nm}$, enquanto que as suspensões são divididas em finas ($10 - 100 \mu\text{m}$) e ultrafinas ($1 - 10 \mu\text{m}$) (Bratby, 1980; Lins e Adamian, 2000; Oliveira e Rubio, 2011a). A separação sólido-líquido de partículas muito pequenas apresenta várias

dificuldades, por isso há necessidade de se desenvolver e otimizar técnicas de agregação. Shaw (1975) afirma que a natureza hidrofílica do colóide revela um grave problema na desestabilização das partículas e consequente floculação, sendo necessárias altas concentrações de sais eletrólitos em relação às partículas hidrofóbicas que facilmente são agregadas na suspensão.

As partículas coloidais apresentam carga superficial em meio aquoso e que pode ser originária da ionização de grupos superficiais (óxidos e hidróxidos), da imperfeição ou substituição da estrutura cristalina da superfície do sólido, da adsorção específica de íons (determinadores de potencial ou carga), de íons adsorvidos quimicamente e da solubilização diferenciada entre cátions e ânions. A estabilidade de sistemas coloidais, de acordo com a teoria X-DLVO, pode ser explicada em termos do balanço entre as forças de van der Waals, forças elétricas entre as duplas camadas das partículas e forças estruturais de hidratação e hidrofóbicas. Quando o filme líquido entre as partículas atinge uma espessura da ordem de 1 mm a 0,1 mm, forças moleculares entram em operação, determinando ou não a ruptura do filme e a efetiva ligação partícula-partícula. (Lyklema, 1989; Lins e Adamian, 2000).

As forças de van der Waals são sempre atrativas para partículas de mesma natureza em água ou outro solvente. Elas dependem da natureza da partícula e do solvente e da distância entre as partículas, mas não são dependentes da carga das partículas, do valor de pH do meio e da concentração de eletrólito na solução (Lyklema, 1989; Lins e Adamian, 2000).

O efeito da interação entre as duplas camadas elétricas das partículas é a uma energia de repulsão, que depende da distância entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície e do pH do solvente. A dupla camada elétrica das partículas é compreendida por duas regiões separadas por um plano denominado de Plano de Stern, de modo que a camada interna, próxima à superfície da partícula, é conhecida como camada de Stern e a externa, como camada de Gouy-Chapman ou camada difusa. A adsorção de íons de carga oposta à superfície (contra-íons) provoca um decréscimo e até uma reversão da carga da partícula, estabelecendo dois planos, o plano interno de *Helmholtz* (PIH) e o plano externo de *Helmholtz* (PEH). Devido a dificuldade de se medir o potencial elétrico na

superfície de uma partícula coloidal em suspensão, é utilizada uma medida chamada de potencial zeta, que é o potencial no plano de cisalhamento, situado entre a unidade partícula (íons fortemente ligados) e o líquido circundante (camada difusa), conforme ilustrado no esquema da Figura 2. A técnica mais utilizada para determinar o potencial zeta é pela medida da mobilidade eletroforética das partículas (Lyklema, 1989; Yoon et al., 1991).

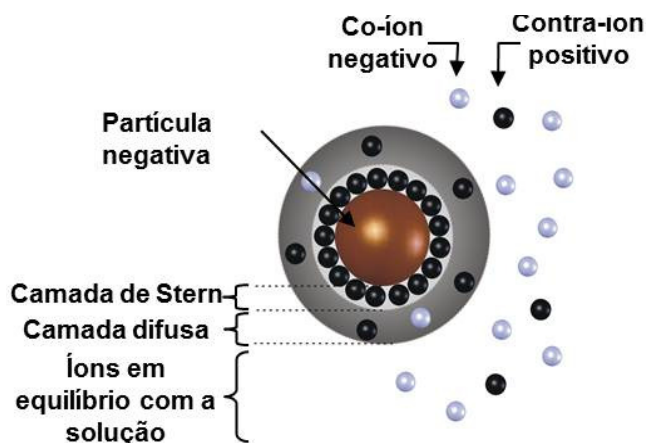


Figura 2. Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica (Fonte: Oliveira (2011)).

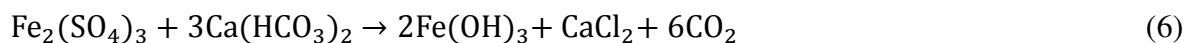
De acordo com Israelachvili et al. (1988), a interação por forças estruturais entre superfícies hidrofílicas é repulsiva, e a sua intensidade depende do grau de hidratação destas superfícies ou grupos superficiais. Esta repulsão por hidratação surge da necessidade das superfícies se desidratarem para que o contato entre elas ocorra. Entre superfícies hidrofóbicas, a interação é atrativa e a intensidade depende da hidrofobicidade da superfície ou grupos superficiais. Estas forças são de longo alcance, podendo ser superiores as forças de van der Waals e eletrostática, mesmo a distâncias relativamente grandes (superfícies altamente hidrofóbicas são incapazes de se ligar a água por pontes de hidrogênio ou interação eletrostática).

2.5.1 Agregação de sistemas coloidais por coagulação-floculação

No tratamento de efluentes líquidos, são adicionados sais visando a agregação de dispersões coloidais e suspensões que induzem a coagulação e/ou a adição de polímeros hidrossolúveis (floculantes) que ocasionam a floculação.

Um dos mecanismos de coagulação, denominado por alguns autores como homocoagulação, ocorre pela compressão da dupla camada elétrica, mediante a adição de íons inorgânicos monovalentes (NaCl, KCl). Estes íons são adsorvidos no plano de cisalhamento sólido-líquido (plano Zeta), neutralizando o potencial, reduzindo a energia de repulsão e permitindo a atuação das forças de atração e, conseqüentemente, a agregação das partículas (Weber, 1972; Oliveira e Rubio, 2011a).

No caso da coagulação pela adição de sais de ferro ou alumínio, além do mecanismo de compressão da dupla camada, os sais hidrolisados formam complexos tridimensionais com extremos ativos e massas esponjosas que ocasionam o efeito de varredura (*sweep*). Neste mecanismo, o coagulante reage com os íons hidroxila formando hidróxidos metálicos insolúveis conforme as reações 5 e 6:



Os precipitados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ interagem e formam redes de hidróxidos que ocasionam o aprisionamento e arraste de partículas em suspensão.

Além disso, a coagulação de suspensões contendo partículas de distintas composições químicas e mineralógica ocorre pelo mecanismo eletrostático, envolvendo a interação entre duplas camadas elétricas e forças de van der Waals. Neste mecanismo, também chamado de heterocoagulação, partículas que apresentam cargas de sinais opostos se atraem, ocasionando a adesão entre as mesmas (Oliveira e Rubio, 2011a).

O termo floculação é normalmente associado a adição de polímeros hidrossolúveis, também denominados floculantes, que auxiliam no processo de agregação. Os mecanismos envolvidos na floculação são decorrentes de adsorções das cadeias poliméricas, que ocorrem quando afinidades (entre cadeias e partículas) são estabelecidas de forma suficiente para exceder a perda de entropia associada à adsorção do polímero (configuração mais restrita do que a adquirida quando livre em solução). Esta afinidade não requer grandes níveis, porém, deve ser suficiente para que muitos pontos das cadeias poliméricas possam interagir com os sítios ativos da superfície da partícula e, assim, não permitir uma desorção total do polímero (Bratby, 1980; Metcalf e Eddy, 2003; Sincero e Sincero, 2003).

As interações entre os polímeros e as partículas em solução podem ser principalmente, decorrentes de forças de interação eletrostáticas, de pontes de hidrogênio ou de ligações iônicas. O efeito resultante destas interações é a formação de flocos via mecanismos de pontes poliméricas, *patch*, *dual flocculation* e *depletion flocculation*. No mecanismo de pontes poliméricas, que apresenta maiores aplicações na área de saneamento, os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução e formam flocos de acordo com a seguinte sequência (Figura 3):

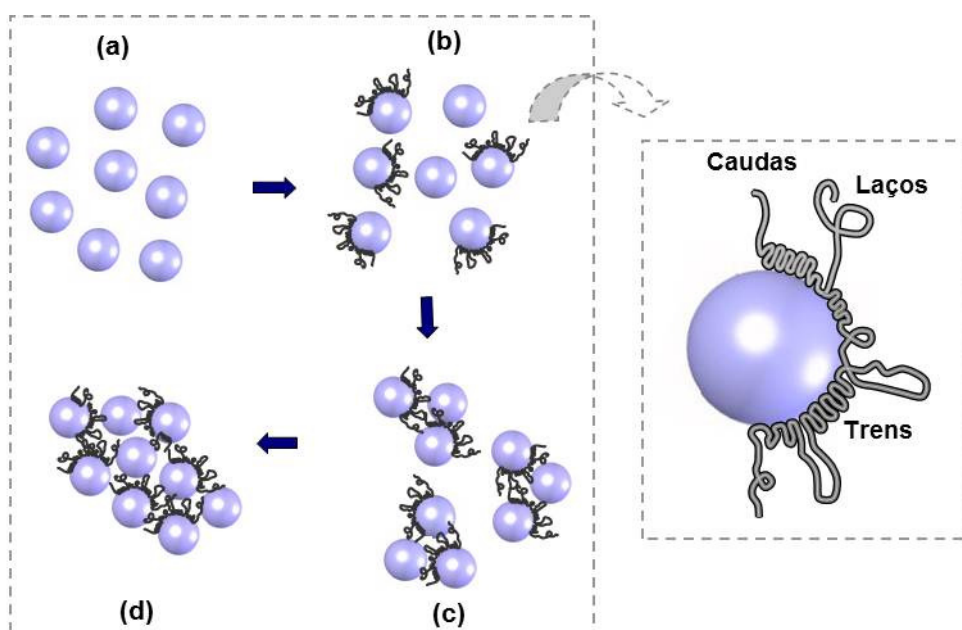


Figura 3. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução. (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos. Fonte: Oliveira (2011).

De acordo com Stechemesser e Dobiás (2005), a floculação é um fenômeno complexo que envolve várias etapas ou subprocessos que ocorrem sequencialmente ou concomitantemente. Estes incluem: 1) difusão do polímero e mistura com partículas; 2) adsorção das moléculas poliméricas nas superfícies das partículas; 3) reconformação das cadeias adsorvidas na superfície; 4) formação de agregados; 5) ruptura de flocos por cisalhamento; 6) reestruturação de flocos; 7) reformação dos flocos rompidos e 8) desorção do polímero sob alto cisalhamento.

Os polímeros empregados para o tratamento de efluentes incluem produtos naturais e sintéticos. Entre os naturais citam-se os amidos, as proteínas, os taninos, os biopolímeros, as gomas guar e outros derivados de produtos naturais. A maior parte dos polímeros comerciais é sintética, como por exemplo, as poliacrilamidas iônicas, poliamidas, polímeros não iônicos como o polióxido de etileno e o álcool polivinílico. Quanto a carga, os polímeros podem ser catiônicos (radical $-NH_3^+$), aniônicos (radical $-COO^-$), não-iônicos (como o polióxido de etileno e as poliacrilamidas), ou anfóteros (poliacrilamidas semi-hidrolisadas). A maioria dos polímeros são hidrossolúveis, entretanto, pode ocorrer a presença de polímeros hidrofóbicos, como o polióxido de etileno e álcool polivinílico. Ainda, os polímeros podem apresentar baixo ($10.000 - 100.000 \text{ g.mol}^{-1}$) e alto ($>100.000 \text{ g.mol}^{-1}$) peso molecular, alcançando um comprimento molecular da ordem de 1000 \AA (Bratby, 2006; Schoyer, 1981; Metcalf e Eddy, 2003).

O crescimento de flocos é controlado, principalmente, por propriedades físico-químicas da solução, das partículas e do floculante utilizado, além de fatores físicos como a concentração de sólidos e o grau de agitação da suspensão (Hogg, 1999). A presença de gradientes de velocidade (ou cisalhamento) em uma suspensão promove colisões entre partículas-partículas, partículas-flocos e flocos-flocos, levando a formação e crescimento de flocos. Ao mesmo tempo, entretanto, o cisalhamento causa a ruptura dos flocos já formados. A desagregação de flocos é particularmente importante em aplicações envolvendo reagentes químicos (polímeros), para os quais a agitação em regime turbulento é necessária para garantir a mistura adequada dos reagentes com as partículas dispersas (Ducoste e Clark, 1998). Além disso, a continuidade do crescimento de flocos é restrita devido a diminuição da eficiência de colisão de partículas à medida que o tamanho dos flocos aumenta (Marchisio et al., 2003).

O gradiente de velocidade representa a energia que está sendo entregue as partículas e pode ser vinculado a perda de carga (hp) em reatores hidráulicos com o uso da Equação 7.

$$G = \sqrt{\frac{\gamma \cdot h \cdot p \cdot Q}{v \cdot V}} \quad (7)$$

Onde G é o gradiente de velocidades; γ é o peso específico da massa líquida (Kgf.m^{-3}); hp é a perda de carga no reator (m.c.a); Q é a vazão de alimentação ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$); ν ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) é a viscosidade cinemática da água e V é o volume do reator (m^3).

De acordo com Hogg (1999), é razoável admitir que a ruptura de um floco ocorre quando a diferença de pressão através do floco arrastado, em um regime turbulento, excede sua resistência mecânica. A resistência do floco não é ainda um conceito bem definido no meio acadêmico. De acordo com Jarvis et al. (2005), a resistência está diretamente relacionada à quantidade e à força das ligações (pontes poliméricas) que constituem o floco. Parker et al. (1972) e Tambo e Hozumi (1979) reportaram que os flocos que possuem resistência inferior a força aplicada aos mesmos, sofrem uma ruptura, de forma que o tamanho do floco cujas forças sejam equivalentes, representa o tamanho máximo de floco nesta suspensão. Tambo e Hozumi (1979) mostraram ainda a relação entre o tamanho máximo de floco e a energia dissipada (gradiente de velocidade), utilizando uma suspensão com partículas de caulim floculadas com alumínio, sugerindo que este tamanho diminui com o aumento da velocidade de agitação.

2.6 Floculação-flotação por ar dissolvido (FAD) no tratamento de efluentes

A flotação por ar dissolvido (FAD) surgiu na década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel e, no momento, é uma tecnologia amplamente empregada no tratamento de efluentes industriais, além de ser muito utilizada em sistemas de tratamento de água de abastecimento público, separação de proteínas, remoção de algas e sistemas de espessamento de lodos industriais (Schneider, 1991; Gregory et al., 1999; Kiuru, 2001; Da Rosa, 2002; Rubio et al., 2002; Carissimi e Rubio, 2005; Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio et al., 2007 Edzwald, 2010).

A FAD é um processo de separação sólido-líquido e/ou líquido-líquido no qual microbolhas de ar ($< 100 \mu\text{m}$), produzidas pela despressurização de uma corrente aquosa pré-saturada com ar em alta pressão, são utilizadas para capturar partículas sólidas (e/ou líquidas) dispersas em um meio aquoso. É um dos mais econômicos e efetivos métodos de recuperação-remoção de sólidos, óleos emulsionados, micro-organismos, redução de DBO

insolúvel e de espessamento de lodos. Além disso, é um processo de alta taxa de processamento que necessita de pequenas áreas físicas (*low foot-prints*), utilizando menos da metade da área requerida pelos métodos convencionais de precipitação-floculação e sedimentação. Segundo Crockett e Mundisov (1995) e Cung et al. (2000), o processo demonstra combinar custo acessível e eficiência, apresentando como demais vantagens, quando comparado aos processos convencionais de decantação e filtração: elevadas eficiências de remoção de partículas (menor turbidez do líquido clarificado), maiores taxas de aplicação (o que permite o tratamento de grandes volumes e vazões de efluentes), menores tempos de residência, maiores concentrações de partículas no flotado (lodo) e maiores índices de remoção de hidróxidos metálicos e colóides.

As desvantagens da FAD em comparação aos processos convencionais incluem uma maior energia de operação requerida para a saturação de água e formação de bolhas, e problemas de rompimento (ruptura) de coágulos e partículas coloidais na zona de coleção. Em geral, altas taxas de cisalhamento devem ser evitadas devido à destruição destes agregados bolhas/partículas. É importante salientar que para alcançar elevadas taxas de aplicação, os equipamentos FAD precisam superar problemas hidrodinâmicos, tais como, o arraste de partículas (ou agregados bolha-partícula) por fluxos descendentes e formação de curtos-circuitos, relacionados com a elevada turbulência (elevados números de Reynolds). Neste sentido, uma das soluções mais difundidas para amenizar estes problemas tem sido a instalação de dispositivos denominados lamelas, cujo objetivo é tornar o fluxo laminar, reduzindo o diâmetro característico, e por consequência, o tamanho dos turbilhões que atingem o fundo dos tanques de flotação (Kiuru, 2001; Reali e Campos, 2002).

No processo FAD, a saturação ocorre normalmente em vasos saturadores ou tubulações pressurizadas, a pressões entre 2 e 5 atm (Féris e Rubio, 1999; Rodrigues e Rubio, 2003; Da Rosa e Rubio, 2005). Parte do efluente tratado é recirculado no sistema de tratamento e saturado com estas altas pressões. A dissolução de ar em água depende da temperatura e da pressão e é determinada pela Lei de Henry, que enuncia que a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial deste gás sobre o líquido. Assim, a quantidade teórica de ar disponível para flotação quando a água saturada com ar a uma pressão nominal P_n é injetada na câmara de flotação, a pressão atmosférica, é dada pela Equação 10.

$$PnV_a = KP_{sat} \quad (10)$$

Onde V_a é o volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada; K é a constante de Henry, expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura; e P_{SAT} é a pressão de saturação.

A formação de microbolhas na FAD é o resultado da cavitação da água saturada com ar a altas pressões, decorrente de uma brusca queda de pressão no estreitamento de um dispositivo redutor de pressão (*nozzle*) ou constritor de fluxo, que aumenta a velocidade do fluxo e propicia a cavitação/nucleação de bolhas. Estes constritores (Figura 4) influenciam diretamente o tamanho de bolhas geradas e a quantidade de ar liberado, fatores de grande importância na FAD (Rubio et al., 2002). A precipitação do ar imediatamente após a constrição de fluxo não é total, e muitas bolhas são nucleadas e formadas em superfícies sólidas. Ainda, o regime de fluxo após a constrição é um fator muito influente no crescimento e tamanho final das bolhas, de modo que tubulações longas, após a despressurização na constrição, promovem mecanismos de coalescência de bolhas.

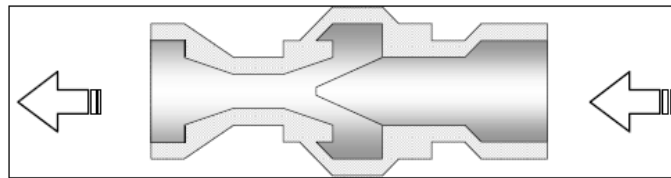


Figura 4. Esquema de um constritor de fluxo tipo “venturi”. Fonte: Rubio, et al. (2002).

A energia transferida no processo de expansão e geração de bolhas depende da tensão superficial do líquido e da diferença de pressão entre o saturador (P_{sat}) e a constrição (P_{atm}), conforme Equação 11.

$$\Delta F = \frac{16\mu\gamma}{3(P_{sat} - P_{atm})^2} \quad (11)$$

Onde ΔF é a energia transferida; γ é a tensão superficial; P_{sat} é a pressão de saturação e P_{atm} é a pressão atmosférica

De acordo a Equação 11, quanto menor a tensão superficial e maior a diferença de pressões entre a saída do saturador e o constritor de fluxo, menor será a energia requerida para a geração de bolhas. Féris e Rubio (1999) demonstraram que a diminuição da tensão

superficial da água via adição de pequenas concentrações de tensoativos (surfactantes), viabiliza a operação de FAD com alta eficiência a uma pressão de saturação entre 203 – 304 kPa.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), a eficiência de um sistema de flotação por ar dissolvido depende, entre outros fatores, da razão entre a massa de ar em relação à massa de partículas (sólidos) em suspensão (relação A/S) necessária para atingir determinado grau de clarificação. Esta razão (Equação 12) varia em função do tipo de suspensão e deve ser determinada experimentalmente em laboratório. A razão ar/sólidos também pode ser expressa em termos de *hold-up* de ar, normalmente determinado na seção de coleta e representa uma medida de quantidade de ar, expressa em porcentagem do volume total ocupada pelo gás.

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3sa(f.P-1)R}{SST.Q} \quad (12)$$

Onde A/S é a razão ar/sólidos (mg/mg); sa é a solubilidade do ar na temperatura do efluente (mL.L⁻¹); f é a fração de ar dissolvido à pressão P; P é a pressão absoluta (atm); SST são os sólidos suspensos (mg.L⁻¹); R é a vazão de recirculação da água saturada (m³.h⁻¹); e Q é a vazão do líquido afluente (m³.h⁻¹).

Outro parâmetro de grande importância na FAD é a taxa de aplicação, expressa pela relação Q/A, isto é, a vazão sobre a área da seção horizontal do flotor, usualmente dada em m³.m².h⁻¹ (m.h⁻¹). Esta unidade permite a comparação das variáveis operacionais entre colunas de dimensões diferentes. Semelhantemente aos conceitos desenvolvidos para decantadores (Di Bernardo, 1993), segundo o qual a taxa de aplicação é numericamente igual à velocidade crítica de sedimentação, no caso da flotação, a velocidade crítica de ascensão é também numericamente igual a taxa de aplicação. Portanto, para uma determinada vazão, quanto maior a velocidade ascensional das partículas, maior será a taxa de aplicação e menor será a área requerida para a câmara de flotação.

2.6.1 Mecanismos de geração de microbolhas de ar

Microbolhas (< 100 µm) são produzidas comumente em sistemas de flotação por ar dissolvido - FAD, podendo ser geradas também por outras técnicas como eletroflotação,

flotação por cavitação (*cavitation air flotation* - CAF) e flotação com gás *aphrons* (Rubio et al., 2002; Zhou et al., 1994). Na FAD, populações de bolhas com tamanho entre, aproximadamente, 30 μm e 100 μm são obtidas a partir da passagem de uma solução aquosa supersaturada com ar, e o tamanho médio das microbolhas geradas é relatado em aproximadamente 40 μm (Rubio et al., 2002).

A cavitação consiste na criação e crescimento de espaços ocupados por uma fase gasosa (vapor) em um líquido, sendo a primeira etapa da cavitação definida como nucleação (Ruckenstein e Djikaev, 2005; Zhou et al., 1994). Em soluções aquosas supersaturadas com ar, tal como ocorre na FAD, a formação de bolhas ocorre como o resultado de diversas interações entre o líquido e o ar dissolvido. Usualmente, pressões entre 304 e 507 kPa são utilizadas para gerar uma quantidade suficiente de bolhas pequenas (<100 μm , aproximadamente) na célula de flotação. De acordo com Zhou et al. (1994), estes níveis de pressão são duas ordens de magnitude menores que as pressões de supersaturação requeridas teoricamente para a nucleação espontânea de bolhas, implicando no fato de que a cavitação deva ser iniciada por outros processos distintos daqueles referentes a simples mudanças de pressão e difusão gás-líquido. Núcleos gasosos (cavidades) e pequenas bolhas podem ser gerados, de acordo com os princípios da cavitação, por um forte cisalhamento (ou alta turbulência) e altas velocidades de fluido (fenômenos que ocorrem em constritores de fluxo na FAD), os quais criam flutuações de pressão necessárias no líquido para que em algumas zonas, a pressão local diminua até o valor da pressão de vapor d'água. Ainda, um alto conteúdo de gás dissolvido, a presença de partículas sólidas no líquido e a rugosidade superficial das partículas e das paredes do recipiente facilitam a criação destas cavidades (Zhou et al., 1994).

Microbolhas podem ser geradas com a utilização de uma bomba centrífuga multifásica, que possibilita a cavitação da água e a dissolução do ar em água, sob pressão, durante o fluxo na linha (ação cisalhante de um ou mais rotores), sendo as bolhas formadas após a passagem da água saturada por uma válvula agulha. O emprego de bombas multifásicas, em substituição aos sistemas de saturação tradicionais, é um método que vem sendo objeto de pesquisas recentes na FAD, citando-se como exemplo, os estudos desenvolvidos por Han et al., (2007), Lee et al (2007) e Sohn et al. (2007). De acordo com estes autores, as bombas multifásicas apresentam diversas vantagens em relação aos

sistemas de geração de microbolhas de ar tradicionais. Dentre tais vantagens, destaca-se: (1) alta eficiência volumétrica, fornecendo uma grande massa de ar por unidade de volume de recirculação; (2) eliminação da necessidade do uso de câmaras de saturação; (3) o suprimento de ar pode ser por meio de compressores de baixa pressão ou a partir do próprio ar atmosférico. Neste último caso, não há necessidade do uso de compressores de ar. Ainda, essas bombas parecem possuir maior custo-benefício do que os vasos saturadores, além de serem mais seguras e de operação facilitada.

Rodrigues e Rubio (2003) e Rodrigues (2004) desenvolveram um medidor de distribuição do tamanho de bolhas chamado de LTM-BSizer, devido à importância do tamanho de bolhas para o processo de beneficiamento de minérios e para o tratamento de águas e efluentes por flotação. Os autores mostraram experimentalmente que o número de bolhas aumenta com a pressão de saturação, mas o tamanho e a distribuição de tamanhos é a mesma no intervalo 294-588 kPa. A diminuição da tensão superficial da água de 73 mN.m⁻¹ para 37 mN.m⁻¹, foi suficiente para aumentar significativamente o número de microbolhas formadas (3 a 8 vezes), para baixas pressões de saturação (294 e 196 kPa, respectivamente). Ainda, de acordo com Rodrigues e Rubio (2003), as microbolhas geradas com auxílio de vaso saturador são menores ($D_{32} = 35 \mu\text{m}$) do que as geradas com bomba centrífuga multiestágios ($D_{32} = 65 \mu\text{m}$).

Rubio e Zaneti (2009) mediram as bolhas formadas por bombas centrífugas multifásicas em suspensões contendo surfactantes. Os resultados mostraram que um diâmetro médio de Sauter de 75 μm pode ser atingido, configurando microbolhas (< 100 μm), ligeiramente maiores do que aquelas utilizadas em operações convencionais de FAD. Han et al. (2007), entretanto, demonstraram experimentalmente que a mudança de alguns parâmetros operacionais (pressão e quantidade de ar succionado), quando do emprego de bombas centrífugas para geração de bolhas na FAD, possibilita a obtenção de microbolhas de até 34 μm , para as condições otimizadas avaliadas.

Os mecanismos de interação bolhas-agregados mais aceitos e relatados na literatura (Solari e Gochin, 1992; Rubio et al., 2002; Carissimi e Rubio, 2005 e Rodrigues e Rubio, 2007; Oliveira, 2010) são mostrados de forma esquemática na Figura 5 e descritos resumidamente a seguir.

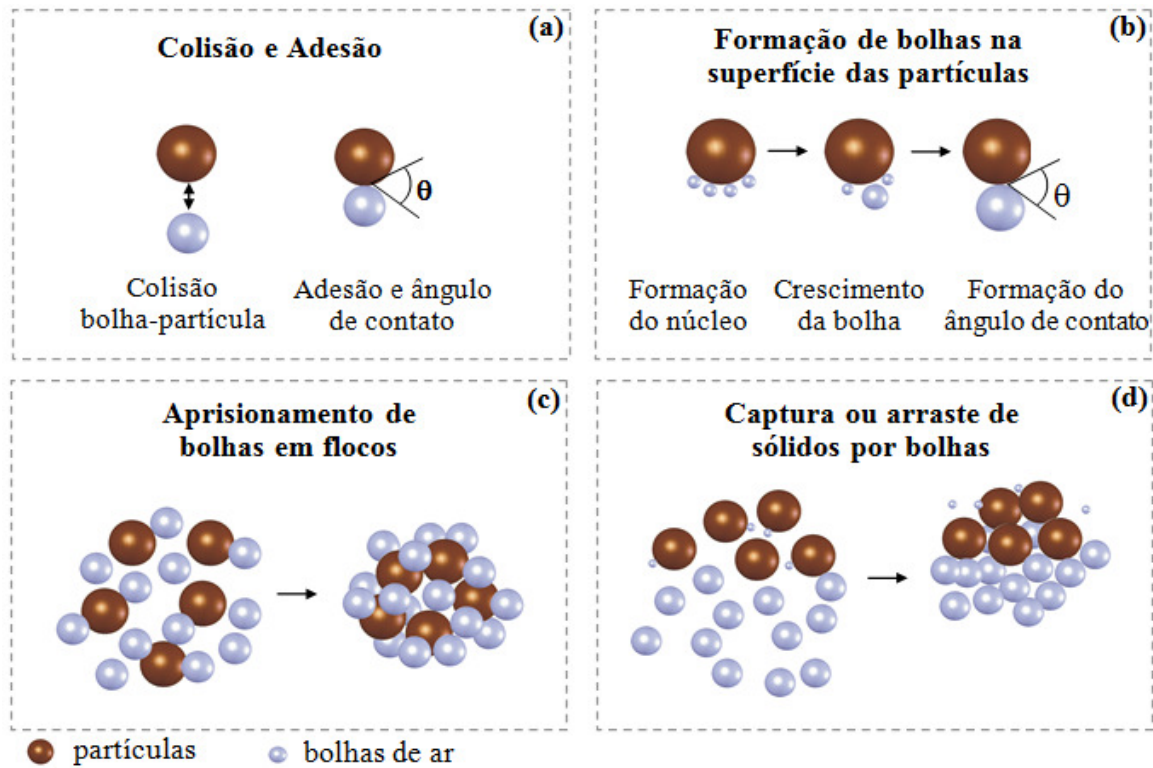


Figura 5. Representação esquemática dos mecanismos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na FAD. Fonte: Oliveira (2010).

a) Colisão e adesão. A colisão é controlada pela hidrodinâmica do sistema, sendo função dos movimentos relativos de partículas e bolhas, que são controlados por forças de cisalhamento, forças de atração gravitacional, forças de inércia e/ou momento das partículas e forças de difusão ou movimento *Browniano*. A adesão envolve estágios de indução (estreitamento da película líquida entre bolha-partícula), ruptura desta película líquida e deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio.

b) Formação de bolhas na superfície das partículas. A fração do ar dissolvido em água que não se converteu imediatamente em microbolhas no momento da depressurização, permanece em solução e cresce via nucleação na interface sólido-líquido. Assim, este fenômeno depende principalmente da concentração de ar dissolvido na água, do tempo de residência, da eficiência de geração de bolhas nas constrições de fluxo utilizadas e da concentração de partículas (ou gotículas no caso de óleos) em suspensão.

c) Aprisionamento de bolhas em flocos: Este fenômeno depende dos mesmos fatores do caso (b) e ocorre principalmente pelo crescimento dos flocos na presença de ar, na forma de microbolhas, formando os chamados flocos aerados. Como resultado, a densidade dos agregados bolha-partícula reduz drasticamente.

d) Arraste de sólidos por bolhas: corresponde ao arraste físico das microbolhas que atingem os flocos e auxiliam na ascensão, podendo ou não estarem aderidas aos mesmos. Este mecanismo é dependente principalmente do tamanho dos agregados, da concentração de partículas, da viscosidade e densidade do flotado, da altura da camada de flotado, dos regimes de fluxo, da velocidade de ascensão das bolhas e do tipo de célula de flotação.

É importante salientar que nos casos (a) e (b) da Figura 5, os mecanismos de colisão e adesão são influenciados pela tensão superficial e hidrofobicidade das partículas. Por outro lado, os mecanismos (c) e (d) ocorrem independentes das características superficiais da fase dispersa, mas dependentes das características físicas das estruturas dos agregados. Ou seja, a inclusão de bolhas de ar dentro da estrutura do floco não é função das forças de adesão, sendo que este mecanismo é mais acentuado em agregados irregulares e de maiores dimensões.

2.6.2 FAD com formação de flocos aerados

Flocos aerados (Figura 6) são estruturas compostas por partículas floculadas por polímeros de alto peso molecular e que possuem elevadas velocidades de ascensão em operações de flotação. O emprego de processos de agregação e separação sólido-líquido assistidos por flocos aerados é uma forma de desenvolver e otimizar os processos via flocação-flotação. As seguintes características principais destes agregados são reportadas: tamanho na ordem de milímetros; velocidade de ascensão significativamente maior do que a velocidade de bolhas de gás (ar) independentes; alta resistência ao cisalhamento em condições turbulentas; conformação alongada (tipo fibrosa), baixo teor de umidade e presença de grandes bolhas na sua estrutura (Owen et al., 1999; Carissimi e Rubio, 2005; Da Rosa e Rubio, 2005; Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio et al., 2007; Oliveira e Rubio, 2011a).

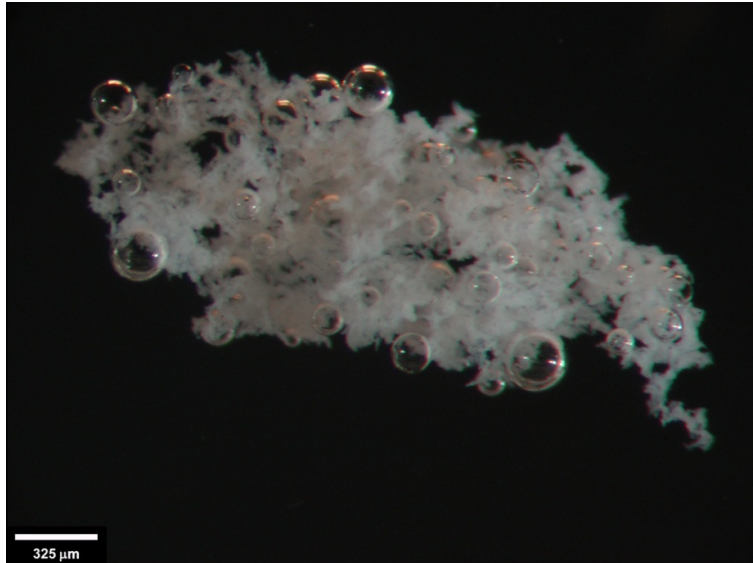


Figura 6. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado por um polímero não-iônico. Fonte: Oliveira (2010).

Dentro deste contexto, alguns autores sugeriram hipóteses dos fenômenos envolvidos na geração destes flocos, e alguns pesquisadores ainda sugerem que estes agregados são formados sob condições turbulentas, quando há injeção de ar na etapa de floculação (Rubio et al., 2003; Carissimi e Rubio, 2005; Da Rosa e Rubio, 2005; Oliveira, 2010). Dentre as principais hipóteses estão:

Precipitação de polímero na interface líquido/ar: precipitação de parte das macromoléculas com formação de flocos na presença de excesso de ar, ocasionando o aprisionamento de bolhas na estrutura polimérica.

Efeito *salting out*: As forças de repulsão entre o polímero e a fase aquosa são reduzidas pela presença de ar (fase hidrofóbica) e menos interstícios ficam disponíveis na molécula para serem preenchidos por água, resultando em flocos com característica alongada (estiramento das cadeias poliméricas) e maior teor de sólidos.

Coalescência de bolhas: O aprisionamento e a coalescência de bolhas ocorre no interior e na superfície dos flocos, resultando em uma maior resistência a desadesão das bolhas durante a ascensão do agregado. A elevada velocidade dos flocos aerados com relação às bolhas de ar pode ser devido a este fenômeno.

Precipitação heterogênea do gás: O fenômeno de precipitação do gás dissolvido com formação de bolhas é conhecido por cavitação (formação de cavidades gasosas) em uma fase líquida contínua. O primeiro estágio da cavitação, que consiste na formação dos primeiros núcleos de gás, é denominado nucleação de bolhas ou, por analogia ao mecanismo de precipitação de um sólido, também pode ser denominado precipitação do gás dissolvido.

O mecanismo de “bolhas floclantes” foi descoberto recentemente por Oliveira (2010) e Oliveira e Rubio (2011b). Os autores desenvolveram uma técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos, denominada CFA, que apresentou grande praticidade e eficiência na amostragem controlada de uma população elevada de flocos. O sistema permitiu, além da descoberta desta forma de floclação não reportada anteriormente, a avaliação completa e detalhada dos distintos mecanismos de geração de flocos aerados, sistemas multifásicos ar/sólidos/macromoléculas.

2.7 Floclação-flotação em coluna para o tratamento de efluentes de lavagem de veículos

O processo de floclação-flotação em coluna (FFC) consiste das seguintes etapas principais: geração de microbolhas de ar com uma bomba centrífuga multifásica, formação de flocos aerados com uma unidade de floclação hidráulica (Reator Gerador de Flocos – RGF[®]) e separação sólido-líquido em uma coluna de flotação. As principais unidades do processo em conjunto com filtração em areia e cloração final (FFC-AC) são mostradas na Figura 7.

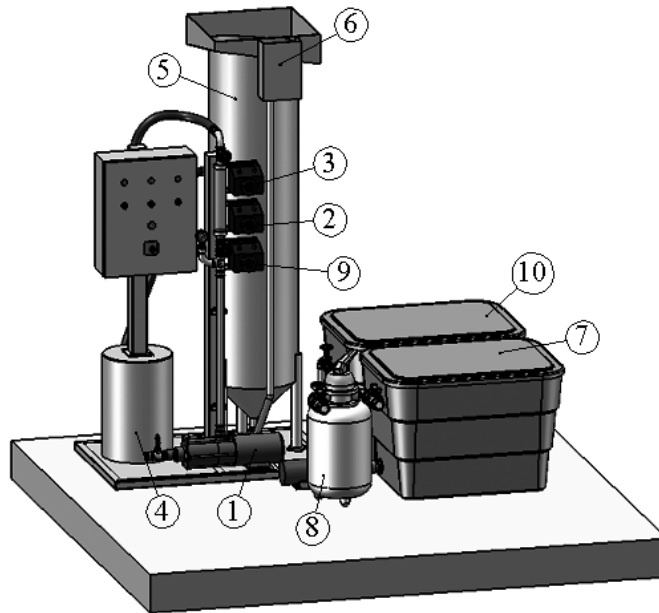


Figura 7. Sistema de flocculação-flotação em coluna, com unidades de filtração e oxidação com hipoclorito de sódio (FFC-AC): 1 - Bomba centrífuga multifase (unidade de geração de bolhas); 2 e 3 - Bomba de diafragma (dosagem de polímero e de regulador de pH); 4 - Reator Gerador de Flocos (RGF[®]); 5 - Coluna de flotação; 6 - Controle de nível da coluna de flotação; 7 - Reservatório intermediário; 8 - Filtro de areia; 9 - Bomba de diafragma (dosagem de hipoclorito de sódio); 10 - Leito de secagem de lodo.

A etapa de flocculação do processo FFC emprega um reator de mistura helicoidal, denominado Reator Gerador de Flocos (RGF[®]), que foi desenvolvido por Carissimi e Rubio (2005) e Carissimi (2007). Este dispositivo, que possui registro de patente, utiliza a energia cinética do fluxo hidráulico ao longo de uma tubulação para a dispersão de agentes coagulantes e/ou flocculantes e geração de agregados em um regime de fluxo pistão (*plug flow*). No processo FFC, o RGF[®] é utilizado com injeção de microbolhas de ar em linha, geradas pela bomba centrífuga multifase. Assim, além de a flocculação ser favorecida com uma turbulência (gradiente de velocidade) satisfatória e um curto período de residência, ocorre a dispersão das bolhas, que são aderidas e aprisionadas nos agregados durante a sua formação, gerando flocos aerados (Carissimi, 2003; Rodrigues e Rubio, 2003; Carrissimi e Rubio, 2005; Carissimi et al., 2007; Oliveira e Rubio, 2011a).

A Figura 8 mostra uma ilustração esquemática do RGF[®] com introdução de microbolhas de ar, soluções poliméricas na linha de fluxo do efluente que entram no reator e formação de flocos aerados.

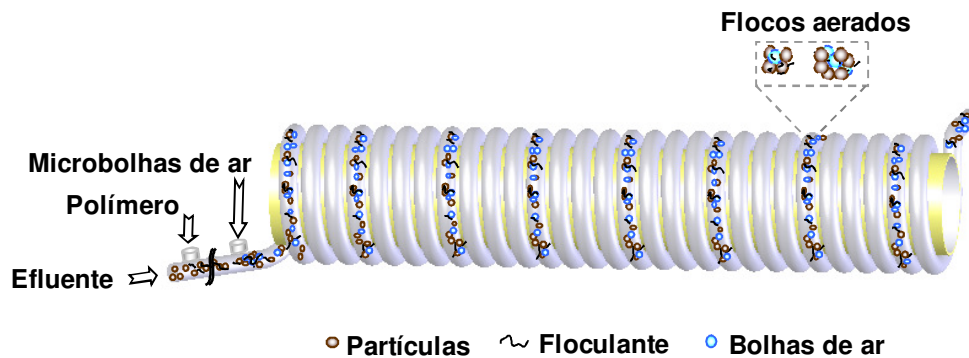


Figura 8. Esquema do Reator Gerador de Flocos (RGF[®]) com detalhe para a formação de flocos aerados. Fonte: Carissimi (2007) e Oliveira e Rubio (2010).

A etapa de separação sólido-líquido do processo FFC ocorre em uma coluna de flotação. Colunas de flotação estão sendo cada vez mais aplicadas na área ambiental, especialmente no tratamento de óleos e graxas, íons metálicos, tintas, e remoção de sólidos suspensos (Finch, 1995; Filippov et al., 2000; Capponi et al., 2006). Este dispositivo “vertical”, com uma maior razão altura/largura em relação as células de flotação do processo FAD, parece propiciar um melhor contato entre bolha-floco e facilitar uma rápida ascensão dos flocos aerados para o topo (superfície) da coluna (Rubio e Zaneti, 2009). Sua alta carga hidráulica e padrão de fluxo (pistão) são as principais vantagens observadas. A camada flotada na superfície da coluna é constituída por uma mistura de espuma e flocos aerados, sendo evacuada hidraulicamente pelo topo da coluna, e direcionada por gravidade para um leito de secagem de lodo. A água clarificada é removida pela base da coluna.

As características do FFC (compactidade, operação simplificada e eficiência de tratamento) estimulam sua aplicação como tratamento descentralizado de efluentes em estabelecimentos comerciais, residenciais e industriais. As principais vantagens desta abordagem são: customização e sustentabilidade do processo de tratamento; menor entrada de contaminantes nas estações de tratamento de esgotos e redução das necessidades de infraestrutura municipais.

A Tabela 4 apresenta alguns exemplos de equipamentos já comercializados pela empresa Hidrocicle (em operação) e suas capacidades de tratamento. Na Figura 9 pode ser visualizada a fotografia de um equipamento FFC, chamado comercialmente de “Renova”.

Tabela 4. Exemplos de empresas que utilizam o processo FFC, tipos de veículos e capacidade de tratamento.

Empresa / Localidade	Tipos de veículos lavados (demanda diária, veículos.dia⁻¹)	Capacidade de tratamento FFC (m.h⁻¹)
Brink's Segurança e Transporte de Valores Ltda / Porto Alegre-RS	Carro forte (12)	2500
Trensurb – metrô de Porto Alegre / Porto Alegre-RS	Trens (2)	2500
Auto Viação Redentor Ltda. / Porto Alegre-RS	Ônibus (300)	15.000
Iccila – Ind. Com. e Construções Ibagé Ltda./ Estrela-RS	Caminhões e maquinário pesado (5)	1.000
América Latina Logística / Curitiba-PR	Locomotivas	-
Soul – Sociedade de Ônibus União Ltda. / Alvorada-RS	Ônibus (50)	5.000
Transportes Coletivos Trevo S.A / Porto Alegre-RS	Ônibus (150)	15.000
Toniolo, Busnello – Túneis, Terraplanagem e Pavimentações S.A / Portão-RS	Caminhões e maquinário pesado de fábrica de asfalto	2500
Sulbra Veículos Ltda. / Porto Alegre-RS	Carros (45)	2500



Figura 9. Equipamento comercial de flocação-floação em coluna, filtração em areia e cloração com hipoclorito de sódio (“Renova”).

Zaneti (2007) e Rubio e Zaneti (2009) apresentaram estudos de desenvolvimento de um processo compacto de tratamento de efluentes via flocação-floação em coluna (FFC), visando o reúso de água na lavagem de veículos, em uma empresa de transportes (ônibus) de Porto Alegre. Foram avaliados pelos autores os efeitos dos seguintes fatores na eficiência do processo FFC: diferentes geometrias e tempos de residência de diferentes flocladores hidráulicos (acoplados em linha junto à coluna de flotação); o tempo de residência e a velocidade do fluxo na zona de contato bolha partícula; as condições operacionais na obtenção da melhor (maior) taxa de aplicação para o sistema FFC e a altura da coluna de flotação.

Os resultados obtidos pelos autores indicaram, em condições otimizadas, uma eficiência na diminuição de turbidez superior a 85% (turbidez residual inferior a 10 NTU) para taxas de aplicação de até 25 m.h^{-1} na coluna de flotação, sendo que a melhor condição de clarificação foi obtida com uma taxa de aplicação de 18 m.h^{-1} . Ainda, na remoção de cor, diminuição de turbidez e aumento da tensão superficial, as quatro configurações de flocação testadas, tiveram uma eficiência similar. Nas condições avaliadas para zona de contato bolha-partícula nos flocladores (50 e 110 mm de tubo), o aumento do tempo de residência e a diminuição na velocidade de fluxo na zona de contato bolha/partícula

(tubulação de 110 mm) mostraram efeito negativo sobre a eficiência de tratamento do sistema FFC. O tubo de ascensão de 50 mm (contato rápido) foi suficiente para a colisão e um eficiente contato entre microbolhas e flocos. Finalmente, entre as alturas testadas para coluna de flotação, a que apresentou melhores resultados na separação sólido/líquido (diminuição de turbidez) foi a de 1,8 m, apesar de ter sido verificada uma condutividade ligeiramente maior da água tratada nesta condição.

O processo apresentou, em termos gerais, uma elevada eficiência em termos de qualidade da água tratada, de área ocupada, de baixo consumo energético e de velocidade de separação sólido/líquido, possuindo grande potencial para aplicação em sistemas de reciclagem/reúso de água.

O desenvolvimento do processo FFC, pelo Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS, resultou em depósito de pedido de patente, publicado em 2010 (PI0802871-0) e atualmente em processamento. Os setores que aplicam esta tecnologia, fabricada e comercializada pela empresa Hidrocicle desde o ano de 2008, são principalmente empresas da área de transporte de passageiros e de carga, postos de combustíveis e lava rápidos comerciais. Outra empresa da área de saneamento que comercializa uma tecnologia similar, nestes mesmos setores produtivos, é a Aquafлот, empregando um sistema do tipo floculação e FAD – flotação por ar dissolvido (chamado comercialmente de ETAR[®] - Aquafлот, 2012), com registro de patente (INPI: 0006390-8), e revertendo royalties para a UFRGS.

2.8 Tratamento terciário de efluentes

O tratamento terciário de efluentes, também chamado de polimento, pode ser empregado com a finalidade de se obter remoções adicionais de substâncias e compostos presentes nas águas residuárias, antes de seu descarte em um corpo receptor e/ou para reúso/reciclagem de água. Em função das necessidades de cada aplicação, os processos de tratamento terciário são muito diversificados, e portanto, neste capítulo, são descritos os fundamentos de 3 diferentes processos utilizados na presente dissertação: desinfecção com cloro, adsorção em carvão ativado e filtração em areia.

2.8.1 Fundamentos da desinfecção de efluentes via cloração

De acordo com a US EPA (1999), o elevado uso de cloro na desinfecção de água e efluentes é justificado, principalmente, pelas seguintes características atrativas: inativação de diferentes patógenos, manutenção de concentração residual facilmente medida e controlada, baixo custo e ampla divulgação na literatura de sua eficácia em sistemas de tratamento.

O cloro é utilizado nas seguintes formas para a desinfecção de efluentes: líquida ou gasosa (Cl_2), hipoclorito de sódio ou de cálcio (NaOCl ou Ca(OCl)_2), dióxido de cloro (ClO_2) e cloraminas (NH_2Cl e NHCl_2). Para fins de reúso descentralizado de água, a utilização nas formas de Cl_2 e ClO_2 não é recomendada devido aos custos elevados e questões de segurança relacionadas a sua geração, manuseio e armazenamento. Hipocloritos de sódio ou de cálcio são mais indicados, pois o cloro livre, na forma de HOCl , requer tipicamente uma concentração mais baixa e um menor tempo de contato para um mesmo nível de inativação microbiológica (Metcalf e Eddy, 2006).

O cloro adicionado ao efluente pode reagir com uma grande variedade de constituintes, incluindo bactérias, vírus, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, sulfeto de hidrogênio, tanino, ácido úrico, ácido húmico, cistina, cianetos e fenóis (White, 1999). Em soluções aquosas, é facilmente hidrolisado, formando cloreto de hidrogênio e ácido hipocloroso (Reações 13 e 14). A sua ação desinfetante e oxidante é dependente do pH do meio, sendo que em pH neutro, as espécies ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl^-) coexistem. HOCl é um ácido fraco, ou seja, em termos químicos, isto significa que este composto se dissocia baseado no pH da solução, e a razão de HOCl versus OCl^- é determinada pelo pH. A partir de faixas de pH abaixo de 7, dicloraminas (NHCl_2) começam a ser formadas, e com a diminuição contínua de pH, tricloreto de nitrogênio é produzido (Cl_3N). Da faixa ácida para a neutra de pH, ocorre um aumento na proporção de HOCl , que possui um potencial de oxidação superior em relação ao OCl^- , gerado na faixa neutra para básica de pH (Bazzoli, 1993; Degrémont, 1979).



Amônia dissociada existe em equilíbrio com o íon amônio (NH_4^+), e a distribuição é dependente do pH e da temperatura do efluente. Em uma faixa de pH de efluente próxima a neutra, amônia existe na sua forma de amônio e, em uma razão mássica de nitrogênio amoniacal versus cloro maiores de 1:5, reage com HOCl para formar cloraminas (Reação 15).



O mecanismo específico de inativação de micro-organismos por compostos de cloro ainda não é totalmente elucidado. Entretanto, alguns estudos têm mostrado que a permeabilidade da membrana celular de bactérias é alterada na presença de cloro, fazendo com que o material citoplasmático (proteínas e ácidos nucleicos) seja liberado para o meio (White, 1999; Shang e Blatchley, 2001; Virto et al., 2005; Winward, 2007). Assim, a estabilidade da membrana celular exerceria efeito sobre a resistência bacteriana à desinfecção. De acordo com Li et al. (2002) e Li et al. (2004), para o caso da inativação de vírus, o mecanismo de inativação ocorre por danos causados ao genoma viral e as proteínas do capsídeo.

As características do efluente influenciam fortemente a eficácia de desinfecção pelo cloro livre (como HOCl). A reação com substâncias orgânicas e inorgânicas, por exemplo, reduz a disponibilidade de cloro livre para desinfecção, resultando em uma fase *lag* (Figura 10).

A cinética de reação do cloro com compostos inorgânicos, como por exemplo, a amônia (formação de monocloraminas), é mais rápida e ocorre precedentemente a desinfecção (reações com bactérias), pois provoca uma demanda instantânea. A reação com substâncias orgânicas, em contraste, é mais lenta e variável (Hendricks, 2006). Efluentes com carga orgânica elevada possuem uma alta demanda inicial de cloro, que necessita ser dosado em uma concentração inicial mais elevada.

O estado da arte sobre a aplicação de cloro tem mostrado que os sólidos suspensos, ou partículas, e substâncias orgânicas de efluentes são capazes de prover proteção aos micro-organismos. Winward et al. (2008) estudaram a influência da carga orgânica e de partículas na eficiência de desinfecção de águas cinzas com cloro. Segundo os autores, a concentração de compostos orgânicos não tem relação com a quantidade de coliformes

sobreviventes ao cloro, pois não afeta a resistência das bactérias ao tratamento. Contudo, a eficiência do cloro foi reduzida com o aumento da carga orgânica, devido ao aumento na demanda de cloro e a conseqüente redução do cloro residual. Foi reportado ainda, que a presença de partículas na água e o aumento no tamanho destas partículas resultam em um aprisionamento das bactérias, causando uma maior resistência a ação do cloro (fase *tailing* – Figura 10). Virto et al. (2005), por outro lado, sugerem que a presença de compostos orgânicos na água causam uma maior resistência das bactérias ao cloro, devido uma estabilização que promovem na membrana celular, impedindo o acesso do cloro aos componentes-chaves celulares para inativação.

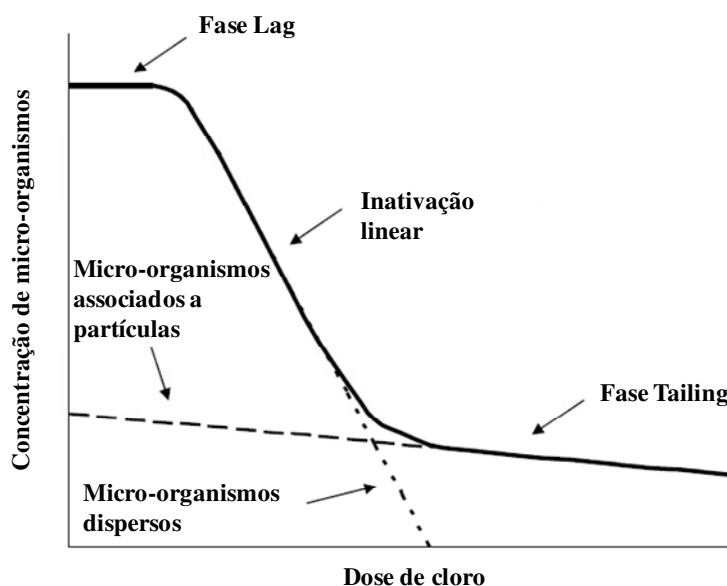


Figura 10. Curva de inativação de micro-organismos com aumento na dose de cloro. Fonte: Winward (2007).

Agregados microbianos ou micro-organismos aprisionados em partículas parecem mostrar maiores resistências a inativação por cloro comparado com micro-organismos livres ou não-aprisionados. Dietrich et al. (2003), no entanto, reportou que o cloro é capaz de penetrar na rede de micro e macro-poros das partículas de efluentes por difusão aproximadamente radial. Os autores demonstraram que o grau de penetração do cloro nas partículas é influenciado pela variação na concentração inicial de cloro e do tempo de reação. Entretanto, de acordo com Winward (2007), a remoção de sólidos suspensos, para remover micro-organismos (coliformes) associados a partículas e a diminuição na

concentração de compostos orgânicos, criando uma demanda estável de cloro e reduzindo o potencial de re-crescimento microbiano, são aspectos de extrema importância na desinfecção de efluentes para o reúso de água.

2.8.2 Fundamentos de adsorção no tratamento de efluentes

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), a adsorção é um processo de acumulação em uma interface (reativa) de substâncias que se encontram em solução. Consiste numa operação de transferência de massa, na qual o constituinte da fase líquida é transferido para a fase sólida, formando uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas. O “adsorbato” é a substância que está sendo removida da fase líquida na interface e o “adsorvente” é o sólido, líquido ou gás no qual ocorre a acumulação do adsorbato. Não existe miscibilidade entre essas fases, apenas uma região de atração na interface das mesmas, entre o adsorvente e algumas espécies químicas existentes na fase líquida (Moreira, 2005).

A adsorção pode ser de natureza química ou física. Na adsorção química (quimissorção) há formação de uma reação química entre a molécula de sorvato e a superfície do adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, formando camadas (monocamada ou multicamadas) de substância adsorvida (poluente) na superfície do adsorvente. Por sua vez, na adsorção física (fisiosorção), não há a formação de ligações químicas e alterações químicas nas moléculas adsorvidas. Este fenômeno envolve somente forças intermoleculares relativamente fracas, podendo ser formadas várias camadas de moléculas adsorvidas.

As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do sorvato e podem ser classificadas em três tipos principais: forças van der Waals (dispersão e repulsão), forças eletrostáticas (polarização e as interações dipolo e quadrupolo) e forças hidrofóbicas. A contribuição de forças tipo van der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre as moléculas do sorbato dependerão do sistema adsorvente/sorbato, atuando na presença de adsorventes que possuam estrutura iônica. As forças de dispersão, também chamadas de forças de London, pertencem ao grupo das forças de van der Waals e são geralmente muito fracas. Estas

forças resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade eletrônica das moléculas vizinhas. Também pertencentes ao grupo das forças de van der Waals, as forças repulsivas refletem o tamanho finito das moléculas do sorvato (Schwanke, 2003).

Uma vez que a adsorção é um fenômeno diretamente relacionado às características de superfície do sólido, outros fatores que influenciam este mecanismo são a área superficial (disponível para reações entre os sítios superficiais e as substâncias em solução) e estrutura do poro (tamanho superior ao tamanho molecular do sorvato), tamanho de partícula e distribuição granulométrica, e química de superfície (presença de grupos funcionais específicos na superfície do sorvente). Sendo assim, é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa. Os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro como macroporos (>50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (< 2 nm).

Os adsorventes mais aplicados em escala industrial são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as zeólitas sintéticas, também denominadas peneiras moleculares. Os três primeiros, usualmente designados por adsorventes amorfos, apresentam áreas específicas entre 200 e 1200 m².g⁻¹ e uma ampla distribuição de tamanhos de poros. As peneiras moleculares apresentam tamanhos de poros uniformes e definidos pela sua estrutura cristalina.

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes conhecidos e é um dos mais utilizados atualmente. Geralmente é produzido a partir da decomposição térmica controlada de material carbonáceo (madeira, casca de coco, casca de arroz, ossos de animais, carvão mineral entre outros) a temperaturas de até 600° C, seguida pela ativação, que visa submeter o material carbonizado à reações secundárias, visando o aumento da área superficial. Neste caso, a partícula carbonizada é ativada por vapores de água, gás carbônico ou outro agente oxidante, enquanto que a ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco a temperaturas superiores a 300° C.

As principais características do carvão ativado são uma área específica entre 600 e 1200 m².g⁻¹, massa específica de 0.4 g.cm⁻³ e diâmetro médio dos poros de 29 nm (Metcalf

e Eddy, 2003; Sincero e Sincero, 2003). As duas classificações existentes para o tamanho de partículas são: pulverizado, tipicamente com diâmetro inferior a 0,074 mm, e granular, com diâmetro superior a 0,1 mm.

Uma aplicação sustentável de carvão ativado depende de meios eficientes de regeneração ou reativação do mesmo após sua capacidade de adsorção estar esgotada (Metcalf e Eddy, 2003). Neste caso, regeneração é o termo usado para descrever todos os processos que são utilizados para recuperar a capacidade de adsorção do carvão exausto (saturado). Dentre os principais métodos estão: adição de agentes químicos para oxidar o material adsorvido, vapor d'água ou solventes para liberar o material adsorvido e processos de conversão biológica. Tipicamente, parte da capacidade de adsorção do carvão (aproximadamente 4 a 10%) é perdida no processo de regeneração, dependendo da natureza dos compostos adsorvidos e do método de regeneração utilizado (Metcalf e Eddy, 2003).

Processos de tratamento de águas e efluentes envolvendo carvão ativado granular são realizados comumente através da passagem do líquido a ser tratado por um leito de carvão ativado mantido em um reator (ou contator). Sistemas de contadores com carvão ativado podem ser com corrente de alimentação pressurizada ou gravitacional, fluxo ascendente ou descendente em leito fixo e leito expandido com fluxo ascendente ou em contracorrente (Metcalf e Eddy, 2003). O uso de carvão ativado pulverizado em leito fixo ou expandido não é realizado devido a diversos problemas operacionais existentes, tais como aumento de queda de pressão em leito fixo e baixa velocidade de sedimentação ou fluidização das partículas do material em leito expandido/fluidizado (Serpa et al., 2004). Sendo assim, carvão ativado pulverizado é comumente utilizado em tanques em batelada ou em reatores de mistura completa, necessitando-se, em alguns casos, de uma etapa posterior de separação sólido-líquido para segregação do material adsorvente exausto.

2.8.3 Fundamentos da filtração em areia

Diante de uma crescente demanda por águas de reúso de qualidade elevada, a filtração em areia se constitui em uma alternativa de tratamento terciário atraente, principalmente, em países em desenvolvimento, na medida em que possui reduzidos custos de instalação e manutenção, aliados à facilidade operacional e à dispensa da utilização de

produtos químicos. A remoção de partículas suspensas residuais pela filtração resulta em uma água tratada com maior clarificação e qualidade estética, além de auxiliar na redução de microrganismos associados a partículas. Paradoxalmente, esta tecnologia encontra-se mais disseminada em países de regiões desenvolvidas como Europa e América do Norte (Hamoda et al., 2002).

Embora a filtração em areia seja aplicada no tratamento de águas para consumo há bastante tempo, os mesmos critérios de projeto para os filtros a serem utilizados no tratamento de efluentes não podem ser derivados diretamente da experiência dos sistemas de tratamento de água para abastecimento. Nestes sistemas, os filtros operam em taxas de aplicação constantes e, normalmente, sob uma carga de sólidos suspensos relativamente estável. Em contrapartida, em estações de tratamento de efluentes, onde a filtração em areia é utilizada como tratamento terciário, a menos que exista uma etapa de equalização, variações na vazão e na carga de sólidos ocorrem simultaneamente. Além disso, quando o teor de sólidos suspensos é elevado, a colmatação do leito filtrante é mais rápida, com o acréscimo da perda de carga e a consequente redução da carreira de filtração (intervalo de tempo decorrido entre o momento em que um filtro é colocado em operação e o momento em que ele é submetido a uma limpeza).

Os filtros de areia podem ser operados com fluxo ascendente ou descendente, sendo este último mais usual. Em fluxo descendente, a massa líquida pode fluir sob pressão ou por gravidade. Unidades de filtração em areia pressurizadas têm sido amplamente utilizadas em aplicações industriais, sendo muitas vezes referidas como leitos fixos de filtração rápida. De acordo com Metcalf e Eddy (2003), as principais variáveis que precisam ser consideradas no projeto destas unidades são as características do efluente (natureza dos sólidos suspensos) profundidade do leito filtrante, a distribuição granulométrica do meio granular (coletor) e a taxa de filtração.

De maneira genérica, diâmetros menores de coletores (grãos de areia) fornecem uma área superficial maior, e portanto, maiores eficiências de remoção de partículas, mas também requerem um maior consumo energético (bombeamento). Em aplicações industriais, o diâmetro de grãos comumente utilizado varia entre 0,6 a 1,2 mm, embora, para aplicações específicas, outras faixas de tamanhos podem ser especificados. Alguns

autores sugerem que a profundidade de leitos fixos de filtração em areia seja entre 0,6-1,8 m, independentemente da aplicação, sendo estes valores vinculados a taxa de aplicação (Colson et al., 1991; Ives, 1996; Kawamura, 1999).

A filtração em areia é o resultado da ação conjunta de três principais mecanismos: transporte, aderência e arraste. O mecanismo de transporte é, de um modo geral, um fenômeno físico, responsável pela condução de partículas suspensas no líquido para as proximidades da superfície dos grãos do meio granular, e influenciado principalmente por parâmetros de transferência de massa (tamanho dos grãos do meio filtrante, taxa de filtração, temperatura do efluente, densidade e tamanho de sólidos suspensos). Quando as partículas estão muito próximas dos coletores, a atuação de forças superficiais ocasiona a adesão entre partículas-coletores e partículas-partículas previamente aderidas, sendo este mecanismo influenciado pelo tipo e dosagem de coagulante ou floculante aplicado no tratamento primário e pelas características do efluente e do meio filtrante.

À medida que prossegue a carreira de filtração, as partículas removidas da água tratada acumulam-se na superfície dos coletores, diminuindo os espaços intergranulares e, conseqüentemente, aumentando as forças cisalhantes que atuam sobre o material depositado. Quando estas forças atingem valores que superam as forças superficiais (adesão), as partículas são desprendidas e arrastadas para camadas interiores do meio filtrante, sendo posteriormente carregadas junto com a água filtrada e aumentando a turbidez residual. Este fenômeno é chamado de transpasse (Di Bernardo, 2005) e significa que o meio filtrante não é mais capaz de reter impurezas, ocasionando um aumento do número de microorganismos presentes na água filtrada. Este aumento da turbidez e da concentração de micro-organismos poderá prejudicar um processo subsequente de desinfecção. Neste sentido, é sugerido o encerramento da carreira de filtração quando da ocorrência de uma das seguintes condições: a) quando a perda de carga, em função da retenção de partículas, atinge o valor máximo de projeto; ou b) quando a clarificação da água filtrada não atende a critérios de qualidade pré-estabelecidos.

Os métodos de lavagem de filtros de areia podem ser classificados em quatro principais categorias: a) lavagem exclusivamente com água; b) lavagem com água e lavagem auxiliar superficial ou sub-superficial; c) lavagem inicial com ar seguida de

lavagem com água; e d) lavagem com ar e água simultaneamente. O efluente tratado pelo processo anterior ao tratamento terciário é comumente utilizado para a retrolavagem do filtro.

3 EXPERIMENTAL

O processo de floculação-flotação em coluna, seguido de filtração em leito de areia (FFC-A) foi aplicado em dois estudos piloto: um estudo em um sistema de reciclagem de água de um lava rápido comercial (LRC), onde também foi aplicada uma cloração final, com hipoclorito de sódio, e um estudo de tratamento de efluentes de um posto de manutenção de locomotivas (PML). Estudos preliminares e complementares de coagulação-floculação e tratamento terciário (cloração com hipoclorito de sódio e adsorção em carvão ativado) foram conduzidos em nível de bancada, no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (Figura 11). Além disso, nos estudos no LRC, foi aplicado um balanço de massa de SDT e Cl^- na água de reúso, foi estimado o risco microbiológico do efluente e da água de reúso e foi realizada uma pré-avaliação econômica e operacional do processo FFC-A seguido de cloração final.



Figura 11. Esquema da metodologia de estudos em bancada e em nível piloto.

3.1 Materiais e reagentes

Neste item são descritos os reagentes e equipamentos utilizados nos estudos de campo e de laboratório.

Os reagentes utilizados nos estudos em nível de bancada (laboratório) e piloto (LRC e PML) são listados na Tabela 5.

Tabela 5. Reagentes utilizados nos estudos em laboratório e piloto (LRC e PML).

Reagente	Fabricante / Fornecedor	Estudo
Polímero Base Tanino (PBT) - Tanfloc SL	Tanac	LRC, PML (piloto e bancada)
Policloreto de alumínio (PAC) - Waterfloc	QGS Química	PML (piloto e bancada)
Polímero aniônico - Flonex 9045	Faxon	PML (piloto e bancada)
Hidróxido de sódio (NaOH) - P.A. 4-6%	Labsynth	LRC, PML (bancada)
Hidróxido de sódio (NaOH) comercial (75%)	Igarassu	PML (piloto)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) - P.A.	Labsynth	LRC, PML (bancada)
Hipoclorito de sódio (NaOCl) - P.A.	Vetec	LRC, PML (piloto e bancada)
Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)	Labsynth	LRC, PML (bancada)
Carvão ativado granular	Carbonafra	PML (bancada)
Dodecil sulfato de sódio - desengraxante alcalino a base de micro-emulsões	Diversos	LRC, PML (piloto)
Caulim	Cadam	PML (bancada)
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃) - P.A.	Merck	PML (bancada)

No processo de tratamento dos efluentes em escala piloto, tanto no LRC como no PML, foi utilizado um equipamento de floculação-flotação em coluna, seguido de um leito fixo de filtração (FFC-A). Os dados operacionais e características construtivas do equipamento FFC-A são resumidos na Tabela 6.

Estudos de coagulação-floculação em bancada foram realizados em um equipamento de Teste de Jarros (*Jar-Test*), modelo JT 101, 6 jarros.

Tabela 6. Processo FFC: parâmetros operacionais e características construtivas.

Unidade de geração de bolhas (BCM)	
Marca/modelo da bomba centrífuga multifásica	Schneider/ME-AL 1315
Saturação completa do fluxo	Sim
Vazão de reciclo, %	-
Pressão de saturação, atm	2-4
Intervalo de Diâmetro de bolhas, μm	5-250 ^a
Diâmetro de bolhas Sauter (D_{32}), μm	75 ^a
Válvula agulha, polegada	0,5
Unidade de flocação (RGF[®])	
Diâmetro do tubo, m	0,0254
Comprimento total, m	12
Tempo de retenção (tr), s	22
Gradiente de velocidade (G), s^{-1}	660
Número de Camp	14520
PBT, mg.L^{-1}	80-350
Bomba de dosage	Diafragma
Unidade de flotação (coluna)	
Diâmetro, m	0,4
Altura, m	1,8
Tempo de retenção (tr), s	814
Taxa de aplicação, m.h^{-1}	8
Unidade de filtração (filtro de areia)	
Marca/modelo	Dacor/DFR-12
Diâmetro de grãos, mm	3-4
Vazão de tratamento, $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$	3
Diâmetro do filtro, m	0,32
Altura do filtro, m	0,72

^aMedido de acordo com a técnica reportada por Rodrigues e Rubio (2003)

Nas Tabelas 7 e 8 estão especificados os demais equipamentos e materiais utilizados nos estudos de campo no LRC e PML.

Tabela 7. Especificação de equipamentos e materiais utilizados no LRC.

Equipamento	Especificações
Reservatório de efluente bruto Marca: plastifibra	Material: fibra de vidro Formato: retangular Volume: 250 L Base menor: 0,75 m; Base maior: 0,92 m Altura: 0,63 m
Reservatório intermediário Marca: plastifibra	Material: fibra de vidro Formato: cilíndrico Volume: 420 L Diâmetro: 0,81 m Altura: 1,10 m
Leito de secagem de lodo Marca: Plastifibra	Material: fibra de vidro Formato: retangular Volume: 250 L Base menor: 0,75 m; Base maior: 0,92 m Altura: 0,63 m
Reservatório de água de reúso Marca: plastifibra	Material: fibra de vidro Formato: redondo Volume: 1500 L Diâmetro menor: 1,20 m; diâmetro maior: 1,54 m Altura: 1,05 m
Reservatório de água de <i>makeup</i> Marca: plastifibra	Material: fibra de vidro Formato: redondo Volume: 1500 L Diâmetro menor: 1,20 m; diâmetro maior: 1,54 m Altura: 1,05 m
Quadro elétrico Marca: Cemear	Altura: 0,5 m Largura: 0,3 m Profundidade: 0,10 m
Bomba do filtro de areia Marca: Eletroplás Modelo: ICS 50	Tipo: motobomba centrifuga Potência: 0,5cv (3500 rpm) Alimentação: 220 v (monofásica)
Bomba dosadora (2) Marca: Exatta Modelo: EX 20	Tipo: diafragma Vazão: 20 L.h ⁻¹ Alimentação: 220 v
Manômetro Marca: Valsul	Material: glicerinado Mostrador: 2.1/2" Rosca: 1/4" Escala: 0 a 1000 kg.cm ²
Rotâmetro (medição de vazão de efluente) Marca: Applitec Modelo: AP1300	Range de medição: 0 – 1500 L.h ⁻¹

Tabela 8. Especificação de equipamentos e materiais utilizados no PML.

Equipamento	Especificação
Tanque agitado Marca: Plastifibra	Material: fibra de vidro Formato: redondo Volume: 1500 L Diâmetro menor: 1,20 m; diâmetro maior: 1,54 m Altura: 1,05 m Potência motor: 0,25 cv (1710 rpm) Hélice: 2 pás (0,13 m) Haste vertical: 0,75 m
Bomba de alimentação do tanque agitado Marca: Eletrolás (modelo ICS 50)	Tipo: motobomba centrifuga Potência: 0,5 cv (3500 rpm) Alimentação: 220 v (monofásica)
Bomba dosadora (3) Marca: Exatta Modelo: EX 20	Tipo: diafragma Vazão: 20 L.h ⁻¹ Alimentação: 220 v
Reservatório intermediário Marca: Plastifibra	Formato: cilíndrico Volume: 420 L Diâmetro: 0,81 m Altura: 1,10 m
Leito de secagem de lodo	Material: alvenaria Formato: retangular Comprimento: 2,3 m Largura: 2,1 m Altura: 1 m
Quadro elétrico Marca: Cemear	Altura: 0,5 m Largura: 0,3 m Profundidade: 0,10 m
Manômetro Marca: Valsul	Material: glicerinado Mostrador: 2.1/2" Rosca: 1/4" Escala: 0 a 1000 kg.cm ²
Rotâmetro (medição de vazão de efluente) Marca: Applitec Modelo: AP1300	Range de medição: 0 – 1500 L.h ⁻¹

3.2 Métodos

A metodologia utilizada neste trabalho é descrita nos quatro capítulos a seguir. estudos de tratamento e reciclagem de água em um lava rápido comercial (LRC); estudos de tratamento de efluentes de um posto de manutenção de locomotivas (PML); estimativa de risco microbiológico; estudos em nível de bancada (coagulação/floculação e tratamento terciário – desinfecção e adsorção); pré-avaliação econômica e operacional. Os efluentes

bruto e tratado (ou água de reúso) foram analisados pelos parâmetros de qualidade listados na Tabela 9, em conformidade com a metodologia proposta por APHA (2005).

Tabela 9. Métodos de análise de parâmetros químicos, físico-químicos e microbiológicos dos efluentes bruto e tratado (ou água de reúso).

Parâmetro	Método de análise	Unidade
DQO	Standard methods – 5210 B	mgO ₂ .L ⁻¹
DBO	Standard methods – 5220 B	mgO ₂ .L ⁻¹
pH	Standard methods – 4500 H+	-
Fenóis Totais	Standard methods – 5530 C	mgC ₆ H ₅ OH.L ⁻¹
Surfactantes Totais	Standard methods – 5540 C	mgMBAS.L ⁻¹
Óleos e Graxas Totais	Standard methods – 5520 B	mg.L ⁻¹
Sulfeto Total	Standard methods – 4500 D	mgS ⁻² .L ⁻¹
Fósforo Total	Standard methods – 4500 P A	mgP.L ⁻¹
Nitrogênio Total	Standard methods – 4500 NH ₃ C	mgN.L ⁻¹
<i>E. Coli</i>	Standard methods – 9223 B	N.M.P./100 mL
Coliformes Totais	Standard methods – 9223 B	N.M.P./100 mL
Sólidos Totais (ST)	Standard methods – 2540 B	mg.L ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais (SST)	Standard methods – 2540 D	mg.L ⁻¹
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	Diferença entre ST e SST	mg.L ⁻¹
Turbidez	Standard methods – 2130 B	NTU
Tanino	Standard methods – 5550 B	mg.L ⁻¹
Condutividade	Standard methods – 2520 B	µS.cm ⁻¹
Cloreto	Cromatografia iônica ¹	mg.L ⁻¹

¹Cromatógrafo iônico marca Metrohm (modelo 861 Compact Advanced IC).

3.2.1 Estudos de tratamento e reciclagem de água em um lava rápido comercial (LRC)

Os estudos de tratamento e reciclagem de água foram realizados em um lava rápido comercial (LRC) chamado “Ecoagua”, localizado em Porto Alegre/RS. Este LRC possui capacidade para a lavagem de 30 carros por dia, e funcionamento em dois turnos diários (10 h.dia⁻¹), de 6 a 7 dias por semana. O tipo de lavagem utilizado foi a “lavagem à jato manual”, com a máquina lavadora sendo manuseada por operadores (Figura 12).

O processo de lavagem incluiu as seguintes etapas principais: um pré-enxágue (remoção de sujidades mais grosseiras da superfície e rodas do veículo), aplicação de desengraxante (dodecil sulfato de sódio como tensoativo em micro-emulsões), primeiro enxágue (para remoção do desengraxante e das sujidades), e um enxágue final.



Figura 12. Lavagem de carros à jato manual no LRC.

Caracterização do efluente

Neste sistema, foram realizadas seis amostragens, para a caracterização do efluente gerado no LRC. As amostras foram coletadas no Amostrador 1 (Figura 13), após o dispositivo de separação água-óleo, e analisadas por parâmetros químicos, físico-químicos e microbiológicos (Tabela 9).

Tratamento e reúso de água com o processo FFC, filtração em areia e cloração com hipoclorito de sódio

A Figura 13 mostra um fluxograma do sistema de reciclagem de água proposto. Neste sistema, os efluentes de lavagem do LRC foram coletados por canaletas no piso e direcionados por gravidade a um dispositivo de separação água-óleo (SAO), posicionado a jusante da pista de lavagem de carros (exigência ambiental municipal). Este dispositivo auxilia o processo de tratamento de efluentes com a remoção de óleo livre (dispersões constituídas por gotas com diâmetro superior a $150\ \mu\text{m}$). Partículas de areia também foram retidas nas canaletas no piso. O processo FFC (dosagens de PBT entre de $80\text{-}350\ \text{mg.L}^{-1}$),

seguido por um leito fixo de filtração em areia (FFC-A) (Figuras 14 a 16) foi instalado após a SAO. O lodo gerado pelo processo foi acumulado em um leito de secagem e destinado, juntamente com a areia da pista de lavagem, para aterro industrial. Em dias de precipitação pluviométrica mais intensa, o efluente misturado com água de chuva, foi direcionado para a rede de drenagem pluvial, mediante o auxílio de válvulas esfera instaladas após a SAO.

A água de reúso (efluente tratado via FFC-A) foi empregada em etapas do processo de lavagem: pré-enxágue e primeiro enxágue. Água de *makeup* – de abastecimento público (DMAE³) – foi utilizada no enxágue final, conforme recomendado por Metcalf e Eddy (2006) e Brown (2002), para a remoção de sais dissolvidos antes dos carros serem secos e reposição de perdas (evaporação e carregamento). Portanto, o sistema de reciclagem de água foi configurado como uma operação semi-fechada. Os volumes das águas do processo de lavagem (água de reúso e água de *makeup*) foram monitorados diariamente mediante o uso de hidrômetros (Figura 17) e as características das águas componentes do sistema foram analisadas semanalmente, em amostragens realizadas nas segundas-feiras. Um ciclo de água foi contabilizado quando o volume total de água utilizado nas lavagens ultrapassou a capacidade de armazenamento do sistema (10 m³).

As amostras de efluente foram coletadas na alimentação do Reservatório de Efluente (Amostrador 1) e as amostras da água de reúso foram coletadas após o filtro de areia ou após a cloração final (Amostrador 2). Na Figura 13 podem ser visualizados estes pontos de amostragem. Amostras simples foram utilizadas para análise de pH, óleos e graxas, sulfeto, fenóis, coliformes fecais e totais. Amostras compostas (5 alíquotas em 2 horas) foram utilizadas para DQO, DBO, sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos (SDT), cloreto, turbidez, condutividade, fósforo total; nitrogênio total Kjeldahl, tanino e surfactantes, utilizando os métodos listados na Tabela 9.

³ Departamento Municipal de Água e Esgoto (Município de Porto Alegre)

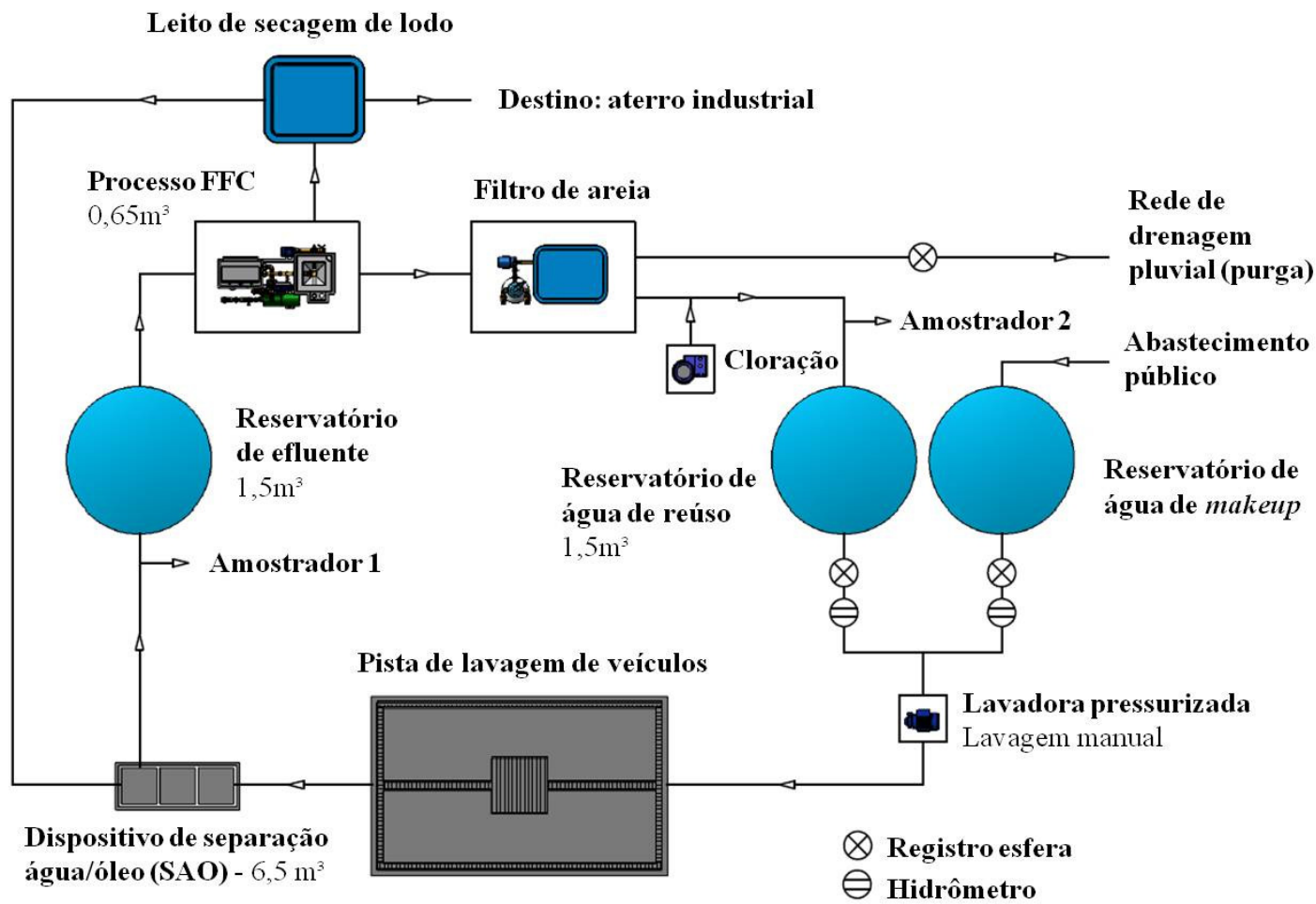


Figura 13. Fluxograma e unidades componentes do sistema de tratamento e reciclagem de água no LRC e suas capacidades de armazenagem (volume útil). Capacidade de armazenagem total do sistema – 10m³.



Figura 14. Equipamento FFC-A instalado no LRC: 1 - Bomba centrífuga multifase; 2 - RGF[®]; 3 - Coluna de flotação; 4 - Painel elétrico; 5 - Bomba peristáltica (dosagem de PBT); 6 - Bomba peristáltica (dosagem de hipoclorito de sódio); 7 - Reservatório intermediário; 8 - Rotâmetro; 9 - Manômetro.



Figura 15. Processo FFC-A. Vista superior do topo da coluna de flotação.



Figura 16. Processo FFC-A. Vista superior do leito de secagem de lodo.



Figura 17. Hidrômetros instalados no LRC: a) água de *makeup* (abastecimento público) e b) água de reúso (Processos FFC-A ou FFC-AC).

O aumento de concentração dos parâmetros de qualidade analisados em função dos ciclos de água foi monitorado com ajuste de dados utilizando regressão linear por mínimos quadrados. As Equações 16 e 17 foram utilizadas para regressão linear e para o coeficiente de determinação (Montgomery, 1991).

$$y = b_0 + b_1x \quad (16)$$

$$R^2 = \frac{S_{xy}}{S_x \cdot S_y} \quad (17)$$

Onde y é o resultado observado (valor do parâmetro); b_0 e b_1 são parâmetros de ajuste; x é a variável independente (tempo); R^2 é o coeficiente de determinação; S_x e S_y são os desvios padrão de x e y , respectivamente; e S_{xy} é a covariância.

Adicionalmente, as seguintes hipóteses foram consideradas:

$H_0: R^2 < 0,7$ – O parâmetro avaliado não é função dos ciclos de água;

$H_1: R^2 \geq 0,7$ – O parâmetro avaliado depende dos ciclos de água. Neste caso, o coeficiente (b_1) da variável tempo dita se os valores crescem ($b_1 > 0$), decrescem ($b_1 < 0$), ou permanecem estáveis ($b_1 = 0$).

O estudo piloto foi dividido em duas Campanhas distintas. A Campanha 1 apresentou duração de 6 semanas e o sistema de reciclagem de água foi operado com tratamento do efluente da SAO pelo processo FFC-A. A Campanha 2 teve início 4 semanas depois da Campanha 1, após ser realizado o descarte do efluente e da água de reúso armazenada (purga). Nesta segunda Campanha, que possuiu duração de 14 semanas, foi aplicada uma cloração final (processo FFC-AC). A dosagem de cloro foi feita em linha, a partir de uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl), padronizada semanalmente de acordo com a APHA (2005), em uma dosagem fixa de $0,5 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Esta dosagem foi utilizada por ser considerada conservadora (baixa), em relação a prevenção de um aumento excessivo na concentração residual de íons cloreto na água de reúso, que aceleram processos de corrosão na superfície dos veículos (Nace, 1975).

3.2.2 Estudo de tratamento de efluentes de um posto de manutenção de locomotivas (PML)

O estudo de tratamento de efluentes de um posto de manutenção de locomotivas (PML) foi realizado em uma unidade da América Latina Logística (ALL), um típico terminal intermodal rodoferroviário, localizado em Canoas/RS.

Os efluentes do PML foram provenientes de duas diferentes atividades: a) lavagem de piso da área de manutenção de locomotivas (Figura 18) e b) lavagem de locomotivas (Figura 19). A corrente de efluentes gerada na atividade “a” é coletada por canaletas e direcionada por gravidade para a caixa separadora água-óleo (SAO). A corrente de

efluentes gerada na atividade “b” é misturada com a corrente “a” em canaletas antes da SAO. O tipo de lavagem utilizado para as locomotivas e peças é a lavagem à jato manual (maquina lavadora pressurizada).



Figura 18. Área de manutenção de locomotivas do PML.



Figura 19. Área de lavagem de locomotivas do PML: lavagem à jato manual.

Os efluentes do PML são tratados em uma Estação de Tratamento de Efluentes - ETE, constituída por caixa separadora água-óleo (SAO), tanque de coagulação-sedimentação, tanque de aerção e dois leitos de secagem de lodo. O efluente tratado é emitido em um curso hídrico e o efluente pluvial (água da chuva), em função de caimento

do piso, é direcionado para as canaletas da área de lavagem das locomotivas e misturado com os demais efluentes.

Para a realização do estudo, foi instalada uma estação de tratamento de efluentes, em escala piloto, a jusante do dispositivo de separação água-óleo (SAO). Os principais componentes desta unidade (Figuras 20 a 23) foram um tanque agitado e um equipamento de FFC-A. No tanque agitado, eram adicionados os reagentes PAC e NaOH, para a coagulação e ajuste de pH, nas condições obtidas em bancada e otimizadas em campo. No processo FFC-A, previamente ao RGF[®], uma poliacrilamida aniônica (Flonex 9045) era adicionada em linha, para a formação de flocos aerados e posterior separação sólido-líquido na coluna de flotação e filtração final em leito de areia. O efluente tratado foi descartado no curso hídrico existente, enquanto que o lodo gerado pelo processo era acumulado no leito de secagem existente no local e, posteriormente, destinado à um aterro industrial, de acordo com procedimentos do PML.



Figura 20. Estação de tratamento de efluentes em nível piloto instalada no PML (tanque agitado e processo FFC-A): 1- Coluna de flotação; 2 - Quadro elétrico; 3 a 5 - Bombas peristálticas; 6 - Bomba centrífuga multifase; 7 - RGF[®]; 8 - Rotâmetro; 9 - Tanque agitado; 10 - Reservatório intermediário; 11 - Filtro de areia; 12 - Bomba do filtro de areia



Figura 21. Tanque agitado, para equalização e coagulação do efluente.



Figura 22. Processo FFC-A. Topo da coluna de flotação com o material flotado (lodo).



Figura 23. Processo FFC-A. Reservatório intermediário: água tratada.

Caracterização do efluente do PML e estudos de coagulação-floculação em bancada

A geração de efluentes do PML foi estimada por antecedentes fornecidos pela ALL (envio eletrônico de laudos) com vazão média de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{mês}^{-1}$ e máxima de $140 \text{ m}^3 \cdot \text{mês}^{-1}$.

Foram realizadas amostragens ao longo de 4 meses (outubro a fevereiro) para a caracterização do efluente gerado no PML, com amostras coletadas após o dispositivo de separação água-óleo (SAO). Foram analisados os seguintes parâmetros: DQO, DBO, óleos e graxas, fenóis, surfactantes, sulfetos, fósforo total, nitrogênio total e metais (cádmio, cromo, zinco, chumbo, mercúrio, manganês, arsênio, ferro, alumínio, cobre, níquel), COT, pH, turbidez, condutividade e sólidos (suspensos, dissolvidos e totais). Os métodos de análise utilizados estão listados na Tabela 9.

Foram realizados ensaios de coagulação-floculação em bancada (testes de jarros) com amostras de efluente do PML, para determinação das condições ideais e fluxograma de processo, especificamente avaliando o pH, concentração ótima dos coagulantes elegidos (PBT e PAC), e do floculante (poliacrilamida) e cinética de processo. O parâmetro de qualidade analisado no líquido clarificado foi a turbidez residual.

Estudo em nível de bancada: coagulação-floculação

Foram realizados testes de jarros para avaliação de eficiência e da concentração ótima dos reagentes coagulantes/floculantes a serem aplicados nos dois estudos de campo e para estimar o aumento de concentração de parâmetros de qualidade da água em função dos ciclos de água por balanço de massa. Os ensaios foram conduzidos no equipamento *Jar-Test* e os reagentes utilizados foram um polímero base-tanino (PBT) e cloreto de polialumínio (PAC). Quando da utilização de PAC, uma poliacrilamida aniônica foi empregada como auxiliar de floculação. Os testes de jarros seguiram uma metodologia proposta por Figueiredo (2009), conforme a seguir:

- a) Seleção dos reagentes a serem estudados;
- b) Análise da turbidez inicial da suspensão em estudo (denominado teste branco);
- c) Medição, em proveta, de alíquotas de 500 mL da suspensão, transferidas para jarros (béqueres de vidro) de 1000 mL;

- d) Adição, em cada jarro, de PBT ou PAC na concentração desejada;
- e) Ajuste do pH da suspensão, com dosagens pré-estabelecidas de H_2SO_4 ou NaOH ;
- f) Aplicação de agitação rápida (120 rpm) por um minuto;
- g) Adição, em cada jarro (em $t = 0,5$ min), de poliacrilamida (floculante) com concentração final desejado na solução;
- h) Após 1 min de agitação rápida, redução do gradiente de velocidade para agitação para lenta (40 rpm) e marcação de 5 min;
- i) Interrupção da agitação e repouso para sedimentação dos flocos durante o período de 5 min;
- j) Coleta de amostras de sobrenadante dos jarros com pipetas volumétricas a uma distância de aproximadamente 1 cm da lâmina d'água e análise dos parâmetros de interesse (turbidez, condutividade, íons, sólidos).

O item “g” não foi aplicado quando da utilização de PBT.

Adicionalmente, foram realizados ensaios em laboratório para avaliar o efeito da alcalinidade no desempenho de PBT no tratamento de efluentes do PML. Foram preparadas suspensões de caulim ($0,9 \mu\text{m}$) em concentrações da ordem de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ (turbidez = 455 NTU) e realizados ensaios de coagulação-floculação adicionando diferentes massas de carbonato de sódio – Na_2CO_3 (50 a 10.000 mg.L^{-1}) em um volume de 500 mL de água de-ionizada. A adição de Na_2CO_3 simulou diferentes alcalinidades (expressa em $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$) às soluções, medida pelo método titulométrico (APHA, 2005). Os ensaios foram feitos em duplicatas, fixando as condições ótimas de coagulação-floculação do PBT, neste modelo de suspensão.

Estudos piloto: tratamento de efluentes de lavagem de locomotivas via FFC-A

Para a avaliação de eficiência de tratamento do sistema empregado, foram realizados ensaios em nível piloto com tratamento do efluente em bateladas. Os ensaios foram realizados ao longo de 3 meses, sempre sob condições de tempo seco (sem precipitação pluviométrica), para não ocorrer diluição do efluente. Os pontos de

amostragem do efluente bruto (Amostrador 1), tratado pelo processo FFC (Amostrador 2) e tratado pelo processo FFC-A (Amostrador 3) são mostrados na Figura 24.

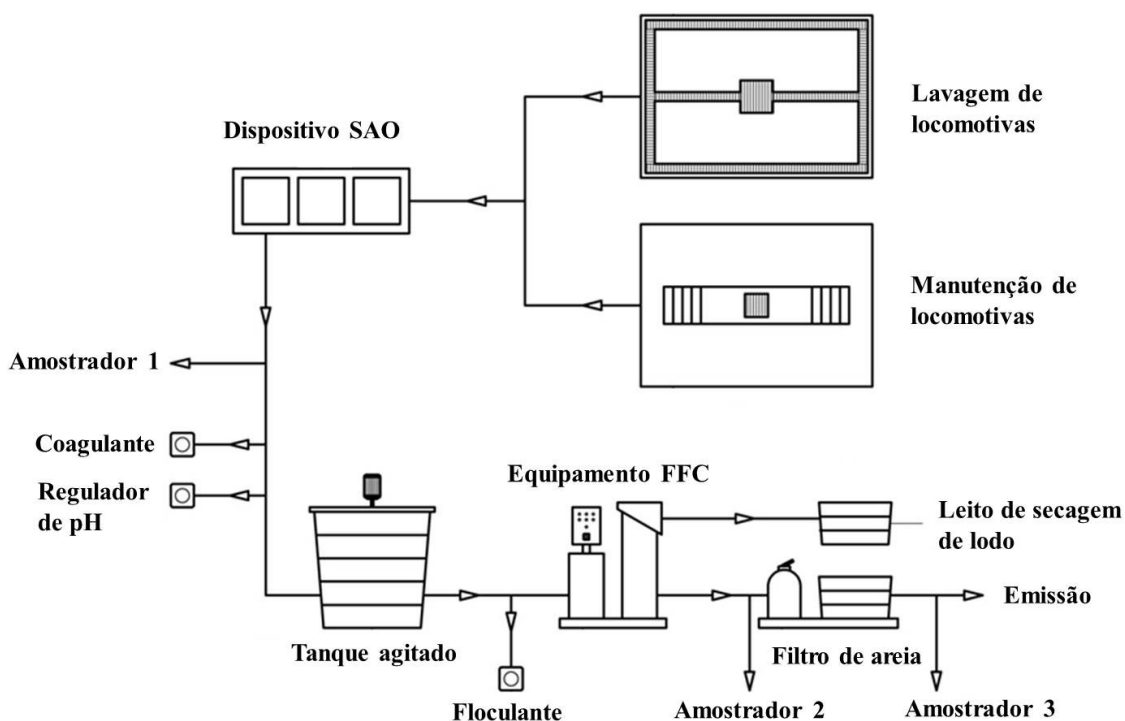


Figura 24. Fluxograma e unidades componentes do sistema de tratamento de efluente do PML (escala piloto).

O tratamento de efluente do PML, após tratamento preliminar na SAO, foi realizado em bateladas de 1,3 m³. Conforme o fluxograma de tratamento proposto (Figura 24), o efluente foi direcionado por bombeamento para um tanque agitado, onde foram realizadas sequencialmente as etapas de equalização ($t_r = 3$ minutos; $G = 2000 \text{ s}^{-1}$) e coagulação ($t_r = 2$ minutos; $G = 2000 \text{ s}^{-1}$) com PAC, em concentrações da ordem de 800 mg.L⁻¹. Após estas etapas, o efluente foi bombeado para o processo FFC-A (adição de poliacrilamida aniônica em linha, em concentrações de 5 mg.L⁻¹). Os reagentes citados foram adicionados em dosagens pré-estabelecidas em bancada e otimizadas em campo.

Para avaliação da estabilidade do processo, foram realizados ensaios com a coleta de três amostras após a coluna de flotação (Amostrador 2), em intervalos de 26 min, empregando uma vazão de tratamento de 1 m³.h⁻¹. Foi escolhido este tempo entre amostras,

uma vez que este é equivalente ao tratamento de 0,43 m³ de efluente, ou seja, duas vezes o volume útil da coluna de flotação. No instante final dos ensaios, foram recolhidas amostras após o filtro de areia (Amostrador 3), visando determinar a eficiência geral do processo FFC-A. Estes ensaios foram realizados em duplicata e as amostras foram analisadas pelos parâmetros turbidez e SST.

3.2.3 Avaliação de risco microbiológico

Para estes estudos, o tratamento e reciclagem de água no LRC foi utilizado como base, em função de uma frequente exposição dos operadores e dos clientes (usuários) ao efluente a à água de reúso. O risco microbiológico foi estimado utilizando o modelo do tipo *beta-Poisson*, que estima a probabilidade de um indivíduo ser infectado em função de um agente etiológico, da frequência e rota de exposição e do volume ingerido por exposição em uma determinada atividade (Equação 18). O agente etiológico escolhido foi o *E. coli* e duas rotas de exposição foram avaliadas: rota de aerossóis e rota de exposição rotineira (ingestão oral).

$$P_1 = 1 - \left(1 + \frac{N}{\beta}\right)^{\alpha} \quad (18)$$

Onde P_1 é a probabilidade de infecção; α e β são parâmetros de ajuste para o micro-organismo *E. coli* (0,1705 e 1.61×10^6 , respectivamente); e N é o número de organismos ingeridos.

A partir da probabilidade diária de infecção, a caracterização do risco foi calculada pela probabilidade anual de infecção (Equação 19).

$$P_t = 1 (1 - P_d)^{-t} \quad (19)$$

Onde P_t é a probabilidade de uma ou mais infecções durante o período de t dias; e P_d é a probabilidade diária de infecção.

A frequência de exposição considerada para cada indivíduo foi: uma vez por semana para usuários e quinze vezes por dia para operadores. Para operadores, a rota de exposição considerada foi a de exposição rotineira (ingestão oral – Hunter (2005)), onde a

dose ingerida é de 1 mL por exposição. Para usuários, a dose considerada foi a de exposição a aerossóis, onde a dose ingerida é de 0,1 mL por exposição. Os valores utilizados de *E. coli* foram as médias obtidas no estudo no LRC durante a Campanha 2.

3.2.4 Estudos de tratamento terciário de efluentes em nível de bancada

Em nível de bancada, foram realizados estudos de tratamento terciário via desinfecção com hipoclorito de sódio e/ou adsorção com carvão ativado.

Desinfecção com hipoclorito de sódio

Estudos de cloração em bancada foram realizadas com hipoclorito de sódio visando determinar a concentração otimizada de cloro para desinfecção dos efluentes tratados nos estudos piloto no LRC e no PML.

As amostras utilizadas nos ensaios consistem de efluente tratado pelo processo FFC-A no LRC e no PML. Para as coletas, foram utilizados frascos de PVC, com boca larga e capacidade de 1000 mL. Após as coletas, os frascos foram fechados e preservados em caixas de isopor com gelo, a uma temperatura inferior a 10° C. No mesmo dia da coleta, estas amostras foram levadas para laboratório e imediatamente foram iniciados os ensaios de cloração (a partir de soluções de hipoclorito de sódio), sendo que paralelamente foram medidos os parâmetros turbidez, SST e pH da amostra bruta.

Duas metodologias de cloração foram utilizadas para avaliar a demanda de cloro requerida pelas águas em estudo e, por conseguinte, a definição da dosagem mínima de cloro a ser utilizada no processo de desinfecção da água: cloração ao breakpoint (estudos no LRC e no PML), e cloração por curvas de inativação de micro-organismos (*E. coli*) em função de dosagem de cloro livre e tempo de reação (estudos no LRC). Estas metodologias foram escolhidas e conduzidas de acordo com os métodos descritos por El-Rahaili (1995), Brooks (1999), Silveira (2004), Metcalf e Eddy (2006) e Ronen et al. (2010).

Os ensaios de cloração ao breakpoint (duplicatas) foram realizados no equipamento *Jar-Test*, com béqueres de vidro e alíquotas de 500 mL de amostra. Diferentes dosagens de cloro foram adicionadas a estas alíquotas, tendo sido fixado um tempo de reação de 30 min.

Após este tempo, foi retirado um volume de 50 mL de amostra, com auxílio de pipetas volumétricas, para medição da concentração de cloro livre, pelo método DPD colorimétrico (APHA, 2005).

Os ensaios de inativação de *E. coli* em função de dosagem de cloro livre e tempo de reação foram realizados em triplicatas, para as seguintes concentrações de cloro livre: 0,5; 1; 5; 10; 15; 20 e 30 mg.L⁻¹, e tempos de reação de 5, 30 e 120 min. A interrupção (neutralização) da ação do cloro, imediatamente após o tempo de reação desejado, foi realizada com o uso de tiosulfato de sódio, em uma dosagem de 250 mg.L⁻¹ por 5 mg.L⁻¹ de hipoclorito de sódio (Roonen et al, 2010).

Adsorção com carvão ativado

Foram realizados ensaios de adsorção com carvão ativado, em nível de bancada, com amostras do efluente tratado em campo no PML pelo processo FFC-A, visando o enquadramento de todos os parâmetros avaliados no efluente tratado nos padrões de emissão local.

Os ensaios foram conduzidos em duplicata e objetivaram avaliar os efeitos dos seguintes fatores: cinética (tempo), pH e concentração de adsorvente. Os parâmetros de qualidade escolhidos para avaliar estes efeitos foram: COT (Carbono Orgânico Total), DQO, DBO, íons cloreto, condutividade e surfactantes.

Para a condução dos estudos foi utilizado um agitador orbital, com agitação fixada em 50 rpm. Foram adicionadas massas de carvão ativado pré-determinadas em amostras de 100 mL do efluente. Após a agitação, as amostras foram imediatamente filtradas em membranas de fibra de vidro, com porosidade de 1,2 µm, e o líquido filtrado foi utilizado nas análises dos parâmetros de interesse.

Inicialmente a concentração do adsorvente foi fixada (1 kg.m⁻³) e a cinética (30, 60, 120 e 240 min) e pH (3, 5, 7, 9) variados. Posteriormente, para a avaliação do efeito das diferentes concentrações de adsorvente, foram realizados ensaios fixando a cinética (ou tempo de reação) em 30 minutos e pH natural (pH 7,2).

3.2.5 Balanço de massa com SDT e íons cloreto

Foi aplicado um balanço de massa (Equações 20 a 22) para estimativa da concentração de parâmetros de interesse na água de reúso do LRC em função dos ciclos de água no sistema (Morelli, 2005). Os parâmetros avaliados foram sólidos dissolvidos totais (SDT) e íons cloreto (Cl⁻), considerados críticos em sistemas de reciclagem de água em lavagem de veículos, uma vez que o incremento em seus valores (aumento de concentração) pode provocar manchas nos veículos e contribuir para processo de corrosão. As concentrações de SDT e de íons cloreto utilizadas foram obtidas em testes de jarros (análise do líquido clarificado), em condições otimizadas de processo para dois reagentes (PAC e PBT), seguidos de adição final de hipoclorito de sódio (concentrações de cloro otimizadas em 15 mg.L⁻¹ e tempo de reação de 30 min). Nas simulações a partir dos estudos de bancada foram propostos percentuais de reciclagem de água de 70 e 80% (F = 0,7 e 0,8, respectivamente).

Foram assumidas as seguintes hipóteses: a carga de sais adicionada é constante em função dos ciclos (Equação 21) e não ocorrem perdas de água (Equação 22). Um ciclo de água no sistema é equivalente a utilização de 10 m³ (volume de água armazenado no sistema) de água.

$$C_{R_{i+1}} = \frac{CS + (F \cdot V_{Li} \cdot C_{R_i} + (1-F) \cdot V_{Li} \cdot C_N)}{V_{Li}} \quad (20)$$

$$CS = V_{Li} \cdot (C_1 - C_N) \quad (21)$$

$$V_{Ei} = V_{Li} = F \cdot V_{Ri} + (1 - F) \cdot V_{Ni} \quad (22)$$

Onde C_{R_i} e $C_{R_{i+1}}$ (mg.L⁻¹) são as concentrações do parâmetro de interesse na água de reúso (no ciclo R_i e R_{i+1} , $i = 1, \dots, n$); CS (mg) é a carga de entrada do parâmetro de interesse devido a adição de reagentes na lavagem de veículos e no tratamento de efluente; F é o fator de reciclagem de água (entre 0 e 1); V_{Li} (L) é o volume de água utilizado na lavagem; V_{Ei} (L) é o volume de efluente gerado na lavagem; e V_{Ni} (L) é o volume de água de *makeup*; C_N (mg.L⁻¹) é a concentração do parâmetro de interesse na água de *makeup*.

3.2.6 Pré-avaliação econômica operacional

Foi proposta uma análise simplificada de custo-benefício para o sistema de reciclagem de água no LRC com o equipamento FFC-AC. O valor de mercado deste equipamento, com uma capacidade de tratamento de 500 L.h⁻¹, é estimado em R\$ 13.900,00, segundo uma cotação realizada junto a uma empresa privada do setor de saneamento.

A avaliação foi realizada considerando o custo do equipamento FFC-A em adição aos custos de operação do processo de tratamento, que incluem o consumo energético e de produtos químicos na planta piloto. A estimativa de custos com energia foi realizada com o monitoramento do consumo energético, em kWh, mediante o uso de um relógio de medição, instalado no LRC. Os custos com produtos químicos foram estimados em função das concentrações médias de PBT e de hipoclorito de sódio utilizadas no estudo no LRC e nos custos comerciais destes reagentes.

O preço da água varia em função das diferentes municipalidades do Brasil. Assim, a amortização foi calculada para 6 diferentes capitais – São Paulo, Recife, Curitiba, Brasília, Salvador e Porto Alegre, considerando uma demanda entre 15-70 carros por dia e os respectivos preços de água nestas municipalidades. As seguintes empresas de saneamento (públicas e privadas) foram consultadas para a obtenção de dados relativos aos preços da água:

- Salvador: EMBASA – Empresa Baiana de Água e Saneamento S.A.;
- Brasília: CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal;
- Recife: COMPESA – Companhia Pernambucana de Saneamento;
- Curitiba: SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná;
- São Paulo: SABESP – Companhia de Saneamento Básico de São Paulo;
- Porto Alegre: DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto.

A amortização (*payback*) foi calculada como sendo a razão entre o custo do equipamento e a economia mensal proporcionada pela implementação do sistema de reciclagem (Equações 23 e 24).

$$A_m = \frac{C_e}{E_c} \quad (23)$$

$$e = x - (y + z) \quad (24)$$

Onde A_m é a amortização (meses); C_e é o custo do equipamento FFC-A (R\$); E_c é a economia (R\$.mês⁻¹); x é o custo mensal com consumo de água sem o sistema de reciclagem (R\$.mês⁻¹); y é o custo mensal com o processo FFC-A em um sistema com 70% de reciclagem de água (R\$.mês⁻¹); e z é o custo mensal com água de *makeup* para a atividade comercial de lavagem de veículos, em um sistema com 70% de reciclagem de água (R\$.mês⁻¹).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse item são expostos e discutidos os principais resultados obtidos nos estudos piloto no LRC e no PML, bem como nos estudos complementares conduzidos em nível de bancada.

4.1 Tratamento e reciclagem de água no lava rápido comercial (LRC)

4.1.1 Caracterização de efluente

As características do efluente de lavagem do LRC podem ser visualizadas na Tabela 10 em comparação com o limite de emissão local (Resolução Consema n.º128/2006 e Decreto municipal 12.961/2000). Nesta relação, deve ser adotado como referência sempre o padrão mais restritivo (menor valor exigido) entre estas duas regulamentações.

Tabela 10. Caracterização química, físico-química e microbiológica do efluente do LRC (6 amostragens).

Parâmetro	Efluente		Resolução Consema n.º 128 / 2006	Decreto municipal n.º 12961 /2000)
	Média	Mín – Máx		
pH	7,4	7,1 – 8,3	6 – 9	6 – 8,5
Condutividade, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	442	263 – 873	-	-
Turbidez, NTU	85	56 – 143	-	-
SST, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	75	29 – 182	180	200
SDT, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	270	91 – 338	-	-
Alcalinidade, $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	78	71,3 – 84,6	-	-
DBO, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	104	60 – 135	180	200
DQO, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	239	123 – 365	400	450
Fenóis, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,007	<0,001 – 0,002	0,1	0,1
Tensão superficial, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	33	30 – 37	-	-
Surfactantes, $\text{mgMBAS}\cdot\text{L}^{-1}$	20	5 – 28	2	2
Óleos e Graxas, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8,8	<5 – 11,5	10	10
Fósforo total, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,84	0,4 – 1,2	4	1
Sulfeto total, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,2	0,019 – 1,525	0,2	0,2
Nitrogênio total Kjeldahl, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7,4	6,5 – 8,5	20	10
<i>E. coli</i> , N.M.P.100mL ⁻¹	5,2E+02	1E+01 – 2E+03	1E+05	3E+03
Coliformes totais, N.M.P.100mL ⁻¹	2,4E+06	2,36E+04 – 2,4E+06	-	-

Em comparação com os padrões legais, o parâmetro surfactantes foi o único que apresentou média acima do limite de emissão (dez vezes superior), sendo que em nenhuma das amostragens o padrão foi alcançado. Óleos e graxas, fósforo, *E. coli* e sulfeto, apesar de terem médias inferiores aos limites legais, em algumas amostragens realizadas extrapolaram o padrão estipulado.

A relação média entre a DQO e a DBO (2,3) no efluente possui valor em acordo com a faixa de esgoto doméstico reportada por Jordão e Pessoa (2005) (1,7 - 2,5), e intervalo de valores próximos aos dos efluentes de lavagem de carros reportado por Teixeira (2003). Já a razão média entre a DBO e a DQO, foi de 0,4. De acordo com Jönsson e Jönsson (1995), quando a razão entre DBO e DQO dos efluentes de lavagem de carros é inferior 0,5, a degradabilidade do efluente é reduzida. Estes autores reportaram que, em uma caracterização de diversas lavagens de carros na cidade de Göteborg, na Suécia, em 1992, menos de 50% das análises apresentou razão entre DBO e DQO superior a 0,5. Paxéus (1996), ao analisar DQO, óleos e poluentes orgânicos específicos de efluentes de 31 lavagens de carro desta mesma cidade, obteve concentrações pelo menos cinco vezes mais altas do que no presente estudo para DQO (1263 mg.L⁻¹) e óleos (154 mg.L⁻¹). O autor explicou estes resultados de ineficiência dos separadores água-óleo na separação de poluentes orgânicos em termos da formação de emulsões estáveis, vinculadas a utilização de agentes desengraxantes baseados em derivados de petróleo (hidrocarbonetos, éteres e fenóis).

A menor carga orgânica apresentada pelo efluente no presente estudo está possivelmente associada a utilização de desengraxantes a base de micro-emulsões no processo de lavagem, que contêm, segundo Paxéus (1996), menor concentração de hidrocarbonetos e maior proporção de surfactantes e solventes. Dodecil sulfato de sódio foi empregado como tensoativo nestas micro-emulsões do desengraxante utilizado, portanto a presença de surfactantes aniônicos (MBAS) era esperada. Como consequência, a tensão superficial média do efluente esteve próxima a 33 mN.m⁻¹.

As concentrações de *E. coli* indicam a contaminação fecal do efluente, extrapolando em algumas amostragens o padrão de emissão local, de 3.000 NMP.100mL⁻¹ (Decreto

municipal 12.961/2000). É importante salientar que este padrão é bastante restritivo quando comparado com o limite estadual (Resolução Consema 128-2006), que restringe a contagem de *E. coli* a 100.000 NMP.100mL (referente a faixa de vazão do presente trabalho), ou seja 30 vezes maior. De acordo com Wery et al. (2010) e Darakas et al. (2009), bactérias fecais como a *E. coli* podem sobreviver, crescer e estabelecer populações em ambientes naturais tais como cursos de água, areia, solos e sedimentos. Portanto, é razoável que efluentes de lavagem de veículos que trafeguem por estes ambientes, possam experimentar a contaminação por tais micro-organismos.

A concentração de íons sulfeto também apresentou valores maiores que o padrão de emissão em algumas amostragens. De acordo com Hvitved-Jacobsen et al. (2000), esses ânions são gerados em condições anaeróbias, devido a ação redutora de bactérias proteolíticas em compostos orgânicos e inorgânicos de enxofre como sulfatos e sulfonatos, provavelmente derivados do desengraxante utilizado na lavagem e da água de abastecimento (*makeup*) do LRC. Estas reações ocorrem onde há baixa disponibilidade de oxigênio dissolvido, sendo que a maior parte do sulfeto é formada em biofilmes, nas paredes internas das tubulações, e apenas uma pequena parcela é produzida na massa líquida do efluente (Boon, 1995).

Estes resultados da caracterização do efluente de lavagem de carros evidenciam o seu potencial poluidor e a ineficácia do dispositivo de separação água-óleo (SAO) no enquadramento de alguns parâmetros nos limites de emissão. A SAO é normalmente a única exigência ambiental feita em estações comerciais de lavagem de veículos na maioria dos municípios brasileiros.

4.1.2 Processo FFC: características do efluente e da água de reúso

As Tabelas 11 e 12 mostram a concentração dos parâmetros de qualidade monitorados no efluente e na água de reúso disponibilizada durante as Campanhas 1 e 2 (ao longo de 28 semanas). Observa-se que o valor de R^2 foi superior a 0,7 somente para DBO e Condutividade, durante a Campanha 1, mostrando que estes parâmetros foram dependentes dos ciclos de água.

Tabela 11. Processo FFC-A. Características químicas, físico-químicas e microbiológicas do efluente e da água de reúso do LRC durante a Campanha 1 (N = número de amostragens).

Parâmetro	Efluente				Água de Reúso				Remoção /redução ²
	Mín-Máx	Média	N	R ²	Min-Máx.	Média	N	R ²	
pH	7,2 – 8,1	7,6	6	-	7 – 8	7,5	6	-	-
SST, mg.L ⁻¹	36 – 137	68	6	0,64	0 – 36	18	6	0,2	74%
SDT, mg.L ⁻¹	226 – 672	502	6	0,44	196 – 656	470	6	0,15	6%
DBO, mg.L ⁻¹	70 – 247	133	5	0,75	-	-	-	-	-
DQO, mg.L ⁻¹	163 – 275	241	5	0,46	-	-	-	-	-
Condutividade, µS.cm ⁻¹	430 – 800	633	6	0,74	430 – 910	684	6	0,6	-8%
Turbidez, NTU	49 – 140	88	6	0,39	3 – 15	8	6	0,26	91%
Surfactantes, mgMBAS.L ⁻¹	6 – 29	12	5	0,25	-	-	-	-	-
Coliformes totais, NMP.100mL ⁻¹	6,00E+05 – 2,40E+06	2,18E+06	5	0,01	-	-	-	-	-
<i>E. coli</i> , NMP.100mL ⁻¹	1,00E+01 – 3,00E+03	1,4E+03	5	0,08	-	-	-	-	-
Tanino, mg.L ⁻¹	12 – 27	17	6	0,25	-	-	-	-	-
Óleos e graxas, mg.L ⁻¹	<5 – 43	- ¹	5	-	-	-	-	-	-
Fósforo total, mg.L ⁻¹	0,3 – 2,5	1	5	0,19	-	-	-	-	-
Nitrogênio total Kjeldahl, mg.L ⁻¹	3 – 8	5	5	0,33	-	-	-	-	-

¹valor comprometido, em função de alguns resultados das análises terem sido inferiores ao limite de detecção da técnica (<5 mg.L⁻¹)

²valores negativos significam acréscimo

Tabela 12. Processo FFC-AC. Características químicas, físico-químicas e microbiológicas do efluente e da água de reúso do LRC durante a Campanha 2 (N = número de amostragens).

Parâmetro	Efluente				Água de Reúso				Remoção /redução
	Mín-Máx	Média	N	R ²	Mín-Máx.	Média	N	R ²	
pH	6,2 – 8,2	7,4	16	-	6,6 – 7,7	7,2		-	-
SST, mg.L ⁻¹	16 – 198	91	16	0,09	0 – 22	10	16	0,6	89%
SDT, mg.L ⁻¹	233 – 440	334	16	0,13	233 – 545	365	16	0,29	-9%
DBO, mg.L ⁻¹	28 – 120	72	15	0,06	18 – 67	42	13	0,06	42%
DQO, mg.L ⁻¹	134 – 282	189	15	0,07	87 – 162	109	13	0,22	42%
Condutividade, µS.cm ⁻¹	357 – 553	463	15	0,25	407 – 832	554	15	0,07	-20%
Turbidez, NTU	43 – 239	107	16	0,12	4 – 19	10	16	0,15	91%
Surfactante, mgMBAS.L ⁻¹	16 – 37	23	15	0,22	9 – 21	12,5	13	0,06	45%
Coliformes totais, NMP.100mL ⁻¹	1,30E+03 – 2,18E+06	3,44E+05	14	0,28	8,00E+02 – 1,21E+05	2,80E+04	9	0,24	92%
<i>E. coli</i> , NMP.100mL ⁻¹	1,20E+01 – 7,00E+04	2,1E+04	15	0,00	1,70E+01 – 5,00E+03	7,4E+02	9	0,09	96%
Tanino, mg.L ⁻¹	7 – 22	11	16	0,03	3 – 10	7	16	0,26	38%
Óleos e graxas, mg.L ⁻¹	7 – 43	14	8	0,08	<5 – 16	¹	5	0,01	30%
Fósforo, mg.L ⁻¹	0,2 – 2,1	1	15	0,01	0,04 – 0,98	0,4	13	0,00	54%
Nitrogênio total Kjeldahl, mg.L ⁻¹	4,4 – 14,6	9,6	15	0,4	5,3 – 13,8	8,9	13	0,43	7%
Sulfeto, mg.L ⁻¹	0,019 – 0,448	0,18	13	0,00	0,01 – 0,183	0,04	13	0,07	80%
Cloreto, mg.L ⁻¹	12 – 38	30	16	0,02	29 – 137	56	16	0,13	-88%

¹valor comprometido, em função de alguns resultados das análises terem sido inferiores ao nível de detecção da técnica (<5 mg.L⁻¹)

²valores negativos significam acréscimo

A remoção/redução de SST (sólidos suspensos totais) e turbidez foi similar em ambas as campanhas. O efluente tratado pelo processo FFC-AC obteve valores médios de turbidez residual e de SST de 10 NTU e 10 mg.L⁻¹, respectivamente. A eficiência da floculação-flotação na remoção de SST e redução de turbidez é bastante discutida e reportada na literatura (Bratby et al., 1977; Edzwald, 1995; Rubio et al., 2002). Em função do pH de coagulação de PBT, no presente trabalho (etapas de coagulação e formação de flocos aerados no RGF[®]), ter sido quase sempre superior a pH 7, possivelmente os mecanismos de floculação foram os de precipitação, adsorção em colóides e pontes poliméricas. De acordo com Fang (2008), estes são os mecanismos preponderantes de coagulação de PBT nesta faixa de pH.

A eficiência de clarificação da água observada com a aplicação do processo FFC-A parece ser superior a outros sistemas de tratamento físico-químico e inferior a sistemas de tratamento por filtração em membranas. Boussu et al. (2007), por exemplo, monitoraram um sistema de reciclagem de água na lavagem de carros na Bélgica com tratamento de efluente via hidrociclone, coagulação-sedimentação e filtração em areia, e reportaram uma concentração de SST na água de reúso sempre superior a 60 mg.L⁻¹. Neste mesmo contexto, Hamada e Miyazaki (2004) empregaram um sistema para tratamento de efluentes de lavagem de carros via floculação-sedimentação e ultrafiltração, e obtiveram um efluente tratado com uma concentração de SST inferior a 0,5 mg.L⁻¹ e turbidez inferior a 0,05 NTU.

Na Campanha 1 foram observadas elevadas concentrações de coliformes totais e *E. coli* no efluente a ser tratado. Este resultado implica a necessidade de uma desinfecção final, visando o controle e/ou a diminuição do risco microbiológico associado a presença destes micro-organismos (Metcalf & Eddy, 2006). Na Campanha 2, com a inclusão da etapa de cloração final com hipoclorito de sódio após o processo FFC-A, as concentrações de coliformes totais e *E. coli* foram reduzidas em 92 e 96% (2 log de remoção), respectivamente. De acordo com a literatura, a desinfecção com cloro causa a inativação dos micro-organismos e/ou morte via diferentes mecanismos (oxidação, precipitação de proteínas, e modificação da permeabilidade da parede celular), e acredita-se que a eficiência de desinfecção para coliformes totais seja de 4 log (Metcalf & Eddy, 2006;

Winward et al., 2008; Silveira, 2004). Os resultados apresentados na Tabela 12 estão abaixo destes reportados, provavelmente devido a uma baixa dosagem de cloro aplicada ($0,5 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$), aprisionamento de coliformes nas partículas (sólidos suspensos residuais), e/ou recrescimento de coliformes. Este resultado implica na necessidade de dosagens mais altas de cloro para reduzir as concentrações destes micro-organismos.

A concentração média de surfactantes no efluente durante as Campanhas 1 e 2 foi de 22 mg.L^{-1} e 23 mg.L^{-1} , respectivamente, pelo menos onze vezes superior ao padrão de emissão local, que é 2 mgMBAS.L^{-1} (CONSEMA n.º128/2006). Estes dados estão em acordo com os resultados da caracterização do efluente, indicando a ineficácia do dispositivo de separação água-óleo (SAO) no enquadramento deste parâmetro nos limites legais. A eficiência do processo FFC-AC na redução de surfactantes aniônicos (MBAS – APHA, 2005) foi de, aproximadamente, 40%, diminuindo a concentração média no efluente de 23 mg.L^{-1} para 12 mg.L^{-1} na água de reúso. O arraste físico pelas bolhas em ascensão, adsorção/co-precipitação nos flocos aerados e a oxidação pela ação do cloro podem ter sido responsáveis pela destruição da molécula de surfactante e/ou imobilização por adsorção.

No início da Campanha 1, os valores da demanda de oxigênio no efluente (DQO: 164 mg.L^{-1} e DBO: 67 mg.L^{-1}) estiveram dentro do padrão de emissão local. Entretanto, a DBO mostrou uma tendência de aumento de concentração em função dos ciclos de água (Figura 25 – ver R^2 e parâmetro de ajuste – b_1), mesmo com a reposição média de 40% de água nova no processo de lavagem. Estes resultados podem ser explicados pelo aumento da fração dissolvida da DBO (Odegaard, 2001), uma vez que esta fração não é removida por processos físico-químicos, como a floculação-flotação. Contrariamente à Campanha 1, a DBO do efluente na Campanha 2, com a dosagem de $0,5 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$ não mostrou aumento de concentração em função do tempo. De acordo com El-Rehaili (1995), as dosagens de cloro em efluentes domésticos tratados inferiores a $10 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$ resultam na redução das concentrações de DBO e DQO, quando comparado com efluentes não clorados, provavelmente por interações com a fração dissolvida da matéria orgânica. Os resultados do monitoramento da DBO e da DQO do efluente e da água de reúso mostraram uma

eficiência de remoção de 56 e 55%, respectivamente, e os limites de emissão ($DBO < 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $DQO < 400 \text{ mg.L}^{-1}$).

O aumento da condutividade do efluente em função dos ciclos de água também foi observado na Campanha 1 (Figura 26). Este resultado é consolidado na literatura com Metcalf & Eddy (2003), que demonstraram a tendência de aumento da condutividade no tratamento físico-químico de efluentes. Entretanto, apesar da concentração de SDT ser sempre maior na água de reúso do que no efluente, não ocorreu aumento de concentração de SDT ao longo dos ciclos de água em ambas as Campanhas. A preocupação com o aumento na concentração destes parâmetros existe devido ao potencial de aceleração da corrosão e ocorrência de manchas nas latarias dos veículos. Entretanto, são raros os estudos em literatura que propõem valores de referência para estes parâmetros no reúso de água na lavagem de veículos. Morelli (2005) sugere um valor máximo de SDT de 1000 mg.L^{-1} , sendo este valor o mesmo utilizado para potabilidade de água no Brasil (Portaria MS 518/2004). De acordo com Nace (1975), concentrações de cloreto em água superior a 400 mg.L^{-1} são responsáveis por um significativo aumento na corrosão de carrocerias de carros. Durante o monitoramento do efluente e da água de reúso em função do tempo, as concentrações médias de cloreto e SDT foram 56 mg.L^{-1} e 365 mg.L^{-1} , respectivamente, sendo que a concentração de cloreto na água de reúso nunca foi superior a 150 mg.L^{-1} , indicando, em conjunto com a baixa condutividade da água de reúso, um reduzido potencial corrosivo quando da utilização dos valores de referência mencionados.

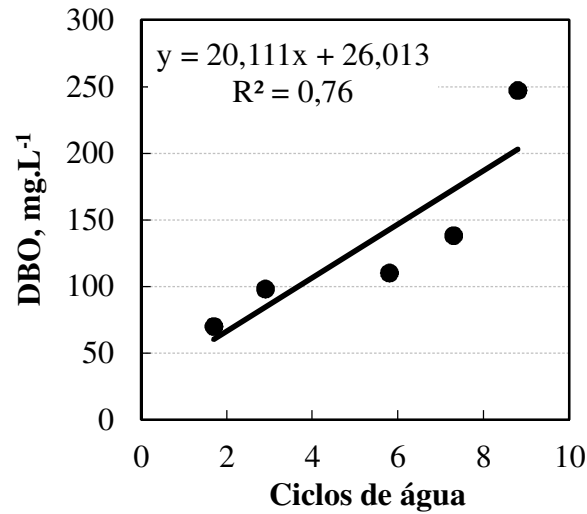


Figura 25. Processo FFC-A. Aumento de concentração da DBO do efluente do LRC em função dos ciclos de água na Campanha 1.

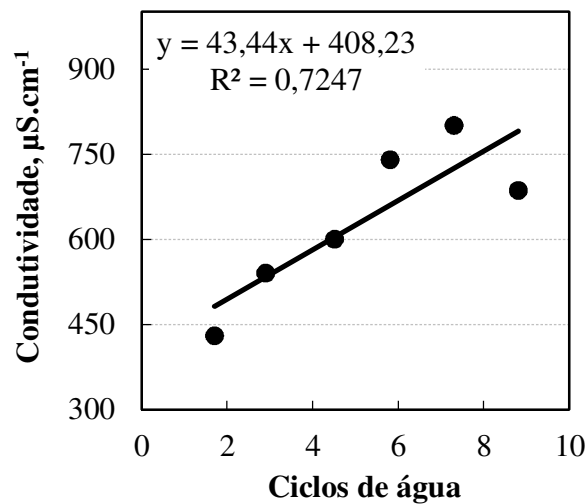


Figura 26. Processo FFC-A. Aumento da condutividade do efluente do LRC em função dos ciclos de água na Campanha 1.

A concentração de óleos e graxas no efluente foi baixa quando comparada aos resultados obtidos por Paxéus (1996). Este autor reportou concentrações de óleos e graxas variando entre 10 e 1750 mg.L⁻¹ e uma média de 291 mg.L⁻¹, devido a falta de eficiência dos dispositivos separadores de óleo na remoção de emulsões estáveis no efluente, formadas pelos detergentes utilizados no processo de lavagem de veículos (Toyoda et al., 1999). No presente estudo, as amostras de efluente foram coletadas após o dispositivo

SAO, eficiente apenas na remoção de óleo livre e/ou disperso. Portanto, possivelmente os reagentes utilizados no processo de lavagem de carros não foram responsáveis pela estabilização do óleo.

As concentrações médias de tanino residual no efluente e na água de reúso na Campanha 2 foram inferiores as da Campanha 1, devido, provavelmente, a cloração e conseqüente oxidação dos taninos (White, 1999; Metcalf & Eddy, 2006).

A concentração média de íons sulfeto (S^{2-}) no efluente foi de $1,8 \text{ mgS}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e a sua remoção via processo FFC-AC correspondeu a 88% ($0,04 \text{ mgS}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ na água de reúso em média). Os problemas em termos de maus odores parecem estar relacionados, entre outros fatores, a liberação de sulfetos de hidrogênio para a atmosfera (Hvitved-Jacobsen et al., 2000), e esta diminuição de concentração de S^{2-} na água de reúso possibilitou que maus odores não fossem perceptíveis na pista de lavagem. O limite de percepção odorífico do sulfeto de hidrogênio (H_2S), reportado em literatura varia de $0,41 \text{ mgS}^{2-} \cdot \text{m}^{-3} \text{ar}$ (Kim e Park, 2008), a até $1 \text{ mgS}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \text{ar}$ (Boon, 1995).

4.1.3 Auditorias de consumo de água

A Tabela 13 mostra a auditoria do consumo de água durante as Campanhas 1 e 2, onde mais de 2700 carros foram lavados, durante 28 semanas de operação, com o volume médio de água utilizado por carro de aproximadamente 130 L. O volume total de água utilizado durante a Campanha 1 superou pelo menos 7 vezes a capacidade de armazenagem (10 m^3), configurando 7 ciclos de água. Na Campanha 2, o volume total utilizado foi pelo menos 27 vezes superior a capacidade de armazenamento (27 ciclos de água).

Os dados de consumo de água mostraram que a utilização de água de reúso não acarretou em um aumento no volume total de água por lavagem, que manteve-se no mesmo intervalo reportado na literatura (Brown, 2002; Hamada e Miyazaki, 2004; Boussu et al., 2006; Al-Odwani et al., 2007). Estes resultados mostraram também que o sistema de reciclagem proposto possibilita o enquadramento a regulamentações europeias e australianas (Boussu et al., 2007; QWC, 2008a,b), com respeito à quantidade de água potável por carro ($< 60 \text{ L}$ por carro).

O percentual médio de água reciclada no processo de lavagem foi próximo de 70%, e acredita-se que utilizando lavagem automática, ao invés da manual, este percentual pode ser maior e menos sujeito a oscilações. Não foi observado qualquer excesso de água no sistema, sugerindo que as perdas de água por carregamento na superfície de veículos e evaporação foram da ordem de 30%, que foram repostas pela água de *makeup* (enxágue final).

Durante as 28 semanas de estudo, não houve descarte (purga) de efluente, o que juntamente com a economia de água, compõe um ganho ambiental bastante significativo.

Tabela 13. Auditoria do consumo de água no LRC nas Campanhas 1 e 2 em função do tempo (semanas).

Semanas	Volume total de água, m ³	Número de ciclos de água	Número de lavagens	Volume médio total, L.veículo ⁻¹	Volume médio de água potável, L.veículo ⁻¹	% Médio de Água de Reúso
Campanha 1						
1	16,6	1,7	144	115	46	60
2	12,4	2,9	101	123	56	54
3	15,8	4,5	139	114	60	47
4	13,2	5,8	116	114	41	64
5	15,1	7,3	117	129	44	66
6	15,0	8,8	131	115	40	65
Campanha 2						
1	10,1	1	91	111	48	57
2	14,6	2,5	137	107	59	45
3	14,8	4	125	118	42	64
4	16,3	5,6	152	107	39	64
5	7,9	6,4	63	125	40	68
6	11,6	7,5	113	103	29	72
7	10,4	8,6	89	117	35	70
8	11,7	9,7	112	104	36	66
9	11,8	10,9	93	127	33	74
10	15,1	12,4	127	119	30	75
11	9,7	13,4	86	113	37	67
12	16,5	15,1	133	124	30	76
13	7,2	15,9	59	122	35	71
14	11,8	17,0	84	140	38	73
15	19,7	18,9	141	140	34	76
16	17	20,6	99	172	33	81
17	10,1	21,6	68	149	39	74
18	13,5	23,0	80	169	69	59
19	20,1	25,0	107	188	48	75
20	23,6	27,4	136	174	75	57
Médias totais	e 361,6	36,2	2843	128	43	67

4.2 Tratamento de efluentes de um posto de lavagem de locomotivas (PML) visando o reúso de água

4.2.1 Caracterização do efluente gerado no PML

As características deste efluente podem ser visualizadas na Tabela 14 juntamente com os padrões de emissão local, impostos pela Resolução Consema n.º128/2006. De acordo com estes dados, é possível observar uma grande variação temporal na carga do efluente, considerando que as amostragens foram realizadas entre os meses de setembro (2010) e janeiro (2011).

O efluente apresentou um pH alcalino e baixa biodegradabilidade - alta relação DQO/DBO (> 3). A carga orgânica (DQO = 1608 mg.L^{-1} e DBO = 525 mg.L^{-1}) e as concentrações de óleos e graxas (63 mg.L^{-1}), SST (249 mg.L^{-1}) e surfactantes (17 mg.L^{-1}), estão dentro do intervalo de valores reportados por Huang et al. (1984) e Paxéus (1996), que caracterizaram efluentes de lavagem de veículos pesados.

Em relação aos padrões exigidos pela Resolução Consema n.º 128/2006, o efluente bruto não se enquadra nos limites de pH, DQO, DBO, SST, óleos e graxas, surfactantes, sulfeto, fósforo e *E. coli*. Este último parâmetro, associado a poluição de origem fecal, indica a necessidade de desinfecção do efluente tanto para fins de descarte como para de reúso (controle de risco microbiológico).

As concentrações de íons metálicos, no entanto, foram bastante baixas, semelhantemente aos resultados obtidos por Al-Odwani et al., (2007), na caracterização de efluentes de lavagem de carros no Kuwait.

Tabela 14. Caracterização química, físico-química e microbiológica do efluente do PML.

Parâmetro	Mín – máx.	Média	N	Resolução Consema n.º 128 (2006)
DQO, mgO ₂ .L ⁻¹	195 – 5198	1608	7	400
DBO, mgO ₂ .L ⁻¹	88 – 1333	525	7	180
COT, mg.L ⁻¹	128 – 507	329	5	-
pH	8 – 11,2	9,1	7	6-9
Surfactantes, mgMBAS.L ⁻¹	4,8 – 54	17	7	2
Óleos e graxas, mg.L ⁻¹	5 – 256	63	7	10
Alcalinidade, mgCaCO ₃ .L ⁻¹	49 – 455	277	3	-
Sulfeto, mg.L ⁻¹	0 – 3,6	1,4	7	0,2
Fósforo, mg.L ⁻¹	2,2 – 8,9	4,6	7	4
Nitrogênio total Kjeldahl, mg.L ⁻¹	2,8 – 16,1	8,2	7	20
SST, mg.L ⁻¹	101 – 487	249	7	180
SDT, mg.L ⁻¹	499 – 1679	1004	7	-
Condutividade, µS.cm ⁻¹	817 – 1189	986	7	-
Cloretos, mg.L ⁻¹	65 – 81	72	5	-
Turbidez, NTU	134 – 1150	449	7	-
Coliformes totais, NMP.100mL ⁻¹	1E+03 – 1,7E+06	3,7E+05	7	-
<i>E. coli</i> , NMP.100mL ⁻¹	8E+00 – 1,6E+06	2,4E+05	7	1E+05
Alumínio total, mg Al/L	-	0,355	1	10
Arsênio total, mg As/L	-	<0,01	1	0,1
Chumbo total, mg Pb/L	-	0,053	1	0,2
Cobre total, mg Cu/L	-	0,064	1	0,5
Cromo total, mg Cr/L	-	0,019	1	0,5
Cádmio total, mgCd/L	-	<0,001	1	0,1
Ferro total, mg Fe/L	-	1,89	1	10
Manganês total, mg Mn/L	-	0,051	1	1
Mercúrio total, mg Hg/L	-	<0,0005	1	0,01
Níquel total, mg Ni/L	-	<0,01	1	1
Zinco total, mg Zn/L	-	0,176	1	2

4.2.2 Coagulação-floculação em bancada

Na Tabela 15 são comparados os resultados obtidos nos ensaios de tratamento do efluente do PML em bancada, com diferentes reagentes de coagulação (PBT e PAC+floculante). As condições foram otimizadas visando obter uma turbidez residual inferior a 10 NTU.

Tabela 15. Resultados médios dos ensaios de coagulação-floculação em bancada com o efluente do PML.

Amostra	pH inicial	Turbidez inicial (NTU)	Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Floculante aniônico (mg.L ⁻¹)	Turbidez final (NTU)
1	9,8	134	PBT (200)	6,9-7,2	-	8,5
			PAC (200)	8-8,5	5	3
2	11,2	1150	PBT (5000)	6,9-7,2	-	210
			PAC (1300)	8-8,5	5	1
3	8,4	1070	PBT (5000)	6,9-7,2	-	172
			PAC (750)	8-8,5	5	1
4	8,5	530	PBT (5000)	6,9-7,2	-	2
			PAC (400)	8-8,5	5	7,5

O PBT apresentou clarificação eficiente somente nas amostras 1 e 4 (pH de coagulação ideal próximo a 7). Nas amostras 2 e 3, mesmo em dosagens acima de 5.000 mg.L⁻¹, não foi observada formação de coágulos/flocos (turbidez residual acima de 100 NTU). Esta perda de eficiência sugere variações nas características físico-químicas do efluente, possivelmente associada ao uso de desengraxantes com diferentes formulações químicas no processo de lavagem de locomotivas e/ou variações sazonais na composição química do efluente.

Fang (2008) realizou uma caracterização de PBT como agente coagulante no tratamento de água, utilizando um analisador de dispersão fotométrico para avaliar o desempenho de coagulação de PBT em função de um índice de floculação (FI), que consiste de um indicador adimensional do estado de agregação de uma suspensão. De acordo com o autor, em uma suspensão a base de caulim, a densidade de cargas de PBT decresce significativamente com o aumento do pH (a partir de pH 7), e o mecanismo de neutralização eletrostática não é mais atuante. Assim, em uma faixa de pH entre 8 e 9, o mecanismo de coagulação predominante é a adsorção de PBT (precipitado) em partículas e formação de pontes poliméricas. Também é reportada pelo autor, uma dosagem necessária de 5 mg.L⁻¹ de PBT para atingir um FI igual a 3 em uma suspensão a base de caulim (50 mg.L⁻¹), e uma dosagem 6 vezes superior (30 mg.L⁻¹) para atingir um FI máximo de 2 em uma solução orgânica (50 mg.L⁻¹ de ácido húmico). Sendo assim, o PBT parece perder eficiência com o aumento da concentração de matéria orgânica, e a coagulação deficiente

de PBT nas amostras 2 e 3 (Tabela 17) pode estar relacionada a uma carga orgânica dissolvida elevada.

Em função destes resultados obtidos, foram realizados ensaios em laboratório para avaliar o efeito da alcalinidade no desempenho de PBT (Figura 27).

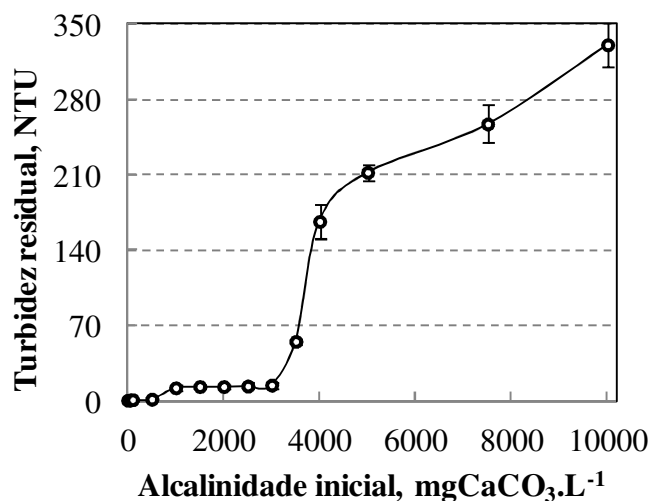


Figura 27. Efeito da alcalinidade sobre a turbidez residual de uma suspensão de caulim.

PBT: 1000 mg.L⁻¹; pH 8-8,4; caulim (0,9 μm): 0,3 g.L⁻¹; turbidez inicial: 455 NTU.

Os resultados da Figura 27 sugerem que as suspensões com alcalinidade superiores a 4.000 mgCaCO₃.L⁻¹ prejudicam a eficiência de clarificação (expressa em turbidez residual) de PBT. As amostragens e análises de efluente do PML mostraram uma alcalinidade máxima de 455 mg.L⁻¹, entretanto, um efeito sinérgico entre a alcalinidade e a carga orgânica dissolvida, pode ter contribuído para a perda de eficiência de clarificação com este reagente.

Por outro lado, em todos os ensaios realizados com PAC, houve uma eficiência de redução de turbidez satisfatória (residual inferior a 9 NTU), sendo que a faixa otimizada de pH de coagulação foi entre 8 e 8,5. Ainda, foi observado que após a adição de PAC, o pH da suspensão diminuiu para valores próximos a pH 4, provavelmente devido a alta acidez deste reagente, e os coágulos ainda não estão bem formados. Com a adição de NaOH e equilíbrio da suspensão em pH 8 – 8,5, houve uma melhor formação de coágulos, e uma

poliacrilamida aniônica (Flonex 9045) foi empregada como auxiliar de floculação (concentração otimizada em 5 mg.L^{-1}) para formação de flocos maiores.

Estes resultados indicam a necessidade do processo de coagulação e floculação do efluente do PML ocorrer em duas etapas sequenciais. A primeira etapa para adição de PAC (e conseqüente redução do pH a valores próximos a pH 4), ajuste ao pH ideal de processo com NaOH (pH 8 – 8,5) e formação de coágulos, e a segunda etapa para a adição de uma poliacrilamida aniônica e formação/crescimento de agregados maiores.

4.2.3 Tratamento de efluentes do PML em nível piloto

A Figura 28 mostra os resultados das análises de SST e turbidez do efluente bruto, das alíquotas do efluente tratado via FFC (alíquotas 1, 2 e 3) e do efluente final, tratado via FFC-A (alíquota 4). As eficiências de redução/remoção de turbidez e SST foram sempre superiores a 95 e 80 %, respectivamente, indicando a estabilidade do processo. Nas etapas de coagulação e floculação do efluente, a dosagem de PAC foi otimizada em 800 mg.L^{-1} e a de poliacrilamida aniônica foi a mesma aplicada em bancada (5 mg.L^{-1}).

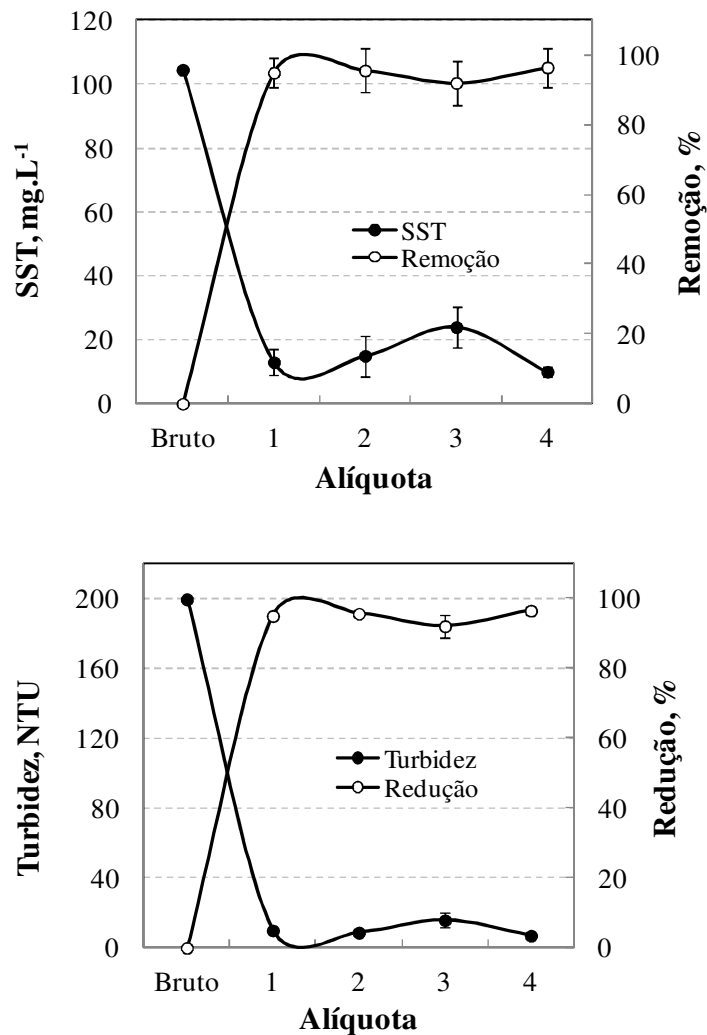


Figura 28. Valores de SST e eficiências de tratamento do efluente do PML via FFC (alíquotas 1, 2 e 3) e FFC-A (alíquota 4). Erro experimental: $\pm \frac{1}{2}$ desvio padrão; volume de efluente tratado por ensaio: 1,3 m³; taxa de aplicação: 8 m.h⁻¹ (vazão de alimentação: 1 m³.h⁻¹); PAC: 800 mg.L⁻¹; pH de coagulação: 8 - 8,5; poliacrilamida aniônica: 5 mg.L⁻¹.

A Tabela 16 mostra os resultados obtidos para diferentes parâmetros de qualidade analisados, nos ensaios realizados no PML ao longo de 3 meses (total de 5 ensaios).

Tabela 16. Processo FFC-A. Eficiências de tratamento e características químicas, físico-químicas e microbiológicas do efluente bruto e tratado no PML em comparação com o padrão de emissão local (5 ensaios).

Parâmetro	Efluente bruto		Efluente tratado		Resolução Consema n.º 128 (2006)	Remoção/ redução*
	Mín – Máx	Média	Mín – Máx	Média		
pH	8 – 8,8	8,6	7,1 – 7,9	7,6	6-9	-
Turbidez, NTU	170 – 590	380	6,8 – 14	9	-	97%
Condutividade, $\mu\text{S.cm}^{-1}$	841 – 1189	978	1241 – 1493	1360	-	-41%
Cloreto, mg.L^{-1}	65 – 81	73	207 – 271	250	-	-244%
SST, mg.L^{-1}	101 – 487	272	7 – 46	23	180	91%
SDT, mg.L^{-1}	851 – 1114	934	842 – 1185	986	-	-5%
COT, mg.L^{-1}	128 – 437	278	76 – 223	158	-	44%
DQO, mg.L^{-1}	737 – 5198	1880	196 – 607	415	400	76%
DBO ₅ , mg.L^{-1}	273 – 1333	674	126 – 321	221	180	70%
Fósforo, mg.L^{-1}	2,3 – 8,9	5	0 – 2	0,9	4	80%
Nitrogênio total, mg.L^{-1}	4,4 – 12,6	8	1,1 – 6,5	3,3	20	57%
Óleos e graxas, mg.L^{-1}	5 – 71	34	4 – 9,8	6	10	51%
Sulfeto, mg.L^{-1}	0 – 3,6	1,6	0,1 – 1,4	0,42	0,2	76%
Surfactantes, mg.L^{-1}	4,8 – 18,5	10	4,7 – 13,8	8,6	2	15%

*Valores negativos significam acréscimo.

Os resultados mostraram que o processo de tratamento integrado proposto possibilitou a remoção e/ou redução média dos seguintes parâmetros: turbidez (97%), SST (91%), carga orgânica (DQO = 76% e DBO = 70%), fósforo (80%), nitrogênio (57%), sulfeto (76%) e óleos e graxas (51%) – Figuras 29 a 37.

A condutividade e concentração de íons cloreto aumentaram no efluente tratado/final (média de 41 e 244% de incremento, respectivamente), provavelmente em função dos reagentes utilizados (PAC e NaOH) no processo de tratamento. Estes resultados eram esperados, na medida em que o aumento de sais dissolvidos e da condutividade em efluentes tratados por processos físico-químicos é citado na literatura (Metcalf e Eddy, 2006).

Ainda, foi observada uma alta contagem de coliformes totais e de *E.coli* no efluente tratado (totais - sempre acima de 9200 NMP.100mL⁻¹; *E.coli* - média de 671 NMP.100mL⁻¹). Para fins de descarte do efluente, os limites de emissão locais não foram ultrapassados

para *E.coli*, sendo que o parâmetro coliformes totais não possui padrão de emissão no Rio Grande do Sul. Por outro lado, a considerar um cenário de aplicação de um sistema de reúso de água, é evidenciada a necessidade de se incluir uma etapa de desinfecção final deste efluente tratado.

Em função da baixa eficiência de remoção de surfactantes em processos físico-químicos, este parâmetro ficou fora dos limites de emissão, com uma concentração média final de 9 mg.L⁻¹. O enquadramento deste parâmetro nos padrões legais deve ser realizado mediante um polimento final do efluente tratado, sendo a adsorção em carvão ativado uma das alternativas.

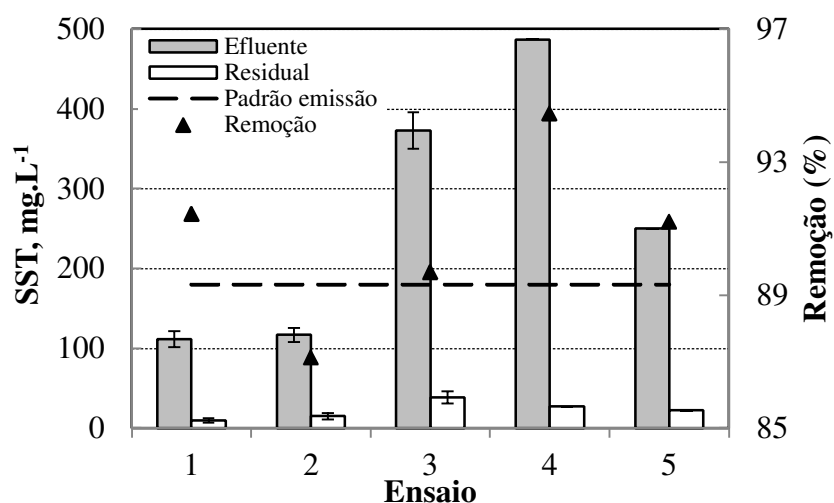


Figura 29. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de SST no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de remoção.

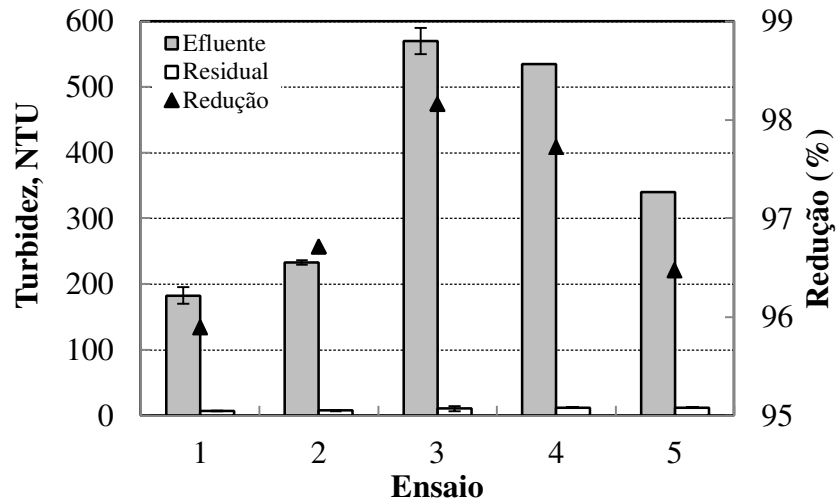


Figura 30. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de turbidez no efluente bruto e tratado (residual) do PML e eficiências de tratamento (redução).

Os resultados da eficiência da floculação-flotação na remoção de SST e redução de turbidez são semelhantes aos obtidos no estudo realizado no LRC. Na presente aplicação, a etapa de coagulação, realizada com PAC no tanque agitado, teve a formação dos flocos aerados facilitada pela adição da poliacrilamida aniônica (Flonex 9045), que nas condições de mistura do RGF[®], provavelmente, proporcionou a atuação do mecanismo de formação de pontes poliméricas. Na Figura 31 é mostrada uma amostra de efluente bruto e uma de efluente tratado via FFC-A, cuja turbidez final máxima foi de 12 NTU.



Figura 31. Processo FFC-A. Amostras de efluente bruto e tratado do PML.

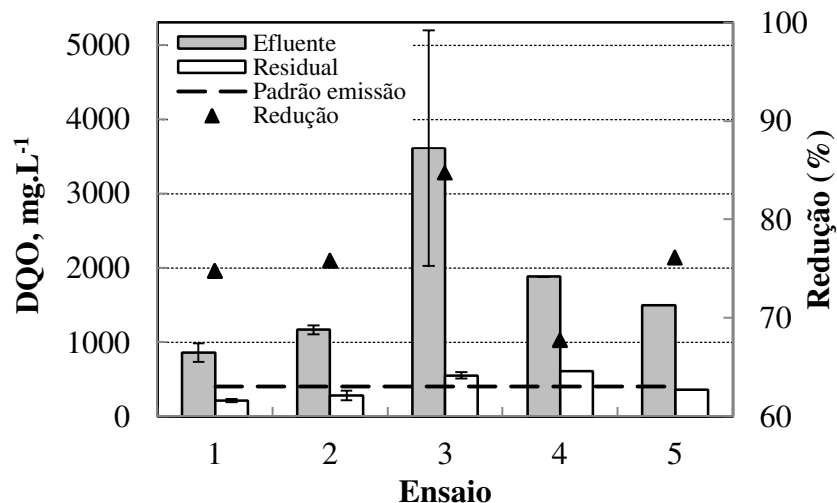


Figura 32. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de DQO no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de tratamento (redução).

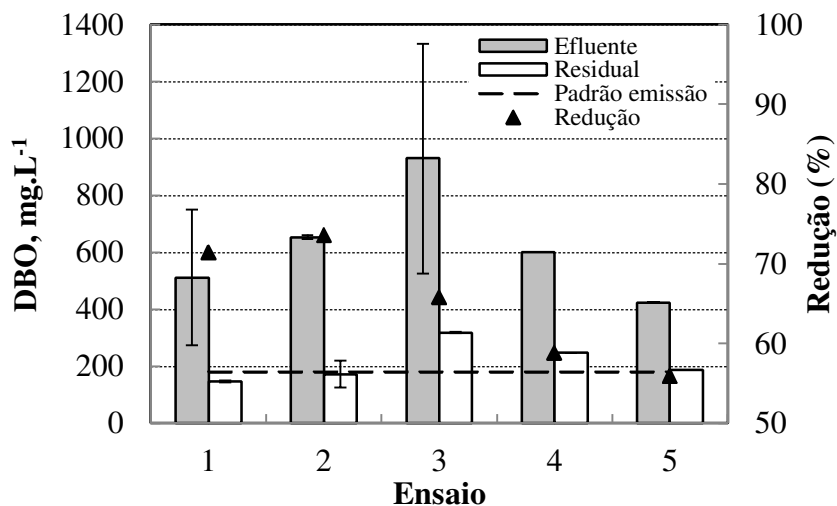


Figura 33. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de DBO no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de tratamento (redução).

As Figuras 32 e 33 mostram a eficiência do processo de tratamento na redução de matéria orgânica. Estes resultados estão em acordo com Mittal (2006) e Nunez et al. (1999), que reportaram faixas de redução de DQO de 32 a 90%, ao aplicarem processos

FAD no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, em alguns ensaios do presente estudo, mesmo com a eficiência de remoção de matéria orgânica sempre acima de 70%, as concentrações de DQO e DBO no efluente tratado ultrapassaram o padrão de emissão local, evidenciando a necessidade de inclusão de uma etapa de polimento do efluente tratado previamente a emissão. Esta matéria orgânica residual também pode ocasionar uma diminuição de eficiência de processos oxidativos para desinfecção do efluente.

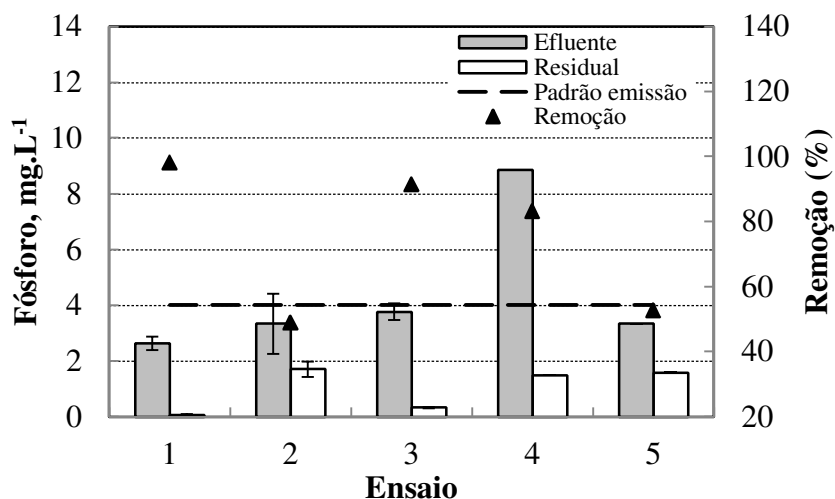


Figura 34. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de fósforo no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de remoção.

Na Figura 34 é mostrada uma alta remoção de fósforo (80%) e o enquadramento do efluente tratado nos limites de emissão para este parâmetro. Schoenhals et al. (2006) e Ebling et al. (2003) reportaram que a maior parte do fósforo em efluentes líquidos (50 a 80%) está contida nos sólidos suspensos. Assim, um mecanismo que possa remover o material particulado também contribuirá para redução do nível global de descarga de fósforo. De acordo com Aguilar et al. (2002), a remoção de fósforo em processos de coagulação-floculação pode ser explicada pelos seguintes fenômenos: incorporação de fosfatos nos sólidos suspensos e a redução destes sólidos após o processo, adsorção direta dos íons fosfato nos produtos de hidrólise formados pelo uso de um íon metálico como coagulante e formação de precipitados de fosfatos com os sais metálicos utilizados como coagulantes. Este autor aplicou o processo de coagulação-floculação para o tratamento de efluentes de um frigorífico e remoção de nutrientes, e reportou que os melhores resultados

de remoção de fósforo (99,9%) ocorreram quando da utilização de PAC na etapa de coagulação, e formação de fosfatos precipitados com sais de alumínio.

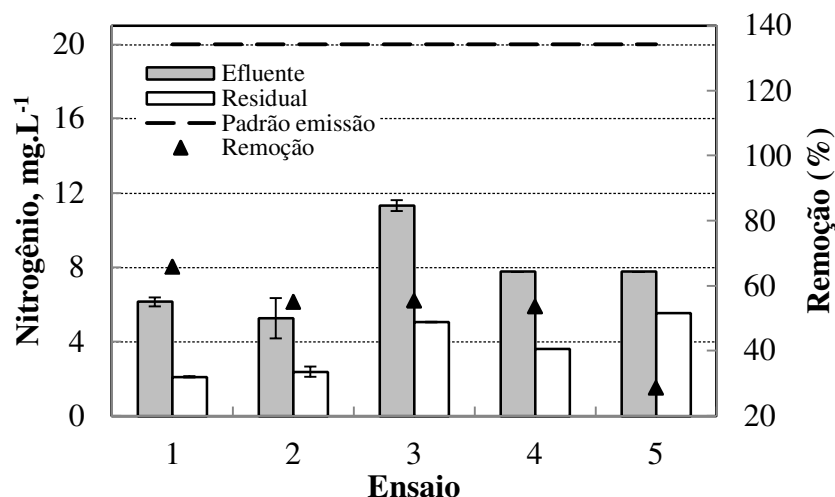


Figura 35. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de remoção.

As concentrações de nitrogênio total Kjeldahl, nos efluentes bruto e tratado (Figura 35), estiveram sempre abaixo dos padrões de emissão, sendo que a eficiência de remoção foi próxima a 60%. Lee e Westerhoff (2006) reportam uma remoção de nitrogênio dissolvido em águas naturais com adição de sulfato de alumínio e polímero cationico de até 40%. Os possíveis mecanismos de remoção envolvidos, de acordo com os autores, estão relacionados a neutralização de cargas da parte polar da matéria orgânica, rica em nitrogênio. Adicionalmente, as pontes poliméricas entre as moléculas polares e a superfície dos hidróxidos de alumínio formados, podem resultar em uma maior precipitação do nitrogênio dissolvido.

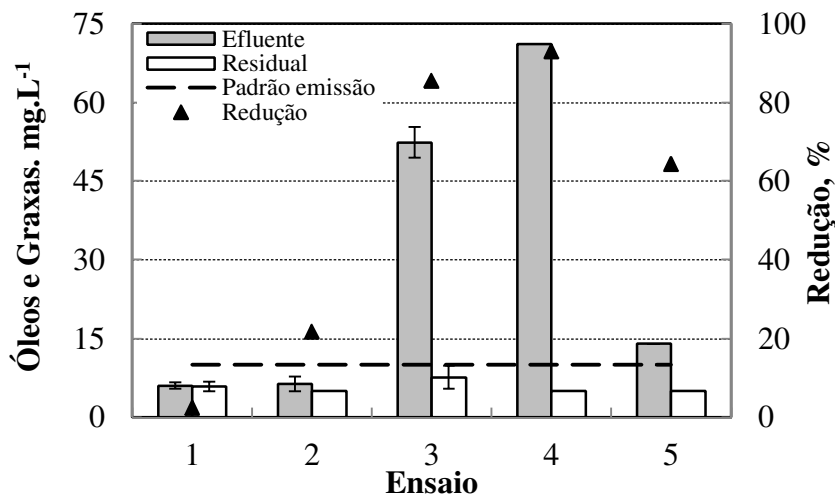


Figura 36. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de óleos e graxas no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de tratamento (redução).

A Figura 36 mostra elevadas concentrações médias de óleos e graxas no efluente bruto, superiores ao limite de emissão em alguns ensaios. Estes resultados sugerem a presença de óleos estáveis emulsificados, que não são separados nos dispositivos de separação água-óleo por gravidade. A remoção de emulsões oleosas por flotação é bastante relatada na literatura (Da Rosa e Rubio, 2005; Kiuru, 2001; Rubio et al., 2002; Al-Shamrani et al., 2002). Da Rosa e Rubio (2004), por exemplo, utilizaram o processo FF (floculação-flotação) para separação de emulsões óleo-água de efluentes de refinaria de petróleo. Segundo os autores, apesar do alto grau de emulsificação deste efluente, a separação do óleo via flocos aerados foi quase completa, próxima a 90%.

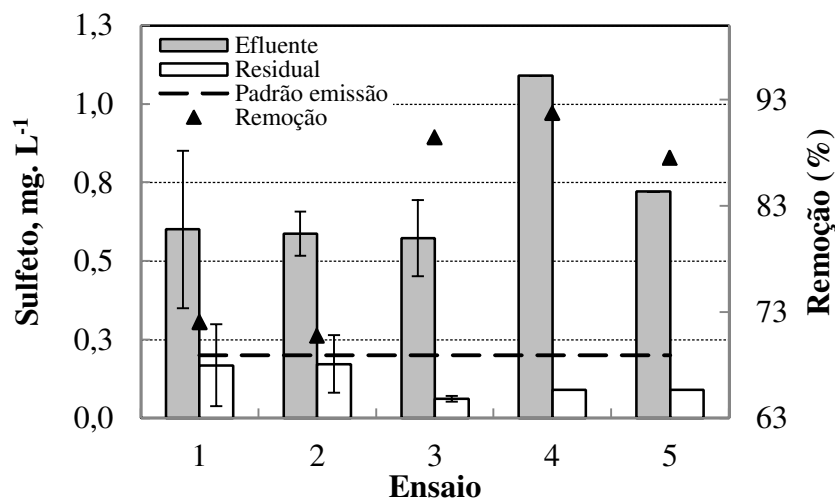


Figura 37. Processo FFC-A. Comparativo das concentrações de sulfeto no efluente bruto e tratado (residual) do PML com o padrão de emissão e eficiências de remoção.

A alta eficiência de remoção de íons sulfeto, que na maioria dos ensaios esteve próxima a 90% (Figura 37), pode ser justificada pela interação destes íons com os hidróxidos de alumínio formados com a utilização de PBT na etapa de coagulação-floculação. Murugananthan et al. (2004), utilizou a técnica de eletro-coagulação para remoção de sulfetos em efluentes de curtumes. Este autor cita como um dos mecanismo de remoção envolvidos, a precipitação do sulfeto dissolvido na forma de sulfeto de alumínio, em pH próximo ao neutro. O processo de tratamento de efluentes do presente trabalho permitiu o enquadramento do parâmetro sulfeto no padrão de emissão local, em todos os ensaios realizados.

4.3 Risco microbiológico

A Tabela 17 mostra os resultados da estimativa de risco microbiológico ao qual usuários e operadores estão expostos no LRC, durante a Campanha 2.

Tabela 17. Risco microbiológico do efluente e da água de reúso do LRC.

Indivíduo	Água	Contagem de <i>E. coli</i> (NMP.100mL ⁻¹)	Ingestão de <i>E. coli</i> (NMP.dia ⁻¹)	Risco anual
Usuário	Efluente	2,1E+04	3	1,7E-05
Usuário	Reúso	7,4E+02	0	5,8E-07
Operador	Efluente	2,1E+04	3150	1,0E-01
Operador	Reúso	7,4E+02	111	3,7E-03

Os resultados indicam que o risco anual de infecção para usuários é sempre baixo (risco anual inferior a 10^{-5}), mesmo considerando a hipótese de o efluente ser utilizado na lavagem dos veículos sem ser submetido a um processo de tratamento após a SAO. Entretanto, nesta condição, os operadores estariam sujeitos a um risco igual a 10^{-1} , sugerindo que o tratamento deste tipo de efluente é imperativo em sistemas de reciclagem de água na lavagem de veículos.

Em um cenário de exposição dos operadores a água de reúso, o risco estimado foi de $3,7E+03$, um risco relativamente alto considerando o relatado na literatura (FDEP, 2004). Esta estimativa indica que a dosagem de cloro aplicada no estudo piloto não foi suficiente para assegurar uma desinfecção da água de reúso a um nível de risco aceitável (tolerável).

De acordo com Haas (1996), um padrão de risco igual a 10^{-4} (uma pessoa infectada a cada 10.000), utilizado convencionalmente pela maioria dos autores, é muito restritivo, uma vez que doenças de veiculação hídrica causadas por água de abastecimento público nos Estados Unidos, por exemplo, infectam uma a cada cem pessoas. Nesta mesma perspectiva, alguns autores reportam que um risco de 10^{-3} é comumente utilizado como risco aceitável para águas de recreação (FDEP, 2004; Metcalf e Eddy, 2006).

Considerando esta abordagem de risco aceitável (risco de 10^{-3}), foi estimada a concentração máxima de *E. coli*, em um cenário de exposição dos operadores do LRC a água de reúso. O resultado desta estimativa indica uma concentração máxima de *E. coli* igual a 200 NMP.100 mL⁻¹, limite bastante inferior, por exemplo, a concentração de *E. coli* (1.000 NMP.100 mL⁻¹) em águas consideradas aceitáveis para balneabilidade no Brasil (Resolução CONAMA n.º 274/2000). Este valor mais restritivo para água de reúso na

lavagem de veículos do que para água sujeita a contato primário (balneabilidade) justifica-se pela maior frequência de exposição da primeira atividade.

4.4 Tratamento terciário de efluentes em nível de bancada

4.4.1 Desinfecção com hipoclorito de sódio

Em função dos resultados da estimativa de risco microbiológico (cenário de exposição de operadores do LRC a água de reúso) terem indicado uma dosagem ineficiente de cloro ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$), foram realizados estudos complementares de cloração com hipoclorito de sódio em nível de bancada. Os resultados dos dois métodos de cloração avaliados (cloração ao breakpoint e curvas de inativação de micro-organismos – *E. coli*) são mostrados nas Figuras 38 e 39.

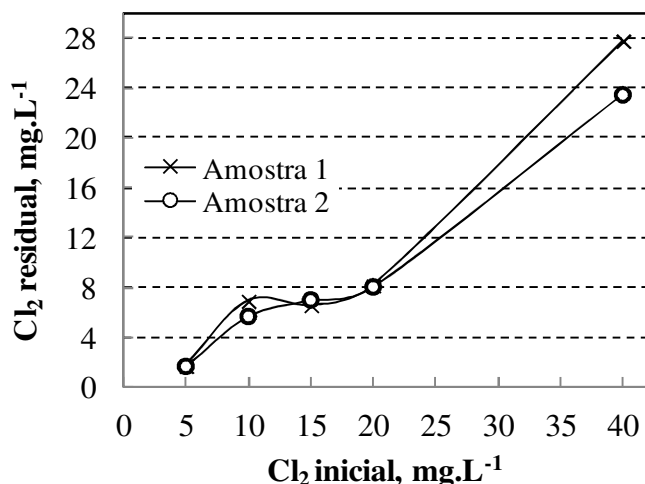


Figura 38. Cloração ao breakpoint (hipoclorito de sódio em nível de bancada), de acordo com a abscissa, do efluente tratado pelo processo FFC-A (LRC). Tempo de reação: 30 min; pH 7,6; turbidez: 9 NTU; SST: 10 mg.L^{-1} .

De acordo com Metcalf & Eddy (2006), o tipo de curva mostrado na Figura 38 é associada a presença de nitrogênio na forma de amônia e nitrogênio orgânico. Entre as dosagens de 5 e 10 mg.L^{-1} , todo cloro adicionado, após reagir com compostos mais facilmente oxidáveis (sulfetos e matéria orgânica), reage com a amônia formando cloraminas, que são oxidadas totalmente até a dosagem ao breakpoint, que foi de 20 mg.L^{-1} .

Com a adição contínua de cloro após o breakpoint, cloro livre começa a predominar ao invés do cloro combinado.

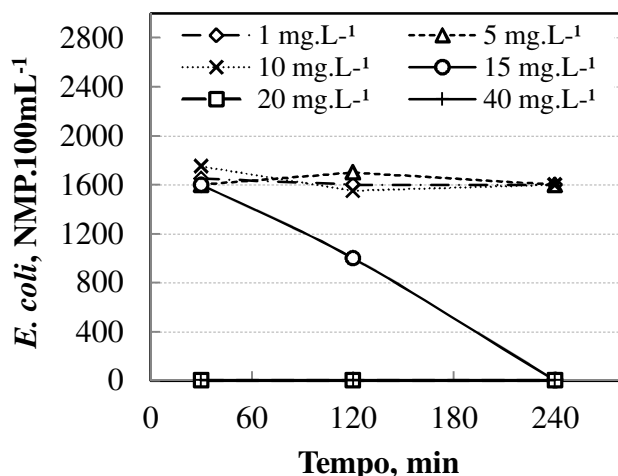


Figura 39. Curva de inativação de *E. coli* em função do tempo, com diferentes dosagens de cloro e tempos reação. Concentração inicial de *E. coli*: 2600 NMP.100mL⁻¹; pH 7,6; turbidez: 8 NTU; SST: 10 mg.L⁻¹.

A curva da Figura 39 mostra o efeito das dosagens de cloro (inicial) em função do tempo de contato. Os resultados indicaram que o aumento da dosagem de cloro de 1 para 10 mg.L⁻¹ não resultou em um aumento da remoção de *E. coli*, que manteve-se em valores da ordem de 1600 NMP.100 mL⁻¹. Em uma dosagem de 15 mg.L⁻¹, a contagem de *E. coli* reduziu com o tempo de contato, atingindo valores inferiores a 1,8 NMP.100mL⁻¹ (limite de detecção da técnica) após 240 min (3 log de remoção). A partir de uma dosagem de 20 mg.L⁻¹, a curva de inativação indicou que, para os 3 tempos de contato avaliados, a contagem de micro-organismos esteve sempre abaixo do limite de detecção do método (1,8 NMP.100 mL⁻¹), provavelmente em função da maior presença de cloro livre verificada com a curva de breakpoint (Figura 38).

Estes resultados sugerem que para assegurar uma condição de risco microbiológico aceitável, a desinfecção da água de reúso no LRC deve ser realizada via adição de uma solução de hipoclorito de sódio em concentrações da ordem de 15 – 20 mgCl₂.L⁻¹.

A Figura 40 mostra os resultados obtidos para cloração com hipoclorito de sódio, em nível de bancada, do efluente tratado pelo processo piloto no PML via FFC-A.

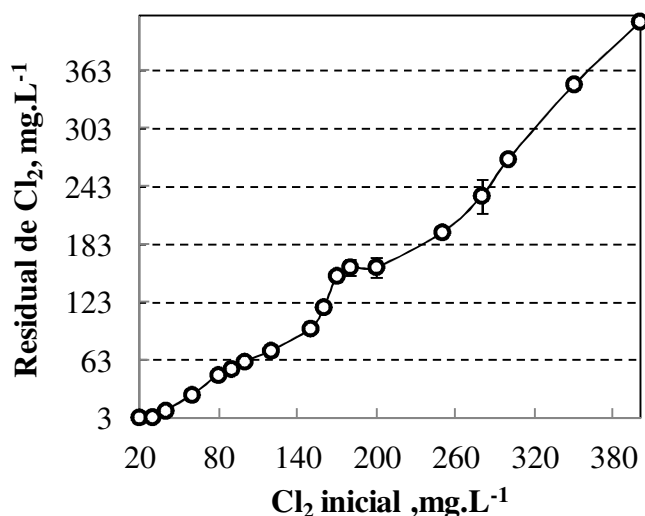


Figura 40. Cloração ao breakpoint (hipoclorito de sódio, em nível de bancada), de acordo com a abscissa, do efluente tratado no PML (valores médios \pm $\frac{1}{2}$ desvio padrão). Tempo de reação: 30 min; pH 7,6; DBO: 143 $mg.L^{-1}$; DQO: 238 $mg.L^{-1}$; Turbidez: 9 NTU.

O tipo de curva mostrado na Figura 40, também associada a presença de nitrogênio na forma de amônia e nitrogênio orgânico (Metcalf e Eddy, 2006) exibe claramente uma inflexão no ponto de dosagem inicial de 200 $mg.L^{-1}$, sendo esta concentração a de breakpoint. Em comparação com os valores obtidos na cloração de efluente no estudo no LRC, que indicou o breakpoint em uma dosagem de 20 $mg.L^{-1}$, e com outros dados disponíveis na literatura (Brooks, 1999; Shang e Blatchley, 2001; Charrois e Hruday, 2007), esta concentração inicial de cloro é considerada muito elevada. Este resultado está possivelmente vinculado a uma alta demanda de cloro exercida pela carga orgânica residual no efluente (DBO = 143 $mg.L^{-1}$; DQO = 238 $mg.L^{-1}$) e consequente redução do cloro livre.

Em uma perspectiva de implementação de um sistema de reúso de água na lavagem de locomotivas do PML, e considerando problemas relacionados ao aumento na concentração de sais dissolvidos no efluente tratado, especificamente íons cloreto (associados a aceleração de processos de corrosão), estes resultados não indicam a cloração

com hipoclorito de sódio como uma alternativa satisfatória na etapa de desinfecção de efluentes após o processo FFC-A.

4.4.2 Adsorção com carvão ativado

A Figura 41 mostra os resultados médios obtidos nos ensaios em nível de bancada do PML, de adsorção com carvão ativado para os parâmetros COT e surfactantes, e as respectivas eficiências de remoção. As amostras de efluente tratado pelo processo FFC-A utilizadas são referentes ao Ensaio 3 (Tabela 16).

Inicialmente a concentração do adsorvente foi fixada e a cinética e pH de adsorção variados. Os resultados mostraram não haver influência destes fatores nos parâmetros analisados. Assim, para a avaliação do efeito das diferentes concentrações de adsorvente, foram realizados ensaios fixando o tempo de reação (cinética) em 30 minutos e mantendo o pH natural - 7,2.

Foi observada uma eficiência próxima a 100% na remoção de surfactantes a partir de uma concentração de adsorvente de $0,5 \text{ kg.m}^{-3}$. Com relação ao parâmetro COT, houve uma tendência de aumento de remoção em função da concentração de adsorvente, atingindo uma eficiência superior a 60% para concentrações da ordem de 3 kg.m^{-3} .

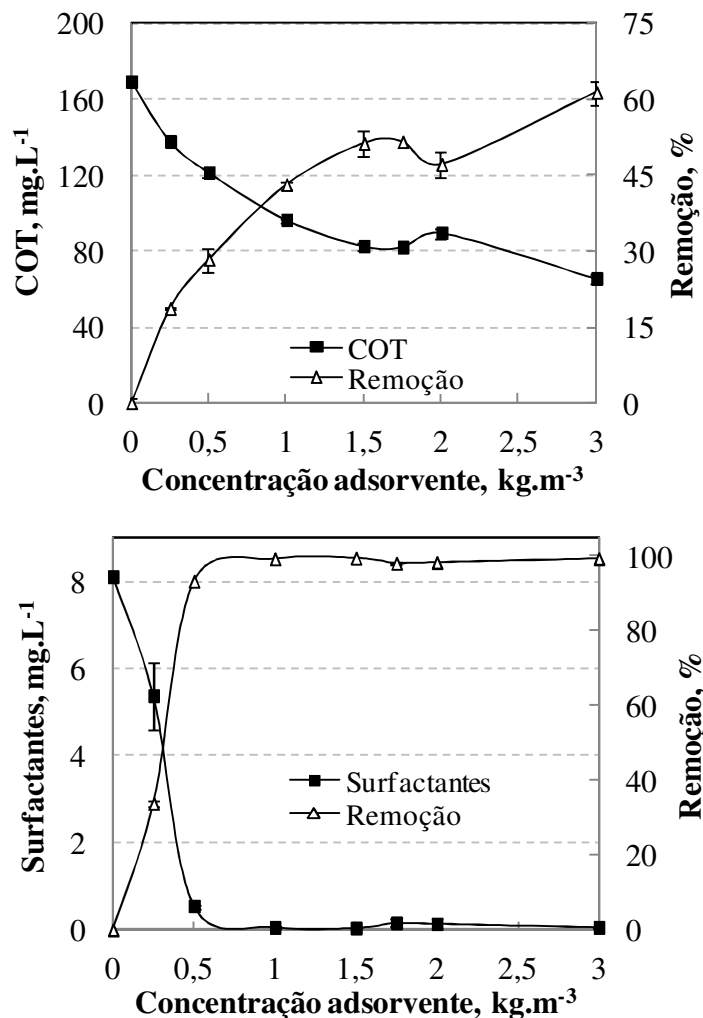


Figura 41. Eficiências de remoção/redução de COT e surfactantes (resultados médios $\pm 1/2$ desvio padrão) por adsorção em carvão ativado de amostras do efluente tratado no PML. Volume da amostra por ensaio: 100 mL; pH 7,2; tempo de reação: 30 minutos.

A partir destes dados, foram realizados ensaios de adsorção em bancada com as condições ideais de processo (concentração de carvão ativado de 3 kg.m⁻³, pH natural, tempo de reação de 30 min). Os resultados são mostrados na Tabela 18, indicando que o polimento do efluente possibilitou o enquadramento aos limites de emissão estadual para DQO, DBO e surfactantes.

Tabela 18. Polimento em bancada (adsorção em carvão ativado) do efluente tratado no PML. Concentrações de DQO, DBO e surfactantes em comparação com o padrão de emissão local.

Parâmetro	Efluente bruto	Tratado via FFC-A	Polimento com carvão ativado (média \pm $\frac{1}{2}$ desvio padrão)	Padrão de emissão
DQO, mg.L ⁻¹	907	255	110 \pm 5,95	400
DBO, mg.L ⁻¹	680	198	33 \pm 2	180
Surfactantes, mg MBAS.L ⁻¹	9,12	4,79	0,165 \pm 0,025	2

4.5 Balanço de massa de SDT e íons cloreto: simulação em bancada

Considerando as investigações complementares que indicaram necessidade de uma maior concentração de cloro a ser dosado, foi possível avaliar e simular a influência desta dosagem nas concentrações residuais de SDT e íons cloreto. Os ensaios realizados para obtenção de valores de entrada na Equação de balanço de massa incluíram os processo de coagulação-floculação, com utilização de PBT e PAC + poliacrilamida aniônica, e cloração final com hipoclorito de sódio. A Figura 42 mostra um comparativo entre a estimativa de concentração de SDT calculada por balanço de massa e a concentração monitorada no estudo piloto em função dos ciclos de água no sistema.

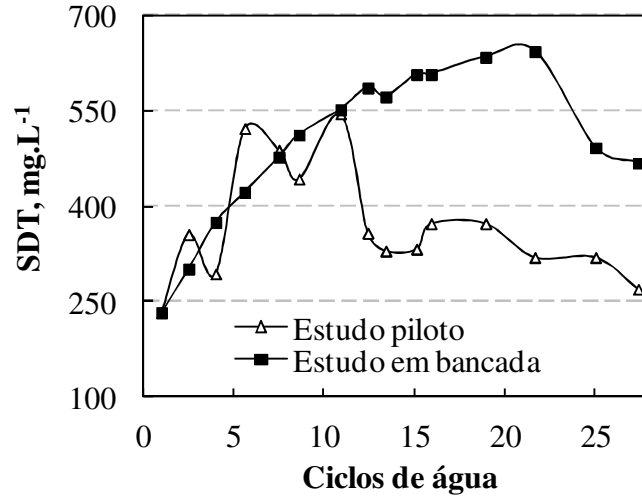


Figura 42. Curvas da concentração de SDT da água de reúso, com resultados obtidos no estudo no LRC em nível piloto e bancada. Dosagem de Tanfloc: 80-350 mg.L⁻¹ (estudo piloto) e 150 mg.L⁻¹ (estudo de bancada); dosagem inicial de hipoclorito de sódio em ambas as curvas: 0,5 mgCl₂.L⁻¹.

As duas curvas apresentaram uma tendência similar, sendo que a concentração de SDT em escala real superou a concentração estimada somente nos primeiros ciclos de água, sugerindo um caráter conservador do balanço de massa proposto. Os picos apresentados para a curva de SDT em escala real podem estar associados a oscilações no percentual de água de reúso utilizada no processo de lavagem.

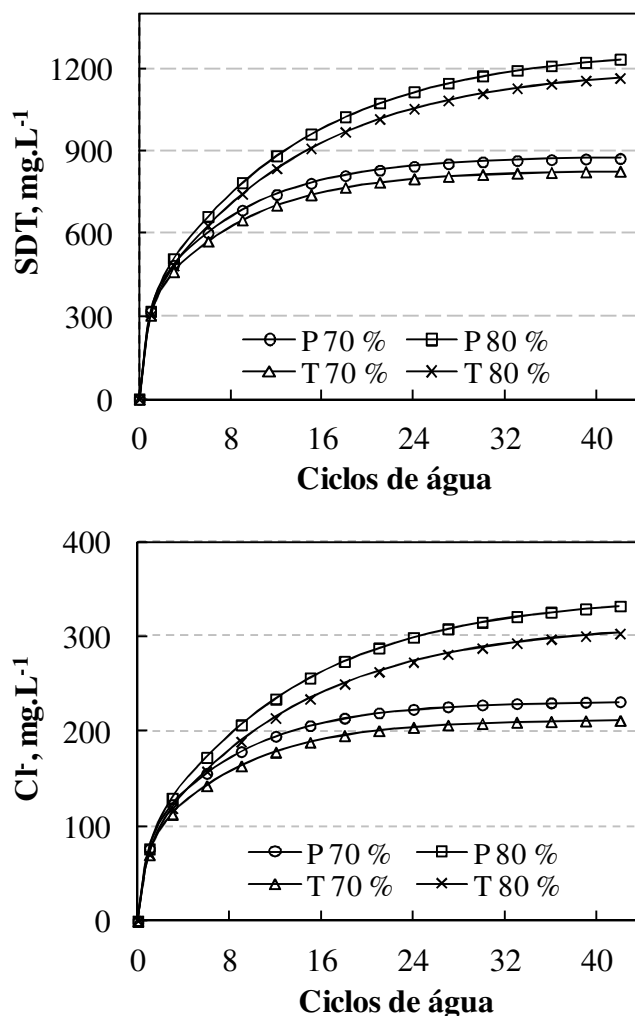


Figura 43. Concentrações de SDT e Cl⁻ na água de reúso, estimadas por balanço de massa do LRC, em função de ciclos de água para o uso de diferentes reagentes e percentuais de reciclo. Reagentes: P – PAC+poliacrilamida; T – PBT. Percentuais de reciclo: 70 e 80 %. Dosagem inicial fixa de hipoclorito de sódio: 15 mgCl₂.L⁻¹.

A Figura 43 mostra que as concentrações de SDT para ambos os reagentes são similares quando da aplicação de hipoclorito em uma concentração inicial de 15 mgCl₂.L⁻¹. Para um percentual de 80% de reciclo, o limite de 1000 mgSDT.L⁻¹ (Morelli, 2005) é superado no 15º ciclo para o reagente PAC e no 18º ciclo para o reagente PBT, mostrando que este percentual de reciclo é um limitante para a prática de reúso nestas condições

avaliadas. Para o percentual de 70% de reciclo, os valores de SDT não excedem este limite, mesmo após 40 ciclos de água, sugerindo este como percentual ideal de reciclo neste LRC.

As curvas da Figura 43 para o parâmetro cloreto indicam que a concentração destes íons em função dos ciclos de água estabiliza abaixo do limite de 400 mg.L^{-1} (Nace, 1975). Considerando este valor proposto para aceleração da corrosão de veículos, sugere-se que a concentração de íons cloreto na água de reúso, nas condições avaliadas (dosagem de $15 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$), não é um limitante para a reciclagem de 70% de água no LRC.

4.6 Análise de custo-benefício operacional

A Tabela 19 mostra valores vinculados ao preço da água para atividades comerciais (tais como lava rápidos comerciais) nas cidades de São Paulo, Curitiba, Brasília, Recife, Porto Alegre e Salvador. Observa-se que o preço da água é função da quantidade consumida mensalmente, sendo a água mais cara para faixas de consumo maiores.

O monitoramento do consumo energético dos equipamentos indicou um consumo de $1,5 \text{ kWh.m}^{-3}$. A tarifa cobrada pela Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE) do RS, para atividades comerciais, é da ordem de $0,42 \text{ R\$.kWh}^{-1}$, o que resulta em um custo de aproximadamente $0,65 \text{ R\$.m}^{-3}$ (Tabela 20).

A utilização dos reagentes, PBT e hipoclorito de sódio, considerando as concentrações aplicadas no LRC e nos estudos em nível de bancada (350 mg.L^{-1} de PBT e $15 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$) indicam um custo de $0,62 \text{ R\$.m}^{-3}$ (Tabela 20).

Estes custos de operação e de uso de água foram utilizados para estimar a economia e o *payback* do equipamento FFC em função da demanda diária de lavagens.

Tabela 19. Preço da água em função da demanda diária e os respectivos consumos estimados em 6 municípios brasileiros

Demanda diária (n° de lavagens)	Consumo de água (m ³ .mês ⁻¹)*	Preço da água (R\$.m ⁻³)					
		São Paulo	Curitiba	Brasília	Recife	Porto Alegre	Salvador
15	46,8	20,4	6,93	13,0	14,3	5,7	17,9
45	140,4	21,2	7,0	13,8	14,3	8,0	21,1
70	218,4	21,2	7,0	14,0	14,3	9,4	21,1

*Considerando um volume de 130 L por operação de lavagem

Tabela 20. Custos aproximados de operação do processo FFC-AC

Item	R\$.m ⁻³
Produtos químicos	0,62
Consumo de energia	0,65
Total	1,27

A Figura 44 mostra que a amortização do equipamento FFC-AC é fortemente dependente do preço da água na respectiva municipalidade, fazendo o sistema de reciclagem de água proposto altamente atrativo em regiões onde a água tem preços mais altos. Foi considerado para o cálculo, 24 dias de operação mensal e um consumo de água de 130 L.carro⁻¹ (valor obtido no presente estudo).

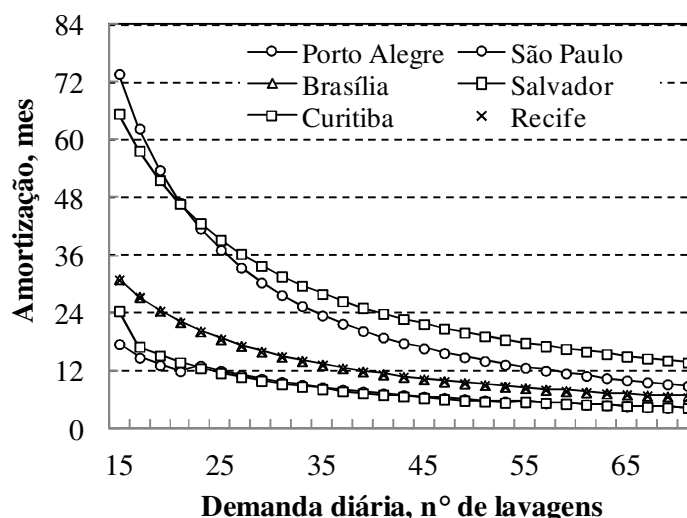


Figura 44. Amortização (payback aproximado) do equipamento FFC-AC em função do número de lavagens diárias para 6 municípios brasileiros.

Assim, a amortização do sistema proposto em um lava-rápido com uma demanda de 16 lavagens por dia (caso do LRC estudado), é obtida em 62 meses em Porto Alegre e em 15 meses em São Paulo. Ainda, se forem consideradas demandas superiores a 25 lavagens por dia, em lava rápidos nos municípios de São Paulo e Salvador, a amortização do sistema proposto é alcançada em menos de 12 meses.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando que o controle de riscos à saúde e aceitabilidade pública é sempre imperativo em sistemas de reúso ou reciclagem de água, o presente trabalho visou analisar uma tecnologia de baixo custo, porém sustentável (Anderson et al., 2001) para disponibilizar uma qualidade estética da água de reúso satisfatória e um risco microbiológico controlado. As perspectivas e os resultados obtidos mostraram um grande potencial de aplicação dos processos integrados propostos no cenário nacional.

A diminuição do consumo de água potável em lavagens de veículos pelo reúso parece ser mais atrativa economicamente que os sistemas de recuperação de água de chuva, que de acordo com Domènech e Saurí (2011), apresentam longos períodos de amortização. No presente trabalho foi estimado que o período de amortização de sistemas baseados no processo FFC-A pode variar entre mais de 60 meses (15 lavagens diárias nos municípios de Porto Alegre e Curitiba) e 6 meses (70 lavagens diárias em Salvador e São Paulo) no Brasil, mostrando a forte dependência ao preço de água e a demanda diária de lavagens. Não obstante, em regiões onde o preço da água é baixo (caso da maioria dos municípios brasileiros e de outros países sul americanos e europeus), a implementação de políticas públicas é imperativo na prática de reúso proposta.

Neste contexto, na Alemanha (Partzch, 2009), basicamente três instrumentos de política do estado apóiam a implementação de tecnologias descentralizadas para tratamento e reúso de águas (*green-buildings* e sistemas de recuperação de água de chuva). Este apoio ocorre na forma de subsídios em investimentos, taxaço sobre a extraço de água e taxaço sobre geraço de efluentes. Por outro lado, de acordo com Metcalf e Eddy (2006), os processos de tratamento de efluentes, para reúso da água tratada, dependerão da detecço e controle qualificado da contaminaço química e microbiológica, refletindo na elaboraço de futuras regulamentações sustentáveis.

Essas medidas já são realidade na Austrália e em países europeus onde, conforme descrito neste trabalho são impostos percentuais mínimos de reciclagem de água e são limitados os volumes máximos de água potável por lavagem de carro em LRCs. No caso de

alguns estados australianos, a conformidade deve ser demonstrada pelo LRC por um registro semanal do número de carros lavados e quantidade de água utilizada (QWC, 2007). No Brasil, o distrito federal elaborou um projeto de lei em 2006 obrigando a recuperação de águas residuárias de lavagens de carros em postos de gasolina. No entanto, na ausência de apoio técnico e político, a lei ainda não foi regulamentada. Espera-se que os resultados do presente trabalho, em conjunto com subsídios parciais do governo e a fixação de padrões e critérios específicos para a água de reúso que satisfaçam demandas menos restritivas, modifiquem este cenário no Brasil e em outros países do mundo.

Estas considerações finais e os resultados efetivos alcançados devem-se também ao desenvolvimento avançado e pesquisa básica de apoio realizada nos últimos anos (Carissimi e Rubio, 2005; Da Rosa e Rubio, 2005; Rubio et al., 2007; Rubio e Zaneti, 2008; Rubio e Zaneti, 2009, Oliveira et al., 2010, Oliveira e Rubio, 2011a, Santander et al., 2011, Zaneti et al., 2011). Os resultados refletem-se no sucesso da aplicação de equipamentos de floculação-flotação compactos e com reduzido valor de investimento, em diversas empresas do Brasil, beneficiários dos estudos realizados nesta Dissertação e nos outros trabalhos citados anteriormente.

A presente pesquisa foi financiada, na forma de auxílios, resultado de políticas públicas (CNPq, CT-Hidro 21/2009 e MCT 18/2009), visando a diminuição dos impactos ambientais em estações de lavagem de veículos e em terminais intermodais no Brasil. As atividades de lavagem de frotas (caminhões, embarcações e trens), veículos de mecânica pesada e de containers e vasos de armazenamento de produtos granel, possuem grande demanda de água e geram efluentes com características tão impactantes quanto qualquer efluente industrial. Estas características incluem compostos orgânicos pouco biodegradáveis, como por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (Páxeus, 1996), íons, metais e outros contaminantes. O tipo e concentração desses poluentes são função do modal de transporte e dos equipamentos submetidos aos processos de lavagem, do tipo de cargas transportadas e/ou armazenadas, dos produtos químicos utilizados na lavagem e até mesmo de possíveis efeitos sazonais. Assim, o desenvolvimento e aplicação de novos fluxogramas de tratamento, que incluam, além de processos convencionais, etapas de polimento/oxidação, é uma demanda crescente neste cenário. Além disso, soluções

integradas ao processo (ações de produção mais limpa), como a redução do consumo de água e a investigação e utilização de produtos químicos mais biodegradáveis (“*environmentally friendly*”), se tornam convenientes.

No presente trabalho, complementarmente ao processo FFC-A, foi utilizado um processo oxidativo com cloro, que apresentou resultados satisfatórios nos estudos realizados no LRC, atingindo níveis de desinfecção do organismo *E. coli* que assegure um risco microbiológico aceitável aos usuários e operadores do lava rápido. Entretanto, como desvantagens, a cloração requer o monitoramento contínuo de sais dissolvidos residuais e possui potencial de formação de subprodutos tóxicos. Entre as alternativas passíveis de substituição do cloro destaca-se o uso de ozônio, que não tem sido muito utilizado no Brasil, mas é amplamente empregado na Europa e nos Estados Unidos. Em alguns casos, é utilizado de forma integrada com peróxido de hidrogênio, demonstrando um alto potencial oxidativo no tratamento de águas e efluentes, visando a desinfecção, remoção de cor e odor e oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos e outras substâncias (Metcalf e Eddy, 2006).

Assim, a pesquisa e inovação continuam nos setores produtivos e universitários buscando unidades satélites compactas e sistemas de tratamento mais eficientes tanto técnica como economicamente. Existe ainda a necessidade de incorporar elementos mais efetivos de educação ambiental, discutir o tema em workshops especializados, exteriorizar a importância do reúso e os avanços realizados no Brasil, em todos os sistemas de transporte. Esta troca de conhecimento entre profissionais e equipes multidisciplinares das diferentes áreas do saneamento nacional e internacional é fundamental para a transferência e aplicação de novas tecnologias no tratamento de efluentes urbanos, rurais e industriais, e para aumentar o número de aplicações de sistemas de reúso e reciclagem de água.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na presente dissertação permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. O processo de floculação-flotação em coluna, seguido de filtração em areia – FFC-A (8 m.h^{-1}) foi aplicado em um sistema de reciclagem de água de um LRC e no tratamento de efluentes de um PML. No LRC, onde também foi utilizado um processo oxidativo (cloração final), mais de 2700 carros foram lavados ao longo de 28 semanas e o processo foi operado semi-automaticamente. No PML, foi empregado um tanque agitado para as etapas de equalização e coagulação do efluente, preliminarmente ao processo FFC-A. Um polimento com carvão ativado, em nível de bancada, foi utilizado para o enquadramento do efluente tratado aos limites de emissão locais.
2. A caracterização de efluentes do LRC evidenciou a ineficiência do sistema de separação água-óleo (única exigência ambiental feita ao LRC) no enquadramento ao padrão de emissão local do parâmetro surfactantes, que alcançou valores (médios) até 10 vezes superiores ao limite imposto, que é de 2 mg.L^{-1} . O efluente apresentou ainda uma baixa tensão superficial (33 mN.m^{-1}), carga orgânica moderada ($\text{DBO} = 104 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{DQO} = 239 \text{ mg.L}^{-1}$) e elevadas concentrações de micro-organismos ($E. coli = 5,2\text{E}+02 \text{ N.M.P.}100\text{mL}^{-1}$; coliformes totais = $2,4\text{E}+06 \text{ N.M.P.}100\text{mL}^{-1}$).
3. A aplicação do processo FFC-A (Campanha 1) no LRC permitiu o reciclo ao processo de lavagem da água tratada, que apresentou uma baixa turbidez (aproximadamente 8 NTU). Entretanto, a mesma água apresentou uma alta contagem de coliformes totais e *E. coli*, evidenciando o risco microbiológico associado a presença destes micro-organismos. Na Campanha 2, com a inclusão de uma etapa de cloração com hipoclorito de sódio no processo de tratamento (FFC-AC), a água de reciclo, além da alta clarificação, foi inodora e os coliformes totais e *E. coli* foram reduzidos em 92 e 96%, respectivamente (2 log de remoção).

4. Na Campanha 1 do estudo no LRC foram observados aumentos da concentração da DBO e da condutividade do efluente em função dos ciclos de água. Por outro lado, este fenômeno não foi observado no parâmetro SDT, mesmo que sua concentração na água de reúso tenha sido sempre superior a sua concentração no efluente. Durante a Campanha 2, nenhum parâmetro de avaliação da qualidade, tanto no efluente como na água de reúso, apresentou aumento de concentração.
5. Um percentual de reciclagem de água próximo a 70% foi alcançado no estudo no LRC, com um volume total de água utilizado por lavagem de carro de aproximadamente 130 L e a ocorrência de 7 ciclos de água durante a Campanha 1 e de 27 ciclos de água na Campanha 2. Ainda, não foram observados quaisquer excessos de água no sistema e não houve purga do efluente durante as duas campanhas. As perdas de água (da ordem de 30%), por evaporação e carregamento na superfície dos veículos, foram repostas pela água de *makeup*.
6. O risco microbiológico do efluente e da água de reúso do LRC foi sempre baixo para os usuários do sistema de reciclagem de água durante a Campanha 2, quando foi aplicada uma cloração final com hipoclorito de sódio em uma dosagem de 0,5 mg.L⁻¹. Para os operadores da lavagem, esses riscos foram relativamente altos (1,0E-01 para o efluente, e 3,7E-03, para a água de reúso). Um limite de 200 N.M.P.100mL⁻¹ de *E.coli* foi proposto para que o risco microbiológico da água de reúso seja aceitável (10⁻³).
7. Os estudos de cloração com hipoclorito de sódio, em nível de bancada, do efluente tratado pelo processo FFC-A, indicaram a utilização de uma dosagem de cloro em concentrações entre 15 e 20 mg.L⁻¹, para a inativação de *E. coli* e controle do risco microbiológico (risco aceitável).
8. As concentrações de SDT e cloreto em função de ciclos de água estimadas por balanço de massa (PBT = 150 mg.L⁻¹; PAC = 100 mg.L⁻¹; Cl₂ = 15 mg.L⁻¹) estabilizaram, após 40 ciclos de água. Esses valores são menores que os de referência da literatura (1000 mg.L⁻¹ e 400 mg.L⁻¹, respectivamente) para um

percentual de 70% de reciclo, sugerindo um baixo potencial corrosivo ou de ocorrência de manchas pela utilização desta água tratada na lavagem dos veículos.

9. A amortização do sistema de reciclagem proposto é fortemente dependente do preço de água e da demanda diária de lavagens de LRC. O *payback* no LRC do presente estudo ocorre em 62 meses (município de Porto Alegre), e em São Paulo e Salvador, a amortização do sistema proposto é alcançada em menos de um ano.
10. As principais características do efluente gerado no PML foram uma grande variabilidade temporal, pH alcalino, baixa biodegradabilidade, elevada carga orgânica e concentração de surfactantes e presença de micro-organismos do grupo coliforme. O efluente não atende aos critérios de emissão dos parâmetros: pH, DBO, DQO, SST, óleos e graxas, surfactantes, sulfeto e fósforo, demonstrando alto potencial poluidor.
11. O sistema proposto em escala piloto para o tratamento de efluentes do PML foi altamente eficiente na remoção/redução dos seguintes parâmetros: turbidez (97%), SST (91%), DQO (76%), DBO (70%), fósforo (80%), nitrogênio (57%), sulfeto (76%) e óleos e graxas (51%). Todos os parâmetros da água clarificada (turbidez de 9 NTU) foram enquadrados nos limites de emissão locais, com exceção a DQO, DBO e surfactantes.
12. O polimento, em nível de bancada com carvão ativado (3kg.m^{-3} , pH7 e tr de 30 min), do efluente tratado em campo no PML, possibilitou o enquadramento do efluente aos limites de emissão para DQO, DBO e surfactantes. Nos estudos de cloração (com hipoclorito de sódio), do efluente tratado pelo processo FFC-A, foram requeridas altas dosagens de cloro (breakpoint em $200\text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$), e portanto esta alternativa torna-se impraticável na etapa de desinfecção da água residuária.
13. O presente trabalho contribuiu para subsidiar tecnicamente processos na área de tratamento de efluentes urbanos, com inovações tecnológicas e definição de parâmetros específicos para qualidade de água de reúso na lavagem de veículos, em particular o risco microbiológico do reciclo de água tratada em estações de lavagem. A pesquisa propiciou ainda a formação de recursos humanos qualificados

(envolvimento direto de alunos de iniciação científica e alunos de pós-graduação), publicação de artigos em periódicos, elaboração de projetos de pesquisa e a difusão de estudos em congressos nacionais e internacionais. Em destaque, foi disponibilizada uma efetiva transferência de tecnologia, informações técnicas e práticas sustentáveis ao setor produtivo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugeridos os seguintes trabalhos, como sequência do desenvolvimento dos estudos realizados nesta dissertação:

- Caracterização qualitativa e quantitativa dos resíduos sólidos gerados no tratamento de efluentes (lodo físico-químico) e durante o processo de lavagem (areia) no LRC;
- Avaliação do efeito sazonal, especialmente precipitação pluviométrica, nas características do efluente do LRC e na eficiência do processo FFC-A;
- Investigação sobre eficiência de floculação do PBT em função da presença de diferentes surfactantes para avaliar interações entre o polímero e os surfactantes;
- Avaliação de outros métodos de desinfecção de efluentes de lavagem de veículos, entre eles, o uso de ozônio (estudos em andamento no LTM), peróxido de hidrogênio e ácido paracético;
- Estudos de toxicidade de efluentes de lavagem de veículos;
- Aplicação do processo FFC-A em estações descentralizadas de tratamento e reúso de efluentes urbanos, como águas cinza e efluentes de lavanderias e outros processos industriais;
- Estudos multidisciplinares para investigação de parâmetros e definições de padrões para o reúso de água na lavagem de veículos, principalmente associados ao risco químico, microbiológico e processos de corrosão.

8 REFERÊNCIAS

- Aguilar, M.I.; Sáez, J.; Lloréns, M., Soler, A.; Ortuño, J.F., 2002. Nutrient removal and sludge production in coagulation-flocculation process. *Water Research*, 35(11): 2910-2919.
- Al-Odwani, A., Ahmed, M., Bou-hamad, S.,2006. Carwash water reclamation in Kuwait. *Desalination*, 206(1-3):17-28.
- Al-Shamrani, A. A.,James, A., Xiao, H., 2002. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Research*, 36:1503-1512.
- Anderson, J., Adin, A., Crook, J., Davis, C., Hultquist, R., Jimenez-Cisneros, 2001. Climbing the ladder: a step by step approach to international guidelines for water recycling. *Water Science and Technology*,43(10):1-8.
- APHA (Ed.), 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington.
- Aquaflot, 2012. ETAR – Estação de tratamento de água para reúso. Disponível em: <http://www.aquaflot.com.br/>. Acesso: janeiro de 2012.
- Baldrighi, C. M., 2007. Plataforma logística industrial. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP, Campinas.
- Bazzoli, N., 1993. O Uso da Desinfecção no Combate à Cólera. Apostila da Fundação Nacional de Saúde Coordenação Regional de Minas Gerais, Recife.
- Boon AG., 1995. Septicity in sewers: causes, consequences and containments. *Water Science and Technology*, 31(7):237-53.
- Boussu, K., Kindts, K., Vandecasteelem, C., Van der Bruggen, B., 2007. Applicability of nanofiltration in the carwash industry. *Separation and Purification Technology*, 54:139-46.
- Braile, P.M., Cavalcanti, J.G.W.A., 1979. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. Cetesb, São Paulo .

- Marchisio, D.L., Vigil, R.D., Fox, R.O. 2003. Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation–breakage problems. *Chemical Engineering Science*, 58:3337-3351.
- Bratby, J., 1980. *Coagulation and flocculation*. Uplands Press Ltd, Inglaterra, pp. 354.
- Bratby, J., 2006. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. International Water Association 450pp.
- Bratby, J.R., Miller, M.W., Marais, G.V.R., 1977. Design of Flocculation Systems from Batch Test Data. *Water Research Commission*. 3(4):173-178.
- Bratby, J., Marais, G.V.R., 1977. Flotation. Em: Purchas DB, editor. *Solid/liquid separation equipment scale-up*. Upland Press, pp. 155–68.
- Brown, C., 2000. *Water conservation in the professional car wash industry*. 1st ed. Washington: International Car Wash Association.
- Brown C., 2002. *Water use in the professional car wash industry*. 1st ed. Washington: International Car Wash Association.
- Brooks, M.A., 1999. Breakpoint chlorination as an alternative means of ammonia-nitrogen removal at a water reclamation plant. *Dissertação de mestrado*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia (EUA).
- Capponi, F., Sartori, M., Souza, M.L., Rubio, J., 2006. Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates. *International Journal Mineral Processing*, 79:167–73.
- Carissimi, E. *Desenvolvimento do reator gerador de flocos (RGF): aspectos básicos e aplicações no tratamento e reúso de águas e efluentes*. Tese de Doutorado, UFRGS, 2007.
- Carissimi, E., Rubio, J, 2005. The flocs generator reactor—FGR: a new basis for flocculation and solid–liquid separation. *International Journal Mineral Processing*, 75(3–4):237–47.

Carissimi, E.; Miller, J.D.; Rubio, J., 2007. Characterization of the high kinetic energy dissipation of the Floccs Generator Reactor (FGR). *International Journal of Mineral Processing* 85(1-3):41-49.

Charrois, J.W.A, Hrudey, S.E., 2007. Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations. *Water Research*, 41:674-682.

CNRH. Resolução n.º 54, 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, 3 p., em vigor desde 9 de março de 2006.

CONAMA. Resolução n.º 274/2000. Define os critérios de balneabilidade em águas brasileiras.

CONSEMA. Resolução n.º 128/2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria Estadual do Meio Ambiente – RS, p. 9, em vigor desde 24 de novembro de 2006.

Coulson, J.M., Richardson, J.F., Backhurst, J.R., Harker, J.H., 1999. *Chemical Engineering*. Trinity City Books, EUA.

Da Rosa, J.J., Rubio, J., 2005. The FF (flocculation–flotation) process. *Minerals Engineering*, 18:701-707.

Da Rosa, J.J., 2002. Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação: Processo FF. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre.

Darakas, E., Koumoulidou, T., Lazaridou, D., 2009. Fecal indicator bacteria declines via dilution of wastewater in seawater. *Desalination*, 248:1008-1015.

Decreto n.º 12.961, 2000. Regulamenta a Lei Complementar n.º 65, de 22-12-81, em relação ao controle de poluição hídrica no Município de Porto Alegre, revoga o Decreto n.º 9331, de 07-12-88 e dá outras providências.

Degrémont, 1979. *Water Treatment Handbook*. New York: John Wiley & Sons.

Di Bernardo, L, 1993. Métodos e técnicas de tratamento de água. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Editora Rima, Rio de Janeiro.

Di Bernardo, L.; Mendes, C. G. N.; Brandão, C. C. S.; Sens, M. L.; Pádua, V. L., 2003. Tratamento de água para abastecimento por filtração direta. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (Prosab). Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Editora Rima, Rio de Janeiro, 498pp.

Dietrich, P.D, Basagaoglu, H., Loge, F.J., Ginn, T., 2002. Preliminary assessment of transport processes influencing the penetration of chlorine into wastewater particles and the subsequent inactivation of particle-associated organisms. *Water Research* 37:139-149.

Domènech, L., Saurí, D., 2011. A comparative appraisal of the use of rainwater harvesting in single and multi-family buildings of the Metropolitan Area of Barcelona (Spain): social experience, drinking water savings and economic costs. *Journal of Cleaner Production*, 19:598-608.

Ducoste, J. J., Clark, M. M., & Weetman, R. J., 1997. Turbulence in flocculators: the effects of tank size and impeller type. *A.I. Ch.E. Journal*, 43(2), 328.

Ebling, J.M, Sibrell, P.L., Ogden, S.R., Summerfelt, S.T., 2005. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorous from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacultural Engineering*, 29:23-42.

Edzwald, J.K., 1995. Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Science and Technology*, 31(3-4):1-23.

Edzwald, J.K., 2010. Dissolved air flotation and me. *Water Research*, 44:2077-2106.

El-Rehaili, A.M., 1995. Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination. *Water Research*, 29(6):1571-1577.

USEPA, 1999. Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual, pp. 255. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso: novembro de 2011.

Europlatforms– European Association of Freight Village. Disponível em: <http://www.europlatform.info>. Acesso: outubro de 2011.

- Fang, G., 2008. Evaluation and performance of a tannin-based polymer as a coagulant in water treatment. Tese de doutorado, Imperial College University of London, Londres.
- Filippov, L.O., Joussemet, R., Houot, R., 2000. Bubbles spargers in column flotation: adaptation to precipitate flotation. *Minerals Engineering*, 13(1):37–51.
- Finch, J.A., 1995. Column flotation: a selected review—part IV: novel flotation devices. *Minerals Engineering*, 8(6):587–602.
- FDEP - Florida Department of Environmental Protection, 1998. Risk Impact Statement. Disponível em <http://www.dep.state.fl.us/water/reuse/docs/risreuse.pdf>. Acesso em: julho de 2011
- Féris, L.A.; Rubio, J., 1999. Dissolved air flotation (FAD) performance at low saturation pressures. *Filtration Separation*, 36(9)61-65.
- Figueiredo, I.C., 2009. Avaliação de desempenho do processo CEPT (chemical enhanced primary treatment) no tratamento primário de esgotos domésticos. Tese de doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro.
- Filippov, L.O., Joussemet, R., Houot, R., 2000. Bubbles spargers in column flotation: adaptation to precipitate flotation. *Minerals Engineering*, 13(1):37–51.
- Finch, J.A., 1995. Column flotation: a selected review-part IV: novel flotation devices. *Minerals Engineering*, 8(6):587-602.
- Friedler, E., Lahav, O., Jizhaki, H., Lahav, T., 2006. Study of urban population attitudes towards various wastewater reuse options: Israel as a case study. *Journal of Environmental Management*, 81:360-370.
- Gerba, C.P., 2000. Assessment of enteric pathogen shedding by bathers during recreational activity and its impact on water quality. *Quantitative Microbiology* 2:55-68.
- Gerba, C.P., Rose, J.B., Haas, C.N., Crabtree, K.D., 1996. Waterborne rotavirus: a risk assessment. *Water Research* 30(12):2929-2940.

Gregory, R., Zabel, T.F, Edzwald, J.K., 1999. Sedimentation and Flotation. Em: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 5^a ed., Letterman, R.D. (Ed.), McGraw-Hill, pp.1248 p.

Haas, C.N, Rose, J.B., Gerba, C.P., 1999. Quantitative microbial risk assessment. New York : John Wiley and Sons.

Hamada, T., Miyazaki, Y., 2004. Reuse of carwash water with a cellulose acetate ultrafiltration membrane aided by flocculation and activated carbon treatments. Desalination, 169:257-67.

Hamoda, M.F., Al-Ghusain, I., Al-Mutairi, N.Z., 2004. Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. Desalination, 164:203-211.

Han, M., Kim, T., Kim, H., Park, S., 2007. Flocculation options in DAF. Em: 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems, Seoul (Coréia do Sul).

Hart, K., 2001. Keep Legionella out of your customer's reclaim system. Water Technology. Disponível em <http://waternet.com/article.asp?IndexID=6631879>. Acesso em: 15 jul. 2007.

Hendricks, D.W.,2006. Water treatment unit processes: physical and chemical, Taylor

Hespanhol, I. e Prost, A., 1993. Who guidelines and national standards for reuse and water quality. Water Research, 28:119-124.

Hespanhol, I., 2008. Um novo paradigma para gestão de recursos hídricos. Estudos Avançados, 22(63):131-158.

Hogg, R., 1999. The role of polymer adsorption kinetics in flocculation. Colloids and surfaces, 146:253-263.

Hopkins, D.C., Ducoste, J.J., 2003. Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. Journal of Colloid and Interface Science, 264:184-194.

Huang, P.C.Y., Bornholm, J.K., 1984. Physicochemical treatment of washrack wastewater. Em: Industrial Waste Conference, West Lafayette. Proceedings. Ann Arbor Science, 1-6.

Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Tanaka, N., 2000. An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers. *Water Science and Technology*, 41(6):107-15.

Israelachvili, J. N. e McGuiggan, P.M., 1988. Forces between surfaces in liquids. *Science*, 241:795-800.

Ives, K.J., 1996. Deep bed filtration. En: *Solid Liquid Separation*. Svarovsky. Alemanha, 551 pp.

Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., Parsons, S.A., 2005. A review of flocs strength and breakage. *Water Research*, 39:3121-3137.

Jefferson, B., Palmer, A., Jeffrey, P., Stuetz, R., Judd, S., 2004. Grey water characterization and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse. *Water Science and Technology*, 50(2):157-64.

Jönsson, C., Jönsson, A., 1995. The influence of degreasing agents used at car washes on the performance of ultrafiltration membranes. *Desalination*, 100:115-23.

Jordão, E. P. e Pessôa, C. A., 1995. Tratamento de esgotos domésticos. ABES, 3. ed., Rio de Janeiro.

Kawamura, S., 1999. Design and operation of high-rate filters. *Journal American Water Works Association*, 91(12):77-90.

Kiuru, H. J., 2001. Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions). *Water Science and Technology*, 43(8):107-15.

Lee, C.H., An, D.M., Kim, S.S., Ahn, K. H., Cho ,S.H., 2007. Full scale operation of dissolved air flotation process using microbubble generating pump. Em: *The 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems*, Seoul (Coréia do Sul).

- Li, B., Perabekam, S., Liu, G., Yin, M., Song, S., Larson, A., 2002. Experimental and bioinformatics comparison of gene expression between T cells from TIL of liver cancer and T cells from UniGene. *Journal of Gastroenterology*, 37(4):275-282.
- Li, J., Xin, Z., WANG, X., 2004. Mechanisms of inactivation of hepatitis A virus in water by chlorine dioxide. *Water Research*, 38:1514-1519.
- Lins, F.F., Adamian, R., 2000. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, pp.29.
- Lyklema, J., 1989. The colloidal background of flocculation and dewatering. Em: *Flocculation and Dewatering*, Moudgil, B., Scheiner, J. (editores). Eng. Foundation, New York, p.1-20.
- Magalhães, 2005. Proposição, implantação, partida e ajustes de reatores biológicos e físico-químicos para tratamento e reciclagem de efluentes de lavadores de veículos em escala real. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- Marchisio, D.L., Vigil, R.D., Fox, R.O., 2003. Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation-breakage problems. *Chemical Engineering Science*, 58:3337-3351.
- Metcalf, Eddy, 2003. Em: Tchobanoglous, George., Burton, Franklin L., Stensel, H. David (Eds.), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition. McGraw-Hill. pp. 1819.
- Metcalf, Eddy., 2006. Em: Asano, T., Burton, F.L., Leverenz, H.L., Tsuchihashi, R., Tchobanoglous, G., editores. *Water reuse: issues technologies, and applications*. 1st ed. New York: McGraw-Hill.
- Miller, J., 2001. Surface chemistry of oil/soil/water systems for improved oil removal from contaminated soil by air-sparged hydrocyclone flotation. Environmental Protection Agency.
- Mittal, G.S, 2006. Treatment of wastewater from abattoirs before land application – a review. *Bioresource Technology*, 97:1119-1135.
- Montgomery, D.C., 1991. *Design and analysis of experiments*. 3rd ed. Canada: John Wiley and Sons.

- Moreira, A. M., 2005. Separação Adsorptiva de Misturas Etanol-Água por Processo PSA. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos.
- Morelli, E.B., 2005. Reúso de água na lavagem de veículos. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Muruganathan, M., Bhaskar, G., Raju, G. and Prabhakar, S., 2004. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 109:37-44.
- Nace, 1975. The corrosivity of recirculation car wash water. NACE publication, p. 9–10, 3N275.
- Nunez, L.A., Fuente, E., Martinez, B., Garcia, P.A, Slautherhouse wastewater treatment using ferric and aluminium salts and organic polyelectrolites. *Journal of Environmental Science and Health, A* 34(3):721-736.
- Odegaard, H., 2004. The use of dissolved air flotation in municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 50(2):157–64.
- Oliveira, C., Rubio, J., 2011a. Mecanismos, Técnicas e Aplicações da Agregação no Tratamento Mineral e Ambiental. 1ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, pp.69.
- Oliveira, C., Rubio, J., 2011b. Kaolin aerated flocs formation assisted by polymer-coated microbubbles. *International Journal of Mineral Processing*. Artigo submetido em novembro de 2011.
- Oliveira, C., 2010. Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre.
- Oliveira, G.R.C., 1995. Estudo de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro.
- Owen, J.J., Morse, D.E., Morse, W.O., Jovine, R., 1999. New developments in flotation equipment for water treatment systems. Em: Parekh, B.K., Miller, J.D. (Eds.), *Advances in Flotation Technology*.: Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton.

- Owen, A.T., Fawell, P. D., Swift, J. D., Labbett, D. M., Benn, F. A., Farrow, J. B, 2008. Using turbulent pipe flow to study the factors affecting the polymer-bridging flocculation of mineral systems. *International Journal of Mineral Processing*, 87:90-99.
- Panizza, G.M., Cerisola G., 2010 Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 638:236–40.
- Parker, D. S.; Kaufman, W. J.; Jenkins, D., 1972. Floc breakup in turbulent flocculation processes. *J. San. Eng. Div.: Proc. Am. Soc. Civ. Eng. SA 1*: 79-99.
- Parkin, R.T., 2007. *Microbial Risk Assessment*. Em: Robson M, Toscano W, editors. *Risk Assessment for Enviromental Health*. San Francisco: John Wiley and Sons.
- Páxeus, N.,1996. Vehicles washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 33(6):1–8.
- QWC – Queensland Water Commission, 2008a. *Standard vehicle washing: fixed commercial premises*. Brisbane: Queensland Water Commission.
- QWC – Queensland Water Commission,2008b. *Large vehicle washing guideline*. Brisbane: Queensland Water Commission.
- Realí, M.A.P., Campos, J.R., 2002. Researches on flotation and development of new high performance DAF units for water treatments in Brazil. In: R. M. Mohan. (Org.). *Research Advances In Water Research*. 1 ed. Kerala - India: Global Research Network, 3: 23-40.
- Regli, S., 1991. Modelling the risk from Giardia and viruses in drinking water. *Journal American Water Works Association*, 7-83.
- Rodrigues, R.T. Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre.
- Rodrigues, R. T., Rubio, J., 2003. New basis for measuring bubbles size distribution. *Minerals Engineering*, 16(8):757–65.

- Rodrigues, R.T., Rubio, J., 2007. DAF - Dissolved Air Flotation: Potential Applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 82:1-13.
- Ronen, Z., Guerrero, A., Gross, A., 2010. Greywater disinfection with the environmentally friendly hydrogen peroxide plus (HPP). *Chemosphere*, 78:61-65.
- Rubio J, Zaneti R.N., 2009. Treatment of washrack wastewater with water recycling by advanced flocculation–column flotation. *Desalination*,8:146–53.
- Rubio, J., Carissimi, E., Rosa , J..J., 2007. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution*, 30(2):193–207.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R. W., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15(3):139–55.
- Ruckenstein, E., Djikaev, Y.S., 2005. Recent developments in the kinetic theory of nucleation. *Advances in colloid and Interface Science*, 118:51-72.
- Santander, M., Rodrigues, R.T., Rubio, J., 2011. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 375: 237-244.
- Schoenhals, M., Sena, R.F., José, H.J., 2006. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. *Engenharia Ambiental*, 3(2):5-24.
- Schwanke, R. O., 2003. Determinação da Difusividade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas Y por Métodos Cromatográficos. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis.
- Schwoyer, W. L. K., 1981. *Polyelectrolytes for water and wastewater treatment*. Crc Press Inc., Boca Raton, Florida, pp.275.
- Serpa, A. L. W.,Schneider, I. A. H. Rubio, J., 2005. Adsorption onto fluidized powdered activated carbon flocs – PACF. *Environment Science and Technology*, 39(3):885-888.

Shang, C., Blatchley, R., 2001 Chlorination of pure bacterial culture in aqueous solution. *Water Reserach*, 35(1):244-254.

Shaw, D. J., 1975. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo, editora da USP.

Silveira, I., 2004. *Cloro e ozônio aplicados à desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeitos tóxicos em Daphnia similis*. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre.

Sincero A.P., Sincero, G.A., 2003. *Physical–chemical treatment of water and wastewater*. IWA Publishing, Londres.

Sohn, B., Park, T., Kwon, S., Oh, B., Kang, J., 2007. A case study for process optimization of a DAF plant in Korea. Em: *The 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems*, Seoul (Coréia do Sul).

Solari, J.A., Gochin, R.J., 1992. Fundamental aspects of microbubbles flotation. Em: Ralston, J., Laskowski, J.S. (Eds.), *Colloid Chemistry in Mineral Processing. Development in Mineral Processing*, 12:395-418.

Soller, J.A., 2006. Use of microbial risk assessment to inform the national estimate of acute gastrointestinal illness attributable to microbes in drinking water. *Journal of Water and Health*, 4(2): 165-186.

Stechemesser, H., Dobiás, B, . *Coagulation and flocculation: Surfactant science series*, 2005. Taylor & Francis Group, LLC CRC Press, Estados Unidos.

Tambo, N., Hozumi, N, 1979. Physical characteristics of flocs-II. Strength of floc. *Water Research*, 13:421–427.

Teixeira, 2003. *Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavagem de veículos visando a Reciclagem da água*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.

Toyoda, M., Moriya, K., Aizawa, J., Konno, H., Inagaki, M., 1999. Environmental Technology for Oil Spills. Em: Hupka, Miller (Eds.). Technical University of Gdansk, Gdansk, pp. 139–142.

US EPA, 1999. US EPA Guidance Manual: Alternative disinfectants and oxidants. Disponível em: www.epa.org. Acesso: setembro/2011.

Virto, R., Manas, P., Álvarez, I., Condon, S., and Raso, J., 2005. Membrane damage and microbial inactivation by chlorine in the absence and presence of a chlorinedemanding substrate. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(9):5022–5028.

Weber J., W.J., 1972. Physicochemical processes for water quality control. Wiley-Interscience, New York-USA. John Wiley and Sons 640 pp.

Wéry, N., Monteil, C., Pourcher, A., Godon, J., 2010. Human-specific fecal bacteria in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 44:1873-1883.

White, 1999. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. A John Wiley & Sons, New York, pp.1062.

Winward, G.P., Avery L.M., Stephenson T., Jefferson B., 2008. Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles. *Water Research*, 42:483-491.

Winward, G.P., 2007. Disinfection of grey water. PhD Thesis. Cranfield University.

Yoder, J.S., Hlavsa, M., Craun, G., Roberts, V., Yu, P., Hicks, L., 2008. Surveillance for waterborne disease and outbreaks associated with recreational water use and other aquatic facility-associated health events in United States. Disponível em: http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/ss5709a1.htm?s_cid=ss5709a. Acesso: dezembro de 2011.

Yoon, R.H., 1991. Hydrodynamic and surface forces in bubble particle interactions. Em: International Mineral Processing Congress, 17. Dresden, Proceedings. v. II, p. 17-31.

Yukselen, M.A., Gregory, J., 2004. The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, 73:251-259.

Zaneti, R.N., 2007. Sistema compacto para tratamento e reciclo de água de lavagem de veiculo por flotação em coluna. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre.

Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J., 2011. Car wash wastewater reclamation. Full-scale application and upcoming features. *Resources, Conservation and Recycling*, 55:953-959.

Zhou, Z.A., Xu,Z. e Finch, J.A., 1996. Effect of gas nucleio n hydrophobic coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(1):311-314.

ANEXO

PUBLICAÇÕES ASSOCIADAS AO TRABALHO

Riscos químico e microbiológico da reciclagem de água na lavagem de carros. Zaneti, R.; Etchepare, R.; Rubio, J. VII Workshop sobre Gestão e Reúso de Água na Indústria. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. Novembro de 2011.

Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J. More environmentally friendly car washes. Journal of Cleaner Production. Artigo em revisão (submetido em outubro de 2011).

Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J. Car wash wastewater treatment and water reuse: A case study. In: 8th IWA International Conference on Water Reclamation and Reuse, Barcelona, Espanha. Anais em CD-ROM, 2011.

Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J. Car wash wastewater reclamation: Full-scale study and recent features. Resources, Conservation and Recycling, 55, p. 953-959, 2011.

Etchepare, R., Zaneti, R., Rubio, J. Reciclagem de água na lavagem de veículos. Saneamento Ambiental, 154, p. 24-30, 2011.

Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J. Riscos químicos e microbiológicos do reúso de água na lavagem de veículos. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre. Anais do 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Editora da ABES, v. II. p. 1-14.

Etchepare, R., Zaneti, R., Rubio, J. Tratamento de efluentes de terminal intermodal rododiferroviário via floculação-flotação em coluna visando o reúso de água na lavagem de locomotivas. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre. Anais do 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre : Editora da ABES, 2011. v. II. p. 1-12.

Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J. Case study: Car wash water reuse – A brazilian experience. Guidelines EPA 2012. Artigo em revisão (submetido em dezembro de 2011).