

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

VALDIRENE ALUIZ

TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA LAVAGEM DE VEÍCULOS POR
COLUNA DE SEDIMENTAÇÃO COMBINADO COM PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO

PONTA GROSSA

2019

VALDIRENE ALUIZ

TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA LAVAGEM DE VEÍCULOS POR
COLUNA DE SEDIMENTAÇÃO COMBINADO COM PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito à obtenção do Título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, associação ampla entre UEPG/UNICENTRO.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Magdalena Ribas Döll

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Elaine Regina Lopes Tiburtius

PONTA GROSSA

2019

A471 Aluiz, Valdirene
Tratamento da água residuária da lavagem de veículos por coluna de sedimentação combinado com processo oxidativo avançado / Valdirene Aluiz. Ponta Grossa, 2019.
86 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental - Área de Concentração: Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Magdalena Ribas Döll.
Coorientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius.

1. Efluente. 2. Matéria orgânica. 3. Turbidez. 4. Lava-car. 5. Processo oxidativo avançado. I. Döll, Maria Magdalena Ribas. II. Tiburtius, Elaine Regina Lopes. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos. IV.T.

CDD: 628.4

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Titulo da Dissertação: "TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA LAVAGEM DE VEÍCULOS POR COLUNA DE SEDIMENTAÇÃO COMBINADO COM O PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO"

Nome: Valdirene Aluiz

Orientador: Prof^o. Dr^a. Maria Magdalena Ribas Doll

Aprovado pela Comissão Examinadora:



Prof^o. Dr^a. Maria Magdalena Ribas Doll
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG



Prof. Dr. Ciro Mauricio Zimmermann
UTFPR/Ponta Grossa - PR

Ponta Grossa, 09 de agosto de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado saúde, força e sabedoria para tomar as melhores decisões em minha vida.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental e seu corpo docente pela oportunidade e pela dedicação ao nos ensinar o caminho certo nesta futura jornada como Mestre.

As Professoras Dr^a Maria Magdalena Ribas Döll e Dr^a Elaine Regina Lopes Tiburtius pela oportunidade e apoio na elaboração deste trabalho, pelas correções, incentivos, suporte e principalmente, pela amizade sincera.

Aos professores Dr Guilherme Vuitik e Dr Sergio Toshio Fujiwara pelas correções realizadas na banca de qualificação.

A minha família, amigos e pessoas amadas, principalmente ao Gladius pelo incentivo, amor e apoio incondicional.

Ao senhor Jair por abrir as portas de seu estabelecimento e disponibilidade da água residuária, sem ele não seria possível a realização desse trabalho.

Ao técnico de laboratório Cícero Guerellus pela ajuda e suporte nas análises realizadas no Laboratório de Saneamento.

Ao Complexo Multiusuário pela oportunidade de trabalho e conhecimento e a Fundação Araucária pela bolsa cedida.

Ao Laboratório de Recursos Hídricos e Complexo Multiusuário pela disponibilidade da realização das análises.

A UTFPR e principalmente ao Professor Dr Ciro Mauricio Zimmermann pela acessibilidade e auxílio nas análises de surfactante.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação, meu muito obrigado!

RESUMO

O aumento na frota de veículos em todo o mundo tem chamado atenção ao sistema de lavagem dos carros uma vez que a descarga do efluente gerado durante o processo de lavagem é uma fonte de poluição hídrica. A água residuária pode conter em sua composição alta concentração de matéria orgânica, surfactantes, óleos, graxas, solventes, metais pesados, sólidos suspensos, entre outras substâncias. O processo convencional de tratamento, composto por um sistema de separação água e óleo e caixas de sedimentação não remove por completo algumas substâncias. Por consequência, a água residuária fora dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 430 de 2011, são lançadas nas galerias pluviais e corpos receptores, o que pode prejudicar as ETE e interferir nos processos naturais de autodepuração dos rios. Deste modo, visando aprimorar o tratamento da água residuária, este trabalho tem como objetivo avaliar as características físico-químicas e investigar o efeito de diferentes dosagens de cloreto de polialumínio (PACl) e sulfato de ferro (SF) a partir do teste em jarros. Foi realizado o processo de coagulação, floculação e sedimentação em coluna utilizando 2 g L^{-1} de cloreto de polialumínio (PACl) seguido do processo Fenton. A água residuária bruta apresentou turbidez de em média 913 NTU, DQO de 1162 mg L^{-1} e pH 11,5. Ambos coagulantes, PACl e SF na concentração de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ apresentaram remoção de 99% e 98% de turbidez, respectivamente. Com a utilização de PACl foi possível reduzir a DQO em 88% já com SF 92% da matéria orgânica foi removida. Foi possível observar que nas condições de 0,5 m de altura da coluna e em 45 min de sedimentação com 2 g L^{-1} de PACl, removeu-se 97% de turbidez, 99% de cor e 87% de DQO. Em seguida foi realizada a reação Fenton utilizando 85 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 715 mg L^{-1} de H_2O_2 , que apresentou remoção de 25% e 92% de DQO e surfactante respectivamente. Portanto o tratamento físico-químico de coagulação, floculação e sedimentação em coluna é uma alternativa para o tratamento da água resultante da lavagem de veículos e que o processo Fenton diminui o surfactante e DQO presente na água residuária. Desta forma, os resultados demonstram que a associação do processo físico-químico com o processo avançado remove efetivamente a DQO, a cor, turbidez e a concentração de surfactantes melhorando assim a qualidade do efluente que é descartado nas galerias pluviais.

Palavras-chave: Efluente, matéria orgânica, turbidez, *jar-test*, *lava-car* e processo oxidativo avançado.

ABSTRACT

The increase in vehicle fleet worldwide has drawn attention to the car wash system since the discharge of the effluent generated during the washing process is a source of water pollution. The wastewater can contain in its composition high concentration of organic matter, surfactants, oils, greases, solvents, heavy metals, suspended solids, among other substances. The conventional treatment process, consisting of a system of separation of water and oil and sedimentation boxes does not completely remove some substances, this wastewater being thrown into the storm drains and receiving bodies outside the standards established by CONAMA Resolution n° 430 of 2011, which may interfere with the natural processes of self-purification. In order to improve the treatment of wastewater, this work aims to evaluate the physico-chemical characteristics and investigate the effect of different dosages of polyaluminium chloride (PACl) and iron sulfate (SF) from the test in jars. Coagulation, flocculation and column sedimentation were performed using 2 g L^{-1} of polyaluminium chloride (PACl) followed by the Fenton process. The gross wastewater had turbidity of on average 913 NTU, COD of 1162 mg L^{-1} and pH 11,5. Both coagulants, PACl and SF at the $2,0 \text{ g L}^{-1}$ concentration showed 99% removal and 98% turbidity, respectively. With the use of PACl it was possible to reduce the COD by 88% with SF 92% of the organic matter was removed. It was observed that under conditions of 0.5 m column height and 45 min sedimentation with 2 g L^{-1} of PACl, 97% turbidity, 99% color and 87% COD were removed. Then the Fenton reaction was performed using 85 mg L^{-1} of Fe^{2+} and 715 mg L^{-1} of H_2O_2 , which showed 25% and 92% removal of COD and surfactant, respectively. Therefore the physical-chemical treatment of coagulation, flocculation and column sedimentation is an alternative for the treatment of the water resulting from the washing of vehicles and that the Fenton process decreases the surfactant and COD present in the wastewater. In this way, the results demonstrate that the association of the physical-chemical process with the advanced process effectively removes COD, color, turbidity and surfactant concentration, thus improving the quality of the effluent that is discarded in stormwater galleries.

Key words: Residual water, organic matter, turbidity, jar-test, car wash and advanced oxidative process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Sistema separador água/óleo (SAO).....	22
Figura 2:	Representação da aglomeração das partículas a partir do processo de coagulação e floculação.....	23
Figura 3:	Esquema das regiões de sedimentação.....	25
Figura 4:	Fluxograma das etapas experimentais do processo de tratamento físico-químico da água residuária de lavagem de veículos automotivos.....	33
Figura 5:	Ponto de coleta da água residuária de lavagem de veículos.....	34
Figura 6:	Diagrama para remoção de turbidez em pH (A) 8,5 e (B) 12,0 em diferentes dosagens de SF.....	41
Figura 7:	Ensaio em jarros nas concentrações 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L ⁻¹ de SF em comparação com o branco após 45 min de sedimentação, em pH 12.....	42
Figura 8:	Diagrama para remoção de turbidez em pH (A) 8,5 e (B) 12,0 em diferentes dosagens de PACI.....	43
Figura 9:	Ensaio em jarros nas concentrações 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L ⁻¹ de PACI em comparação com o branco após 45 min de sedimentação, em pH 12.....	44
Figura 10:	Monitoramento do pH em diferentes dosagens de SF e PACI.....	44
Figura 11:	Fluxograma das principais etapas do trabalho.....	54
Figura 12:	Coluna de sedimentação.....	55
Figura 13:	Reator Fenton.....	57
Figura 14:	Remoção de turbidez (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min.....	63
Figura 15:	Remoção de cor aparente (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min.....	64
Figura 16:	Remoção de DQO (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min.....	66
Figura 17:	Remoção de sólidos totais (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min.....	67
Figura 18:	Avaliação de sólidos sedimentáveis sem coagulante nos tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.....	69
Figura 19:	Avaliação de sólidos sedimentáveis com PACI 2 g L ⁻¹ como coagulante nos tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.....	70
Figura 20:	Sedimentação dos SS da água residuária de lavagem de veículos em cone Imhoff após 15 min de sedimentação (A) e após 180 min de sedimentação (B).....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Número de veículos nas principais cidades do Paraná em 2015 e 2017.....	15
Tabela 2:	Consumo de água na lavagem de diferentes veículos.....	15
Tabela 3:	Resultado das análises físico-químicas de caracterização da água residuária.....	38
Tabela 4:	Comparação entre parâmetros físico-químicos da água residuária bruta (ARB) com a média das triplicatas utilizando 2,0 g L ⁻¹ de SF e PACl e seus respectivos desvio padrão e percentuais de remoção.....	46
Tabela 5:	Resultado das análises físico-químicas de caracterização da água residuária em meses de coleta diferentes.....	59
Tabela 6:	Resultado dos parâmetros físico-químicos analisados após o processo de sedimentação em coluna vertical avaliando a sedimentação natural e com 2 g L ⁻¹ de PACl com seus respectivos desvio padrão.....	72
Tabela 7:	Resultados dos parâmetros físico-químicos analisados após o processo de sedimentação em coluna vertical avaliando a sedimentação natural e com 2 g L ⁻¹ de PACl após 45 min na altura de 0,5 m, seguido de reação Fenton utilizando 85 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 715 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	72

LISTA DE SIGLAS

ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
API	AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
DBO	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
IAP	INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ
LAS	LINEAR ALKYL BENZENE SULFONATE
NBR	NORMA BRASILEIRA
PACI	CLORETO DE POLIALUMÍNIO
PNMA	POLÍTICA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
POA	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
PVC	POLICLORETO DE POLIVINILA
SAO	SEPARAÇÃO ÁGUA E ÓLEO
SF	SULFATO DE FERRO
SISNAMA	SISTEMA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
SS	SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS
ST	SÓLIDOS TOTAIS

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
OBJETIVOS	12
OBJETIVO GERAL.....	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
CONTAMINAÇÃO E POLUIÇÃO DAS ÁGUAS.....	13
SETOR DE LAVAGEM DE CARROS.....	15
Água residuária da lavagem de veículos.....	16
Surfactantes.....	17
Óleos e graxas.....	18
Sólidos	20
Tratamento da água residuária de lavagem de veículos.....	20
COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO.....	22
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	25
Processo Fenton.....	26
CAPÍTULO 1	29
Tratamento da água de lavagem de automóveis por coagulação, floculação e sedimentação com Sulfato de ferro e Cloreto de polialumínio..	29
1. INTRODUÇÃO	31
2. METODOLOGIA	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4. CONCLUSÃO	49
CAPÍTULO 2	50
Tratamento da água de lavagem de automóveis por coagulação, floculação e sedimentação em coluna vertical seguida por processo Fenton.....	50
1. INTRODUÇÃO	52
2. METODOLOGIA	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4. CONCLUSÃO	74
CONCLUSÕES FINAIS	76
REFERÊNCIA	78

INTRODUÇÃO

Os veículos automotivos podem ser uma fonte de poluição sonora, atmosférica e hídrica. A poluição hídrica se dá ao processo de lavagem e manutenção e sua água residuária quando não tratado pode causar danos ao meio ambiente (MORELLI, 2005; BOLUARTE et al., 2016).

O procedimento de lavagem de um veículo consome grande quantidade de água, conseqüentemente há elevada quantidade de efluente (SILVA et al., 2017). A água residuária proveniente da lavagem de veículos pode conter em sua composição alta concentração de matéria orgânica, surfactantes, óleos, graxas, solventes, metais pesados, sólidos suspensos entre outras substâncias (EL-ASHTOUKHY; AMIN; FOUAD, 2015).

Geralmente o processo de tratamento utilizado é composto por caixa de sedimentação e caixa separadora de óleos. Este procedimento é eficaz na remoção de sólidos em suspensão, óleos e graxas, porém a matéria orgânica, metais pesados, surfactantes e outros componentes não são totalmente removidos (LEMOS; SANDES, 2018).

Após o tratamento, a água residuária é encaminhada para as galerias pluviais para posterior lançamento nos corpos hídricos receptores. Muitos dos componentes apresentam elevado potencial de toxicidade e capacidade de bioacumulação. Dessa forma, quando lançadas nos rios podem causar danos a flora e fauna aquática (ROSA et al., 2011).

O processo de coagulação, floculação seguida de decantação pode ser visto como uma técnica para a remoção dos sólidos suspensos. Estudos comprovam que este processo pode reduzir potencialmente a matéria orgânica, turbidez e sólidos suspensos presentes em solução (MATOS; CABANELLAS; BRASIL, 2006). Este procedimento aliado a outros processos pode resultar na remoção de poluentes persistentes da água residuária.

Uma das alternativas que tem chamado a atenção dos pesquisadores são os processos oxidativos avançados (POA), que consiste na formação de espécies radicalares altamente oxidantes (GILPAVAS; DOBROSZ-GOMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017). Como um diferencial dos demais processos, os POA tem capacidade de destruir por completo a molécula do contaminante. Podem ser

usados como processos combinados, como pré e pós-tratamento e também possibilitam o tratamento *in situ* (BLANCO et al, 2012).

Dentre os POA, o processo Fenton se destaca pela sua facilidade operacional, baixo custo e alta eficiência. É caracterizado por mineralizar o poluente, até a formação de gás carbônico, água e sais inorgânicos. Consiste na reação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio em solução aquosa e pH ácido, o qual forma radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) altamente reativo que atacam a matéria orgânica levando-a a total degradação. (ENAMI; SAKAMOTO; COLUSSI, 2013).

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Avaliar uma alternativa para o tratamento da água residuária da lavagem de veículos a partir da coagulação e floculação, investigando o comportamento dos coagulantes cloreto de polialumínio (PACl) e sulfato de ferro (SF), seguido de processo oxidativo avançado de Fenton no aperfeiçoamento da qualidade para posterior descarte nas galerias de água pluvial.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as características físico-químicas de diferentes lotes da água residuária de lavagem de veículos.
- Investigar o comportamento dos coagulantes cloreto de polialumínio (PACl) e sulfato de ferro (SF) na água residuária.
- Comparar o processo de sedimentação natural com o processo de coagulação, floculação e sedimentação.
- Após o tratamento em coluna vertical, aplicar o processo oxidativo avançado Fenton.
- Analisar as características físico-químicas após o POA.
- Avaliar a combinação dos processos de coagulação, floculação e sedimentação seguida do processo Fenton para o tratamento completo da água residuária oriunda da lavagem de veículos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CONTAMINAÇÃO E POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Durante muito tempo a solução para os resíduos industriais e domésticos era lançá-los o mais longe possível da fonte geradora. Porém, esta prática resultou em um problema ambiental extremamente grave em virtude dos diferentes compostos químicos que foram lançados no meio ambiente sem o devido tratamento. (HU; CHENG, 2013; SALVADOR, 2011).

A acumulação destes resíduos no solo, ar e água tem causado desequilíbrio climático e alterações nos ecossistemas. Qualquer substância de origem natural ou oriunda de atividades antrópicas que causam danos aos seres vivos é considerada poluente (CARDOSO et al., 2017).

O interesse sobre a saúde do meio ambiente iniciou-se nos países industrializados na década de 1960, quando o Relatório do Clube de Roma foi publicado, propondo desacelerar o crescimento de processos industriais e outras atividades poluidoras. Tal problemática socioambiental é um fato que deve ser investigado, pois determinados poluentes podem proporcionar diversos riscos à saúde devido à exposição e ter a consciência dos problemas ambientais estimula a percepção das pessoas sobre o ambiente ao redor (SILVA et al., 2018; CARDOSO et al., 2017; HYSENAJ, 2016).

A água é essencial para a sobrevivência da vida na Terra. Por ser um solvente natural, tem grande facilidade de transportar partículas, sendo assim, fácil de ser poluída (KUNZ et al., 2001). De maneira geral, segundo von Sperling (2014) a qualidade da água é função das condições naturais e da ocupação do solo na bacia hidrográfica. Portanto, mesmo com a bacia hidrográfica preservada nas suas condições naturais, a qualidade das águas é afetada pelo escoamento superficial e pela infiltração no solo resultante da precipitação atmosférica. O impacto é dependente do contato da água em escoamento ou infiltração com as partículas, substâncias ou impurezas no solo.

A interferência do homem, seja na geração de despejos domésticos e industriais ou na aplicação de defensivos agrícolas no solo, contribui na introdução de compostos na água, afetando sua qualidade. Portanto, a forma como o homem ocupa o solo tem uma implicação direta na qualidade da água, e os danos causados

nos corpos hídricos podem ser observados pela variação de diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos que juntos conferem a qualidade da água (VON SPERLING, 2014; ARAÚJO et al., 2015).

Um corpo hídrico pode ser poluído a partir da poluição pontual que acontece quando os contaminantes são depositados no rio de forma concentrada e em um determinado ponto, como lançamento de esgoto urbano e resíduos industriais (VON SPERLING, 2014; WU; CHEN, 2013).

Devido a preocupação com a preservação, melhoria e recuperação da qualidade das águas foram estabelecidos leis e critérios que objetivam garantir à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões de qualidade adequado aos seus usos (CAMPOS, 2014). A Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA) estabelece padrões de qualidade ambiental, avaliação de impactos ambientais e licenciamento de atividades poluidoras, os quais prezam pelo aspecto estético, vida aquática e saúde pública (BRASIL, 1981).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é um órgão consultivo deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) que foi instituída pela PNMA. Estabelece normas, critérios e padrões referentes ao controle e manutenção da qualidade do meio ambiente, relacionado ao uso racional dos recursos ambientais e principalmente hídricos. Elabora resoluções onde se destaca a Resolução nº 357 de março de 2005 que indica a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. E também a Resolução nº 430 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de águas residuárias, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005, 2011). Procedimentos fiscalizatórios, orientações e exigências ocorrem na Secretaria Municipal do Meio Ambiente (SMMA) de cada região (PARANÁ, 2005).

Segundo a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, a água residuária de qualquer fonte poluidora apenas poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na referida Resolução e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2005, 2011).

SETOR DE LAVAGEM DE CARROS

Entre 2007 e 2017, o número de veículos registrados no Paraná dobrou sendo a terceira maior frota do Brasil. Em 2014, chegou a 6.489.289 somando carros, motos, ônibus e caminhões. Atrás apenas de São Paulo (com 25,7 milhões de veículos) e Minas Gerais (9,4 milhões). Na Tabela 1, estão listados as principais cidades do Paraná e o número de veículos circulantes em 2015 e 2017 (PARANÁ, 2015; PARANÁ, 2017).

Tabela 1: Número de veículos nas principais cidades do Paraná em 2015 e 2017

Cidade	Número de veículos 2015	Número de veículos 2017	Percentual de aumento entre 2015 e 2017
Curitiba	1.415.987	1.401.153	↓0%
Londrina	366.748	375.179	↑2%
Maringá	304.023	311.459	↑2%
Cascavel	208.753	221.484	↑6%
Ponta Grossa	186.249	198.376	↑6%
Foz do Iguaçu	162.025	172.448	↑6%
Guarapuava	94.757	102.531	↑8%

Fonte: Paraná (2015), Paraná (2017)

Os dados apresentados na Tabela 1 demonstram que o número de veículos é grande e crescente, ligados a eles estão a poluição sonora, atmosférica e hídrica, esta última recorrente ao processo de manutenção e lavagem de veículos.

Em um estudo realizado por Medeiros et al. (2015) apresentaram que em uma empresa que lava em torno de 60 veículos ao mês, consome em média 273 m³ de água. Na Tabela 2 está representada a quantidade em litros de água consumidos na lavagem de diferentes veículos.

Tabela 2: Consumo de água na lavagem de diferentes veículos

Veículo	Quantidade L/lavagem
Automóvel	130
Caminhão	500
Ônibus	500

Fonte: Etchepare (2012)

Países como México, Japão, China, Kuwait utilizam cerca de 50 a 378 L de água por veículo dependendo do tipo de sistema operacional utilizado (ROSA et al 2011).

O consumo de água varia de acordo com o processo de lavagem. São divididos basicamente em três tipos conhecidos no Brasil:

- Lavagem tipo túnel: o equipamento é em forma de túnel, onde o veículo passa por áreas de: lavagem, enxague, enceramento e secagem respectivamente. Na área de lavagem, o detergente diluído em água é aplicado e a sujeira é mecanicamente removida por escovas e/ou jatos de alta pressão. Posteriormente o automóvel é enxaguado com água limpa e, finalmente secado por jatos de ar. A água residuária é coletada por canaletas ou valas localizadas abaixo do túnel. Em média este tipo de lavagem consome 262 L de água por veículo (ETCHEPARE, 2012; MORELLI, 2005).
- Lavagem tipo “*rollover*”: O automóvel permanece parado enquanto que a máquina de lavagem se movimenta ao seu redor. O equipamento é dotado de escovas em formas cilíndricas que giram em torno do 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 superior e lateral do carro e executando funções específicas como aplicar detergente e enxaguar. A água residuária gerada é coletada em uma vala situada abaixo do sistema. Tal procedimento consome em média 168 L de água por veículo (TEIXEIRA, 2003).
- Lavagem tipo manual: A lavagem do veículo é feita utilizando uma mangueira com jatos de alta pressão de ar e água, aplicação manual de detergentes e desengraxantes, e por fim enxague. A água residuária é coletada por canaletas. É o processo de lavagem mais comum no Brasil o qual consome a menor quantidade de água, cerca de em média 75 L por veículo (ETCHEPARE, 2012).

Água residuária da lavagem de veículos

O setor para a lavagem de veículos consome grandes volumes de água limpa, conseqüentemente é gerada uma elevada quantidade de efluente (SILVA et al., 2017; UÇAR, 2017).

A água residuária proveniente da lavagem de veículos pode conter em sua composição alta concentração de matéria orgânica, surfactantes, óleos, graxas,

solventes, metais pesados, sólidos suspensos entre outras substâncias (EL-ASHTOUKHY; AMIN; FOUAD, 2015). Tais características estão associadas aos poluentes impregnados na superfície dos veículos e também às características do solo de cada região, produtos químicos utilizados nas lavagens e parte do veículo a ser lavado (lataria, motor, chassi, roda) (HASHIM; ZAYADI, 2016). Portanto, sua composição é bastante complexa, constituindo uma fonte significativa de matéria orgânica (MORELLI, 2005). Quando lançado em um corpo hídrico podem degradar a qualidade da água e prejudicar a fauna e a flora aquática e quando lançado em águas subterrâneas pode torná-la imprópria para consumo (EL-ASHTOUKHY; AMIN; FOUAD, 2015).

Surfactantes

O surfactante é um dos componentes de formação do detergente, podem ser de origem sintética ou natural e sua biodegradabilidade depende de sua origem. Surfactantes produzidos a partir de derivados do petróleo, benzeno e parafina linear não são biodegradáveis como o Alquilbenzeno linear, os biodegradáveis são produzidos a partir da neutralização do ácido sulfônico com álcali forte como o Sulfonato de alquilbenzeno linear (sigla em inglês: LAS - *Linear alkylbenzene sulfonate*) (CHANTAL DE COOMAN, 2018).

Os surfactantes são moléculas constituídas de uma porção apolar constituída por hidrocarbonetos (hidrofóbica) e uma parte polar (hidrofílica) que pode ser iônica, não-iônica ou anfótera, ou seja, capaz de se comportar como ácido ou base (GONÇALVES et al., 2015). Os sulfatos de ácidos graxos (aniônico) e sais de amônio quaternário (catiônico) são exemplos de surfactantes iônicos mais utilizados na indústria de produtos de limpeza (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Os surfactantes podem reduzir drasticamente a tensão superficial da água, segundo Zhao et al. (2015) são considerados tóxicos e possuem resistência a ataques térmicos e químicos. São de grande problema ambiental, pois possuem nutrientes como fosfato e nitrogênio além de compostos fenólicos, que afetam propriedades organolépticas da água. Podem causar a formação de emulsões estáveis, dificultando sua remoção.

Quando surfactantes aniônicos são lançados em corpos hídricos podem reagir com íons como cálcio e magnésio formando compostos insolúveis que acabam se depositando no fundo do leito (FIELDS et al., 2004). De maneira geral podem provocar a formação de uma camada de espuma que impede a penetração de luz solar, o que conseqüentemente interfere no processo autodepurativo. Essa camada impede a oxigenação do rio, o que pode ocasionar a deficiência de microrganismos aeróbicos. Outra preocupação é a possível desnaturação das enzimas ou rompimento das membranas celulares dos micro-organismos, dificultando a excreção de metabólitos tóxicos (TEIXEIRA, 2003; COLPANI, 2012).

Em concentrações elevadas proporcionam a deterioração de processos biológicos aumentando o tempo de retenção hidráulica em estações de tratamento de esgoto e inativação ou queda de eficiência dos microrganismos responsáveis pelo tratamento do despejo. Em baixas concentrações podem ser adsorvidos ao lodo em sistemas aeróbios, sendo assim parcialmente degradado, já em condições anaeróbicas pode ocorrer uma remoção parcial do poluente. Nos processos de tratamento físico-químicos, alteram parâmetros morfológicos dos flocos, reduzindo a habilidade de floculação das partículas, dificultando a separação dos sólidos nos sedimentadores (COLPANI, 2012).

A água residuária da lavagem de veículos é uma grande fonte de surfactantes, seu lançamento em redes coletoras de esgoto sanitário, sem o devido tratamento, pode causar transtornos nas estações de tratamento de esgoto. A Resolução CONAMA ° 430/2011 não estabelece limites de emissão desse composto, porém a Resolução CONAMA n° 357/2005 atribui um limite máximo permissível de concentração em um corpo hídrico em função da sua classe. Para águas doces de Classe I e III o limite máximo para o LAS é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e para águas salobras e salinas $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de LAS (BRASIL, 2005, 2011).

Óleos e graxas

As gorduras, óleos e graxas estão entre os compostos orgânicos mais estáveis e de difícil remoção por bactérias. Ao entrar em contato com substâncias alcalinas, como o hidróxido de sódio, ocorre a saponificação da gordura dando origem ao sabão, que assim como as gorduras, são estáveis. Os sabões são

solúveis em água, porém na presença de elementos como cálcio e magnésio ocorre a substituição do sódio, o que diminui a solubilidade do composto formando precipitado (METCALF & EDDY, 1991).

Querosene, lubrificantes e óleos para motor são derivados do petróleo, são hidrocarbonetos constituídos por carbono e hidrogênio. Estes óleos minerais, tendem a revestir as superfícies os corpos hídricos e as redes coletoras de esgoto, uma grande quantidade fica na superfície a outra é carregada para o lodo na sedimentação dos sólidos (METCALF & EDDY, 1991).

A água residuária de lavagem de veículos possui óleos em sua composição que são provenientes do motor e do sistema de freios, o que constitui numa fonte significativa de matéria orgânica (ETCHEPARE, 2012).

Segundo Motta et al. (2013) o óleo pode estar presente na água sob as seguintes formas:

- Óleo livre: O óleo se apresenta disperso com a formação de gotas grandes, acima de 100 μm . Dessa forma pode ser facilmente removido da água, a partir de separadores gravitacionais.
- Óleo em emulsão: O óleo emulsionado apresenta-se disperso na forma de gotas pequenas com um diâmetro que pode variar entre 100 e 20 μm . Essa forma de óleo é mais difícil de ser separada da água.
- Óleo solúvel: Composto pelos hidrocarbonetos menos insolúveis na água, como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e fenóis.

Nas águas naturais, os óleos e graxas acumulam-se nas superfícies, dificultando as trocas gasosas que ocorrem entre a massa líquida e a atmosfera, especialmente a de oxigênio. Acumulam-se em praias e margens de rios, trazendo problemas estéticos e ecológicos. Causam obstrução na rede coletora e inibição em processos biológicos de tratamento (VASCONCELOS; GOMES, 2009).

A Resolução CONAMA nº 357/2005 define em seu artigo 34 o padrão de lançamento para águas residuárias industriais de 20 mg L^{-1} para óleos minerais, e 50 mg L^{-1} para óleos vegetais e gorduras animais (BRASIL, 2005, 2011).

Sólidos

Os sólidos nas águas correspondem a toda matéria que permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida durante um tempo fixado (SÃO PAULO, 2015).

Os sólidos totais (ST) são definidos como a matéria que permanece como resíduo após uma amostra ser evaporada e seca a uma temperatura da ordem de 105°C. Os sólidos suspensos totais (SST) são os que possuem diâmetro superior a 0,45–2,00 µm, retidos em membranas com esta respectiva porosidade (secagem da amostra em estufa a aproximadamente 105°C) (ETCHEPARE, 2012).

Os sólidos suspensos causam um aumento na turbidez, que é um parâmetro de grande importância no controle da qualidade das águas residuárias. Já os sólidos dissolvidos, podem ser calculados pela diferença entre ST e SST, são constituídos principalmente de sais inorgânicos o que causa alterações na condutividade da água (ETCHEPARE, 2012).

A quantidade de sólidos sedimentáveis é medida a partir do volume de sólidos que se deposita no fundo de um cone de Imhoff após um tempo determinado de repouso do líquido. Tal procedimento determina o volume de sólidos mais grosseiros em suspensão e que decantam a partir da ação da gravidade. A água residuária que contém grande quantidade de sólidos sedimentáveis pode ser o precursor da formação de bancos de areia e assoreamento de um corpo hídrico (APHA, 2017).

Em águas residuárias da lavagem de veículos, os sólidos estão diretamente ligados a composição do solo da região, metais e outros materiais que possam permanecer agregados na superfície veicular, sejam na carroceria, chassi ou rodas.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 o limite para a concentração de sólidos sedimentáveis é de 1,0 mL L⁻¹ (BRASIL, 2005, 2011).

Tratamento de água residuária de lavagem de veículos

Segundo o Instituto Ambiental do Paraná (IAP) a água residuária da lavagem de veículos deve passar por um tratamento prévio para remoção de sólidos sedimentáveis, óleos e graxas (PARANÁ, 2005). De acordo com a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) nº 38 os efluentes provenientes da

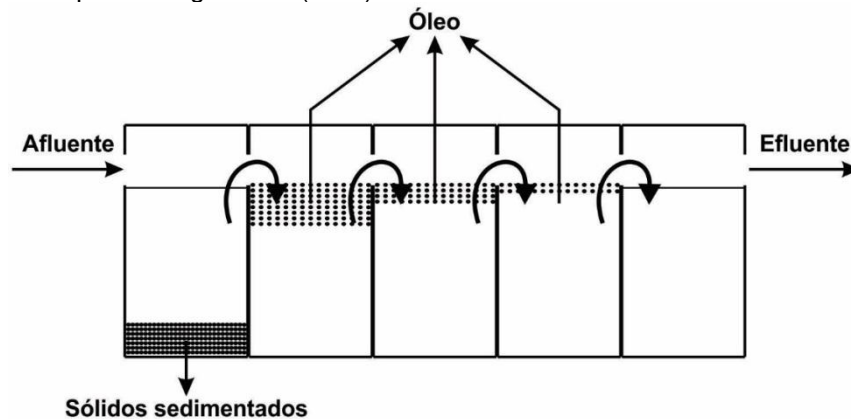
lavagem de veículos devem obedecer a Resolução CONAMA 357/05, Art. 34, § 1º, § 4º itens I, II, III, IV, V e VI e § 5º; DBO₅ inferior a 100 mg L⁻¹ e DQO inferior a 300 mg L⁻¹. De acordo com a localização do estabelecimento que efetua a lavagem de veículos e também a capacidade de diluição do corpo hídrico, o IAP pode estabelecer outros padrões de lançamento para as águas residuárias. De acordo com a Resolução CEMA nº 38 as águas residuárias de lavagem de veículos, mesmo tratadas, não podem infiltrar no solo. No caso de lançamento na rede pública de esgoto, deverá ser anexado ao procedimento de licenciamento, o consentimento da operadora de serviços de esgoto.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT- NBR 14605) propõe que a água residuária deve atender o mínimo os padrões de lançamento estabelecidos pela Legislação Federal (CONAMA). Após o tratamento a água residuária isenta da fração oleosa e sólidos, pode ser descartado na rede coletora de esgoto sanitário, ou caso não exista, na rede de águas pluviais (ABNT,2000).

Para o tratamento desta água residuária, comumente é utilizado um dispositivo, chamado de caixa separadora água/óleo (SAO). O princípio de funcionamento é baseado na separação da fase oleosa e aquosa em virtude da diferença de densidade existente entre elas (LEMOS; SANDES, 2018).

O equipamento consiste basicamente de uma câmara de sedimentação, onde é retida na parte superior a borra oleosa, seguida de uma ou mais câmaras providas de dispositivo de regulação de fluxo, como uma saída de seção mais estreita, no intuito de manter um escoamento controlado. A água residuária oleosa escoar por câmaras, onde ocorre a separação e remoção do óleo livre, e de possíveis sólidos sedimentáveis da fase líquida. As gotículas de óleo coalescem formando gotículas maiores que ascendem até a superfície, enquanto que os sólidos em conjunto com óleo adsorvido sedimentam e depositam-se no fundo. Os sólidos sedimentados (borra oleosa) e camada de óleo (óleo livre) são removidos no processo de limpeza do sistema (SECRON, 2006). Na Figura 1 está representado o esboço do dispositivo SAO.

Figura 1: Sistema separador água/óleo (SAO)



Fonte: Adaptado de Engemáquinas (1987)

Os tipos básicos de separadores de água e óleo são:

- Separador convencional;
- Separador de placas coalescentes;
- Separador API (*American Petroleum Institute*).

O sistema convencional é composto por um pré-tratamento seguida de duas caixas separadoras de óleo. Dentro do *box* de lavagem ocorre o pré-tratamento que consiste em gradeamento e a sedimentação de sólidos (caixa de areia). Em seguida o efluente é encaminhado para a primeira caixa separadora de óleo, onde ocorre a remoção da maior parte do óleo livre, posteriormente segue para a segunda caixa separadora de óleo que tem como objetivo aumentar a eficiência do sistema. Por fim, o efluente é encaminhado para a galeria de água pluvial, rede de esgoto ou lançado diretamente em um corpo hídrico (LEMOS; SANDES, 2018; SECRON,2006).

Porém, tal dispositivo não apresenta eficiência na remoção de poluentes orgânicos e clarificação da água (ETCHEPARE, 2012). Tal situação tem incentivado a busca de métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses contaminantes, ou pelo menos a sua transformação em produtos que não apresentam efeitos adversos ao meio ambiente (MELO et al., 2009).

COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

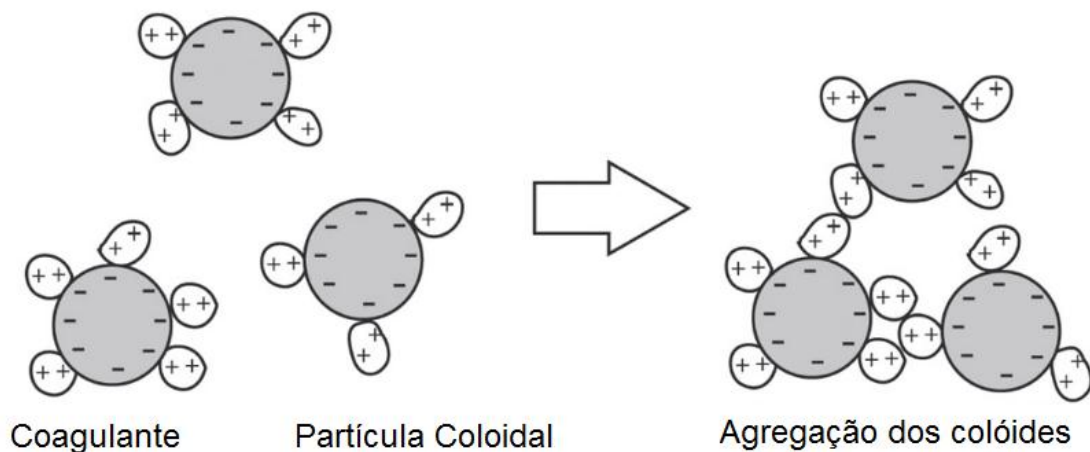
A coagulação química consiste na adição de um reagente químico com o propósito de condicionar a matéria suspensa, coloidal e dissolvida para posterior processamento por floculação. A floculação é a agregação das partículas

desestabilizadas, chamado de flocos. Os flocos agregados podem ser removidos pela sedimentação por gravidade ou filtração (HOWE et al., 2016).

O material particulado possui cargas em sua superfície, que cria uma barreira repulsiva entre si e impossibilita sua aglomeração. Desta forma, torna-se necessário promover a alteração das características da superfície das partículas com a da adição de coagulantes (CAMPOS; BERNARDO; VIEIRA, 2005).

A utilização de produtos químicos como coagulante causam a desestabilização e adsorção da matéria orgânica particulada a partir da formação de precipitados floculantes que acabam removendo material suspenso, coloidal e dissolvido (HOWE et al., 2016). O processo de desestabilização das partículas a partir do coagulante está representado na Figura 2 a seguir:

Figura 2: Representação da aglomeração das partículas a partir do processo de coagulação e floculação.



Fonte: (PEGORAGO, 2016)

O processo de coagulação e floculação com posterior sedimentação propicia a remoção de matéria orgânica, cor e turbidez (VAZ et al., 2010). E tem sido empregada como processo de tratamento em uma variedade de águas residuárias industriais, como indústria têxtil, processamento de carnes e peixes e indústrias de bebidas (MATOS et al., 2007). Sulfato de alumínio, cloreto férrico e cloreto de alumínio são agentes coagulantes mais utilizados (VAZ et al., 2010).

Tal processo pode ser influenciado pelo tipo e concentração do agente coagulante, intensidade de mistura, tempo para floculação e pH (HOWE et al., 2016).

A adição de agentes químicos coagulantes é um método eficiente para remoção de partículas sólidas muito pequenas. Sua ação consiste em produzir estruturas complexas (flocos), com os quais as partículas sólidas interagem e podem ser adsorvidas. Tais estruturas possuem peso relativamente alto para promover a separação de forma adequada necessitando de um tempo para a ocorrência da reação. A formação de flocos de impurezas facilita sua posterior remoção por sedimentação por ação da gravidade, flotação ou filtração (MATOS; CABANELLAS; BRASIL, 2006).

A sedimentação é uma das operações mais utilizadas para o tratamento de efluentes industriais. Nela a fase sólida e líquida são separadas devido a diferença de densidade. A aplicação deste tipo de separação possui baixo custo e quando associados a processos de coagulação e floculação podem apresentar elevada eficiência na remoção de poluentes (KUNZ, STEINMETZ e BORTOLI, 2010).

De acordo com a concentração de sólidos e na tendência das partículas de interagir, pode ocorrer quatro tipos de sedimentação:

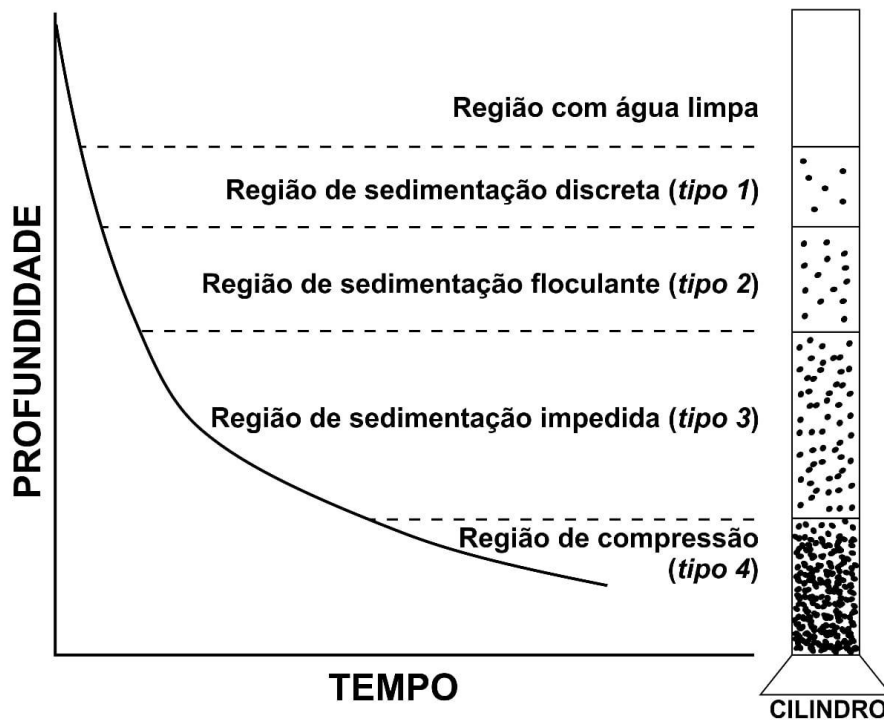
- Tipo I: as partículas presente na sedimentação do tipo I são discretas e não interferem umas com as outras durante a sedimentação.
- Tipo II: neste tipo de sedimentação, as partículas podem aderir umas às outras, sendo assim capazes de flocular. Ao se agregar crescem em tamanho e sedimentam mais rapidamente.
- Tipo III: em uma suspensão com concentrações de sólidos mais elevada ocorre a sedimentação zonal ou do tipo III. Neste tipo de sedimentação ocorre a formação de uma manta de partículas, e a aglomeração de partículas abaixo dela ao sedimentar.
- Tipo IV: em concentrações muito mais elevadas de sólidos ocorre a sedimentação do tipo IV, a qual consiste na consolidação e compressão das partículas (HOWE et al., 2016; METCALF & EDDY, 1991).

Durante esse processo é comum que mais de um tipo de sedimentação ocorra em um determinado momento. Em sistemas que contêm altas concentrações de sólidos suspensos, os quatro tipos de sedimentação podem ocorrer.

Durante a sedimentação, uma camada de água relativamente clara é produzida acima das partículas. Na maioria dos casos, desenvolve-se uma interface visível entre a região superior e a região de sedimentação. À medida que a camada

de compressão se forma, as regiões contendo menor concentração de sólidos se estendem para cima no cilindro, como é observado na Figura 3 a seguir (METCALF & EDDY, 1991):

Figura 3: Esquema das regiões de sedimentação



Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (1991)

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Atualmente existem métodos de tratamentos de águas residuárias, que objetivam minimizar ao máximo o impacto à natureza, a partir da degradação dos poluentes a substâncias mais facilmente degradáveis mudando sua estrutura química, para que se tornem substâncias inofensivas ou inertes. Particular atenção tem sido dada aos Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais, de maneira geral, permitem a rápida degradação de inúmeros substratos resistentes, permitindo, em muitos casos, a sua completa mineralização (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012). O uso de POA é considerado um dos principais métodos para o tratamento de água residuária contendo poluentes tóxicos e não biodegradáveis (CHEIBUB; CAMPOS; FONSECA, 2014).

Estes processos estão ganhando destaque no tratamento de efluente devido à sua elevada eficiência em oxidar compostos orgânicos complexos transformando moléculas complexas em moléculas simples, mais facilmente biodegradáveis, ou até mesmo promovendo a total mineralização de toda a matéria orgânica presente no efluente (SKORONSKI et al., 2015).

Envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), altamente reativos, que têm a capacidade de mineralizar muitos poluentes orgânicos que são resistentes ao tratamento biológico (SOUZA et al., 2015). Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O . Podem ser utilizados associados a tratamentos biológicos para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, podendo assim diminuir o tempo de tratamento em processos biológicos (BRITO; SILVA, 2012; MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Dentre os POA destacam-se o processo Fenton o qual consiste na reação de H_2O_2 e íons Fe^{2+} ou foto-Fenton (quando se acrescenta a incidência de radiação ultravioleta ao meio), O_3 , H_2O_2 e radiação ultravioleta, TiO_2 e luz UV ou diferentes combinações dos processos citados anteriormente (SKORONSKI et al., 2015).

O processo Fenton tem chamado a atenção dos pesquisados devido a alta eficiência na remoção de poluentes persistentes e simplicidade operacional.

Processo Fenton

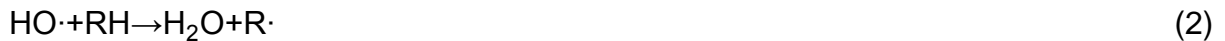
No processo Fenton os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos em meio ácido, representado na Equação 1 (SKORONSKI et al., 2015).



Proposto por H.J. Fenton em 1894 os radicais hidroxila, altamente reativo atacam a matéria orgânica levando-a a total degradação, formando água, gás carbônico e sais inorgânicos (SALVADOR, 2011; ZHANG et al., 2019).

De acordo com a Equação (1), na reação do reagente de Fenton ocorre a formação do radical livre hidroxila ($\text{HO}\cdot$), altamente reativo ($E^\circ = 2,33 \text{ V versus}$

ENH), que possui potencial de oxirredução superior ao do ozônio e apenas levemente inferior ao do flúor, o qual não possui seletividade, capaz de oxidar efetivamente numerosas substâncias orgânicas (HUANG et al., 2017; JULIO et al., 2006). Este radical hidroxila ataca os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os de acordo com a Equação (2) (VIEIRA; COSTA; NAVES, 2017):



A utilização de sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em comparação aos outros POA, pois o sulfato ferroso possui baixo custo. Outra vantagem do reagente de Fenton é sua maior facilidade operacional em relação aos processos de ozonização e utilizando radiação ultravioleta (UV), que necessitam de gerador de O₃ e fonte de UV, respectivamente (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Para que ocorra a reação é necessário que o pH da solução esteja entre 2,5 a 4,0 em função da solubilidade dos íons ferrosos e a possibilidade de formação de complexos não reativos entre a água e os íons ferrosos em pH muito baixo (SKORONSKI et al., 2015). As espécies de ferro III gerados em solução aquosa, existem como aquo-complexos, como por exemplo [Fe(H₂O)₆]³⁺ e podem decompor cataliticamente o peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (NOGUEIRA et al., 2007). Após a reação, os íons ferrosos que foram transformados em íons férricos na reação são removidos do efluente por precipitação quando o pH do meio é ajustado para o descarte do efluente ou para a destinação do mesmo para etapas posteriores (SKORONSKI et al., 2015).

O sistema Fenton pode ser utilizado no tratamento de águas residuárias contendo fenóis e clorofenóis, ácidos orgânicos, pesticida organofosforados, surfactantes não-iônicos, hidrocarbonetos derivados do petróleo e aromáticos policíclicos, triometanos, chorume de aterro sanitário, água residuárias de indústria alimentícia, papelaria e têxtil, além de aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos de uma maneira geral (SOUZA, 2009).

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos de forma a melhorar o desempenho do processo Fenton por meio da associação com energia elétrica, luz, magnetismo, aplicação de nanopartículas, ultrassom e o uso de reatores de leito fixos rotativos (SKORONSKI et al., 2015).

Alguns fatores como composição da água residuária, concentração de peróxido de hidrogênio e íons ferro, pH, tempo de reação e temperatura podem afetar a eficiência do processo, dentre esses fatores, os mais importantes são: concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferro e pH (SU et al., 2011).

Também é possível usar processos físico-químicos como coagulação e floculação aliada à oxidação de Fenton. A coagulação e floculação são facilmente aplicadas e necessitam de baixo custo pra implantação, sendo assim normalmente utilizada no pré-tratamento. A combinação destes processos pode ser uma alternativa para melhorar a biodegradabilidade da água residuária e diminuir sua toxicidade (GUERREIRO et al., 2016).

CAPÍTULO 1

Tratamento da água de lavagem de automóveis por coagulação, floculação e sedimentação com sulfato de ferro e cloreto de polialumínio

RESUMO

A água residuária da lavagem de veículos pode conter em sua composição alta concentração de matéria orgânica, surfactantes, óleos, graxas, solventes, metais pesados, sólidos suspensos, entre outras substâncias. O processo de tratamento convencional composto por um sistema de separação água e óleo e caixas de sedimentação não é eficiente, sendo seu efluente encaminhado para as galerias pluviais e corpos receptores fora dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430. Deste modo, visando aprimorar o tratamento da água residuária, este trabalho teve como objetivo avaliar o processo físico-químico de coagulação floculação e sedimentação e investigar o efeito de diferentes dosagens de cloreto de polialumínio (PACl) e sulfato de ferro (SF) a partir do teste em jarros. A água residuária apresentou turbidez de em média 913 NTU, DQO de 1162 mg L⁻¹ e pH 11,5. Ambos coagulantes, PACl e SF na concentração de 2,0 g L⁻¹ apresentaram remoção de 99% e 98% de turbidez, respectivamente. Com a utilização de PACl foi possível reduzir a DQO em 88% já com SF 92% da matéria orgânica foi removida. O tratamento demonstrou-se bastante eficiente e permitiu significativa remoção de DQO e parâmetros importantes para adequação da água residuária proveniente da lavagem de veículos para o lançamento.

Palavras-chave: Água residuária, matéria orgânica, turbidez, *jar test*, lava-car.

ABSTRACT

The wastewater from vehicle washing may contain in its composition high concentration of organic matter, surfactants, oils, greases, solvents, heavy metals, suspended solids, among other substances. The conventional treatment process, consisting of a water and oil separation system and sedimentation boxes, is not efficient, and its effluent is sent to the storm drains and receiving bodies even though it is outside the standards established by CONAMA Resolution n° 430. In this way, to improve the treatment of wastewater, this work had as objective to evaluate the physical-chemical process of coagulation flocculation and sedimentation and to investigate the effect of different dosages of polyaluminium chloride (PACl) and iron sulfate (SF) from the test in jars. The residual water showed turbidity of on average 913 NTU, COD of 1162 mg L⁻¹ and pH 11,5. Both coagulants, PACl and SF at the 2,0 g L⁻¹ concentration showed 99% removal and 98% turbidity, respectively. With the use of PACl it was possible to reduce the COD by 88% with SF 92% of the organic matter was removed. The treatment was very efficient and allowed significant removal of COD and important parameters for the adequacy of the wastewater from the vehicle wash for the launch.

Key words: Residual water, organic matter, turbidity, jar test, car wash.

1. INTRODUÇÃO

O procedimento convencional de lavagem de um veículo consome grande quantidade de água e conseqüentemente ocorre a geração de grandes quantidades de efluente. A água residuária proveniente da lavagem pode conter em sua composição alta concentração de matéria orgânica, surfactantes, óleos, graxas, solventes, metais pesados, sólidos suspensos entre outras substâncias (ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2012).

Em geral, o tratamento utilizado para esta água é o sistema primário, composto basicamente por caixa de areia e caixa separadora de óleos (ABNT, 2000). Este procedimento é eficaz na remoção de sólidos em suspensão, óleos e graxas, porém a matéria orgânica, surfactantes e outros componentes que conferem diversas características para a água residuária não são totalmente removidos (BHATTI et al., 2011).

Pouca atenção é dada à água residuária de lavagem de veículos sendo necessário o conhecimento sobre os impactos poluidores nos corpos hídricos, desta forma o estudo mais aprofundado torna-se relevante (LAU; ISMAIL; FIRDAUS, 2013). Muitos dos componentes apresentam elevado potencial de toxicidade e capacidade de bioacumulação. Dessa forma, quando lançados em corpos hídricos podem causar alterações no processo autodepurativo, devido a formação de espumas estáveis na superfície e diminuição do oxigênio dissolvido (ROSA et al., 2011).

Em alguns países da Europa há legislações que regulamentam a reciclagem das águas de lavagem de veículos, o que motiva a pesquisa de novos sistemas para a recuperação de tal resíduo (ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2011).

No Brasil para regulamentar a atividade de lavagem de carros e evitar os danos ao meio ambiente, foram estabelecidas condições e normas para a implementação de sistemas de lavagem de carros. Deve estar de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas na NBR 15594-6:2013 e para a descarga de efluentes proposta pela CONAMA nº 430 de 2011. Ao verificar que o sistema de tratamento primário não é eficiente para remoção de muitos poluentes, pode-se perceber a necessidade de uma associação entre este método e outras tecnologias (MAGNAGO; BERSELLI; MEDEIROS, 2018).

A forma de tratamento está relacionada diretamente ao tipo de água residuária e às características da água utilizada (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004). Um dos métodos mais utilizados para a remoção de material particulado e da matéria orgânica dissolvida é a coagulação e floculação seguida pelo condicionamento por sedimentação ou filtração. A coagulação por adição de produtos químicos como alúmen, sais de ferro e polímeros orgânicos pode envolver a desestabilização e adsorção da matéria orgânica particulada com formação de precipitados floculantes que varrem da coluna d'água, material suspenso, coloidal e dissolvido (HOWE et al., 2016).

Boluarte et al. (2016) estudaram a reutilização da água residuária da lavagem de veículos por coagulação química utilizando cloreto de polialumínio (PACl) e observou que houve redução de 99,6% de turbidez e 65,25% da demanda química de oxigênio (DQO).

Zhao et al. (2011) avaliaram as características da coagulação em água sintetizada a partir de ácidos húmicos e caulim utilizando sais de titânio em comparação com sais de alumínio e ferro e verificaram que o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) proporcionou a maior remoção de turbidez, enquanto que o cloreto férrico (FeCl_3) apresentou maior remoção de DQO em comparação ao sal de alumínio, porém o tetracloreto de titânio (TiCl_4) mostrou-se mais eficiente da remoção de DQO do que ambos.

Deng et al. (2011) estudaram a remoção do surfactante perfluorooctanoato (PFOA) em águas superficiais coletadas em um reservatório em Pequim na China. Ao utilizar 10 mg L^{-1} de cloreto de polialumínio para a coagulação foi possível observar que a turbidez apresentou valores inferiores a 1 NTU e a concentração de PFOA foi de $21,2 \text{ mg L}^{-1}$ para $5,8 \text{ mg L}^{-1}$.

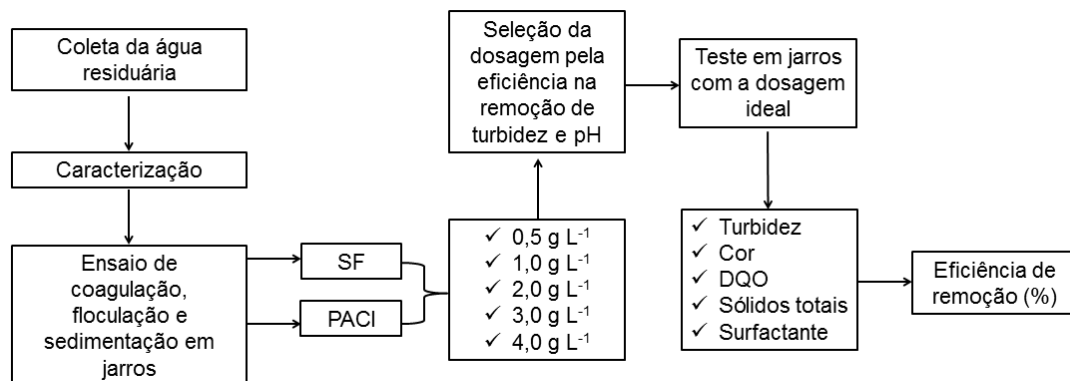
Portanto, visando uma alternativa eficiente para o tratamento da água residuária proveniente da lavagem de veículos a partir da coagulação e floculação, este trabalho teve como objetivo investigar o comportamento de diferentes concentrações dos coagulantes cloreto de polialumínio (PACl) e sulfato de ferro (SF) visando o aperfeiçoamento da qualidade da água residuária a ser descartada nas galerias de água pluvial.

2. METODOLOGIA

A coleta da água residuária bruta foi realizada em um estabelecimento comercial de lavagem de veículos, o qual possui um tratamento convencional baseado em caixas de sedimentação. O ponto de coleta foi na segunda caixa sedimentadora, após a remoção de óleos e graxas, representada na Figura 1,1. Primeiramente foi realizada a caracterização da água residuária, e em seguida, ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foram feitos utilizando SF e PACI nas dosagens de 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ em pH 8,5 e 12,0. Nestes ensaios foram avaliados os parâmetros de turbidez e pH. A partir da dosagem a qual apresentou maior índice de remoção de turbidez, realizou-se ensaio de jarros e avaliou-se parâmetros de turbidez, cor, DQO, sólidos totais e surfactante. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

As etapas para o desenvolvimento do trabalho estão ilustradas na Figura 4.

Figura 4: Fluxograma das etapas experimentais do processo de tratamento físico-químico da água residuária de lavagem de veículos automotivos.

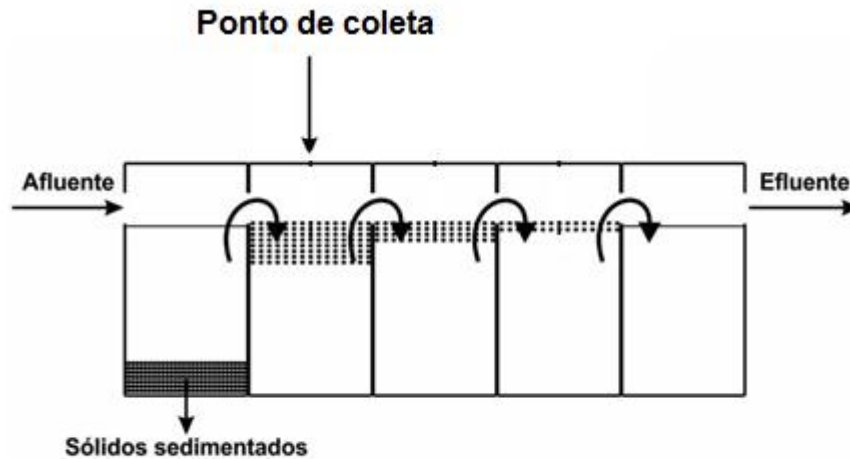


.Fonte: A autora (2019)

Local da coleta

As amostras foram coletadas em uma empresa de lavagem de carros situada na região urbana de Ponta Grossa, o ponto de coleta foi na segunda caixa sedimentadora, após a remoção de óleos e graxas, representada na Figura 5.

Figura 5: Ponto de coleta da água residuária de lavagem de veículos



Fonte: A autora (2018)

A empresa executou uma lavagem padrão dos veículos (lavagem externa e interna) utilizando-se de um jato de alta pressão com vazão de 11 L min^{-1} . Na lavagem externa foram consumidos 150 L de água. Em média, eram lavados aproximadamente 15 carros por dia, sendo liberados na galeria de água pluvial cerca de 2250 L dia^{-1} de água residuária. Para maior eficiência na lavagem foram utilizados detergente ácido, alcalino e neutro, os quais foram rigorosamente diluídos na proporção de 1:40.

A lavagem foi realizada em ambiente externo onde a água residuária era escoada por canaletas direcionando-se a um sistema de tratamento físico separador de água e óleo.

Ao longo do período experimental foram realizadas 4 coletas no mesmo local, essas amostras foram armazenadas em recipientes de plástico de 15 L e congeladas para a conservação de suas características. A medida que era necessário, para a realização dos ensaios, foram descongelados 15 L de forma natural a temperatura ambiente.

Caracterização

A água residuária foi analisada a partir dos métodos propostos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017) tais como:

Análises de pH (4500-H⁺), condutividade elétrica (2510), turbidez (2130) e cor foram realizadas em equipamentos potenciométricos tais como pHmetro, condutivímetro, turbidímetro e colorímetro respectivamente.

Análises de DQO (5220-A) foram realizadas utilizando o método de digestão com dicromato de potássio em meio ácido. A DBO (5210-B) foi medida a partir da incubação de 5 dias, a uma temperatura padronizada de 20±1°C. N_{org}- Kjeldahl (4500-N_{org} B) foi medido a partir da digestão, destilação e titulação da amostra.

Os ST (2540 B) foram obtidos a partir do resíduo da evaporação da amostra. A alcalinidade total (2320 B), acidez total (2310 B) e Cl⁻ (4500-Cl⁻ B) foram medidos a partir de titulação. Os P_{total} (4500-P) e SO₄²⁻ (4500-SO₄²⁻) foram obtidos a partir de método espectrofotométrico, e Fe Total (3500-Fe B) a partir da reação com orto-fentrolina.

Análise de concentração de surfactante foi avaliada utilizando um multiparâmetro da marca SECOMAN com limite de detecção mínimo de 0,5 mg L⁻¹ de acordo com Bouri et al. (2015). Tal análise foi realizada na UTFPR campus de Ponta Grossa.

Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação

Foram realizados testes em jarros com amostras da água residuária proveniente da lavagem de veículos, para verificação da concentração adequada dos reagentes coagulantes de acordo com a eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos.

Os coagulantes utilizados foram SF (FeSO₄.7H₂O) e PACl (Al₂(OH)_xCl_{6-x}). Em cada jarro foi adicionado 2 L da água residuária. As condições de mistura foram de mistura rápida: 120 rpm por 1 min e mistura lenta: 40 rpm por 10 min (BOLUARTE et al., 2016; ETCHEPARE, 2012 e MATOS; CABANELLAS; BRASIL, 2006).

Para o ensaio em jarros foi adicionado as concentrações de: 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ em pH aproximadamente 12,0 e 8,5, ajustes de pH foram necessários e realizados com H₂SO₄ concentrado. Para avaliar a concentração de coagulante que apresentou maior percentual de remoção de turbidez, foram coletados 100 mL do sobrenadante no intervalo de tempo de sedimentação de 15, 30 e 45 min, e analisados parâmetros como: turbidez, cor, DQO, sólidos totais, ferro e surfactante.

A eficiência de remoção dos parâmetros foi calculada pela Equação 1.1 representada a seguir:

$$E(\%) = \frac{x_i - x}{x_i} \cdot 100 \quad (1.1)$$

Onde E (%) é a eficiência de remoção, x_i é a concentração inicial e x é a concentração do sobrenadante após o tratamento.

O tratamento dos dados foi realizado a partir da ferramenta R versão 3.5.1 onde o teste estatístico de Tukey foi aplicado para comparação dos resultados médios entre os coagulantes SF e PACl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Água Residuária

Primeiramente foram avaliados os parâmetros físico-químicos da água residuária proveniente da lavagem de veículos, que estão representados na Tabela 3.

Analisando a Tabela 3 foi possível perceber que a água residuária apresentou caráter alcalino com pH em torno de 12 e alcalinidade de em média 365 mg L^{-1} . Tais características são resultados dos produtos utilizados na lavagem dos veículos. Durante o processo de lavagem ocorre a utilização mais abundante de detergente alcalino, pois este é responsável pela remoção de sujeiras mais pesadas de difícil remoção.

Este fato pode explicar a concentração baixa de acidez indicada na Tabela 3, pois ácidos fortes quando entram em contato com bases fortes sofrem reação de neutralização podendo formar sais inorgânicos e água no meio reacional. Segundo a Resolução CONAMA nº 430 que dispõe sobre os parâmetros de lançamento de efluentes é necessário que o pH esteja entre 5-9 (BRASIL, 2011), portanto a água residuária de estudo não se encontra nesta faixa, podendo causar danos ao corpo hídrico lançado.

Outra característica que está associada aos produtos utilizados para a lavagem dos veículos são os surfactantes, o qual apresentou concentração de em

média 159 mg L⁻¹. O surfactante é um dos componentes de formação do detergente, podem ser de origem sintética ou natural e sua biodegradabilidade depende de sua origem. Surfactantes produzidos a partir de derivados do petróleo, benzeno e parafina linear não são biodegradáveis como o Alquilbenzeno linear, os biodegradáveis são produzidos a partir da neutralização do ácido sulfônico com álcali forte como o Sulfonato de alquilbenzeno linear (sigla em inglês: LAS - *Linear alkylbenzene sulfonate*) (CHANTAL DE COOMAN, 2018).

O lançamento de surfactantes em corpos hídricos e nas redes coletoras de esgoto sanitário causam grandes transtornos, pois as estações de tratamento de efluente (ETE) não são equipadas para remover este composto. As espumas causadas pela aeração acabam comprometendo o aspecto visual do efluente lançado, sendo este um dos principais motivos que as ETE não recebem este tipo de água residuária. A Resolução CONAMA n° 430 não estabelece limites de concentração desse composto, porém a Resolução CONAMA n° 357 propõe que para um corpo hídrico de Classe 1 e 2 o limite máximo de LAS é de 0,5 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005).

Foi possível observar que a água residuária possui em média 57 mg L⁻¹ de sulfato, este valor está dentro das especificações estabelecidas pela Resolução CONAMA n° 357 para Águas doces Classe 1, que corresponde a 250 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005). O excesso de sulfato pode formar compostos pouco solúveis com o cálcio formando uma espécie de “nata” na superfície do corpo hídrico e nas estações de tratamento de esgoto podem causar incrustações nas tubulações e participar de processos de oxirredução na geração de sulfetos em condições anaeróbias causando mau odor (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

De acordo com a Resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005) o valor máximo para íons cloreto em águas doces é de 250 mg L⁻¹, pode-se perceber que a água residuária gerada a partir da lavagem de veículos corresponde a um valor menor de 127 mg L⁻¹. Altas concentrações desse íon nos corpos hídricos podem influenciar nos ecossistemas aquáticos, provocando alterações na pressão osmótica nas células dos microrganismos (SÃO PAULO, 2015).

Tabela 3: Resultado das análises físico-químicas de caracterização da água residuária (n=3).

Parâmetro	Unidade	Mês de coleta								Média Total
		JUN/18		JUL/18		AGO/18		SET/18		
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	
pH	-	11,22	-	12,40	-	12,69	-	9,75	-	12
Turbidez	NTU	934,00	-	1000,00	-	900,33	-	820,00	-	914
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1317,00	-	8151,00	-	5885,00	-	1317,00	-	4167
Cor	mg Pt-Co L⁻¹	772,00	-	1066,00	-	794,00	-	506,00	-	784
DQO	mg L⁻¹	1391,30	102,60	1131,61	53,86	1464,42	110,43	717,72	10,97	1176
DBO₅	mg L⁻¹	-	-	90,00	-	54,00	-	81,30	-	75
Nitrogênio Kjeldahl	mg L⁻¹	0,27	-	3,53	0,77	1,13	1,96	1,95	0,37	1,7
Fósforo Total	mg L⁻¹	0,63	0,02	0,59	0,02	1,51	0,05	2,04	0,08	1,2
Sólidos Totais	mg L⁻¹	2030	0,13	2000	-	2550	0,13	1780	0,06	2000
Alcalinidade	mg L⁻¹	178,64	4,20	661,81	7,90	607,60	5,05	12,46	1,21	365
Acidez	mg L⁻¹	0,00	-	0,00	-	0,00	-	63,58	37,87	16
Sulfatos	mg L⁻¹	22,70	0,09	27,84	4,20	49,16	18,42	128,70	12,85	57
Cloretos	mg L⁻¹	55,21	15,79	67,22	16,26	314,36	57,88	69,20	1,71	127
Ferro total	mg L⁻¹	0,06	0,01	0,03	-	0,09	-	0,07	-	0,06
Surfactante	mg L⁻¹	219,30	-	145,00	35,80	143,00	12,76	127,00	22,91	159

Devido aos poluentes impregnados na superfície dos carros e também aos produtos utilizados para remoção dessa sujeira a água residuária proveniente da lavagem de veículos possui alta concentração de DQO de em média 1176 mg L^{-1} e DBO_5 de em média 75 mg L^{-1} . Segundo Von Sperling (2014) a relação DQO/DBO varia de acordo com as características da água residuária. A água residuária da lavagem de veículos apresentou relação DQO/DBO de em média 15,68, o que indica que a porção biodegradável é menor que a porção não-biodegradável, ou seja, os microrganismos aeróbios e anaeróbios são incapazes de oxidar por completo a matéria orgânica presente, sendo necessário um procedimento químico para sua completa remoção.

A turbidez e a cor são parâmetros que estão inter-relacionados, ambos estão associados à presença de sólidos. De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 para águas doces Classe 1 o valor máximo de turbidez permitido é 40 NTU. Com relação ao parâmetro cor para águas doces Classe 2 o valor máximo permitido é de $75 \text{ mgPt-Co L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). A água residuária apresentou sólidos totais de em média 2000 mg L^{-1} , tal valor pode explicar valores tão elevados nos parâmetros de turbidez 914 NTU e cor $784 \text{ mgPt-Co L}^{-1}$, tais valores são as médias correspondentes às coletas. Por apresentar tais parâmetros físico-químicos elevados, pode-se dizer que a água residuária da lavagem de veículos quando lançada em excesso e sem o devido tratamento pode ocasionar na mudança de classe do corpo hídrico.

A cor indica a presença de metais, húmus, plâncton dentre outras substâncias dissolvidas na água. A turbidez é um possível indicador da presença de argila, silte e substâncias orgânicas e inorgânicas finamente divididas (SÃO PAULO, 2015). Outro parâmetro que está relacionado com as substâncias dissolvidas na fração líquida é a condutividade elétrica. A água de lavagem de veículos possui condutividade de $4167 \mu\text{S cm}^{-1}$ o que indica a presença de cátions e ânions dissociados, o que pode ser comprovado pelos valores de íons como cloretos e sulfatos mostrados acima. A alta condutividade permite ao líquido transmitir corrente elétrica (COSTA; ROCHA, 2015).

O excesso de nitrogênio e fósforo nos corpos hídricos pode estimular o crescimento de algas e plantas resultando na eutrofização, o que pode causar a diminuição de oxigênio dissolvido e resultar na mortandade de peixes (KLEIN;

AGNE, 2013). Para águas doces Classe 1 em ambiente lântico, ou seja, que possui baixo movimento, o limite estabelecido é de 0,020 mg L⁻¹ de fósforo total e 1,27 mg L⁻¹ de nitrogênio total (BRASIL, 2005). A água de lavagem de veículos apresentou valores superiores a estes limites, podendo assim ser um precursor da eutrofização caso seja lançado em um corpo hídrico.

Analisando ainda a Tabela 3, foi possível verificar que as concentrações dos parâmetros físico-químicos do mês de setembro obtiveram valores menores que as demais, este fenômeno pode ser explicado pelo volume de precipitação hídrica no período de coleta, uma vez que as canaletas que levam a água residuária até o sistema de tratamento convencional é localizado no ambiente externo, sendo susceptível a entrada de água pluvial, proporcionando sua diluição.

Segundo o Instituto das Águas do Paraná a altura pluviométrica durante o mês de junho na região de Ponta Grossa foi de 121 mm sendo distribuídos em 12 dias de chuva, porém no período ao qual foi realizada a coleta, entre os dias 11 e 12 de junho não houve registros de precipitação. Já entre os meses de julho e agosto a região apresentou um longo período de estiagem, onde houve registros de chuva apenas em três dias durante os dois meses. Porém no mês de setembro, entre os dias 03 e 04 houve a precipitação de 18,2 mm de chuva (PARANÁ, 2018), o que pode ter resultado na diluição da água residuária.

Existe ainda a possibilidade da ocorrência de chuva ácida na região. Após um período de estiagem os gases poluentes se concentram na atmosfera, a precipitação hídrica após esse período pode dar origem a chuva ácida. Estudos demonstram que o pH da água das chuvas indicam que a precipitação ácida está relacionada à presença de áreas urbanas e de parques industriais (CUNHA et al., 2009). Foi observado que a água residuária da lavagem de carros da coleta do mês de setembro apresentou valor de pH inferior aos demais. Como citado anteriormente no dia da coleta houve precipitação hídrica após um longo período de estiagem, tal fenômeno pode ter relação direta com o valor de pH da água residuária.

Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação

Segundo Vaz et al. (2010) o pH é um fator importante no processo de coagulação e floculação uma vez que cada coagulante possui uma faixa ótima de operação. Como foi visto nas análises de caracterização dos lotes da água

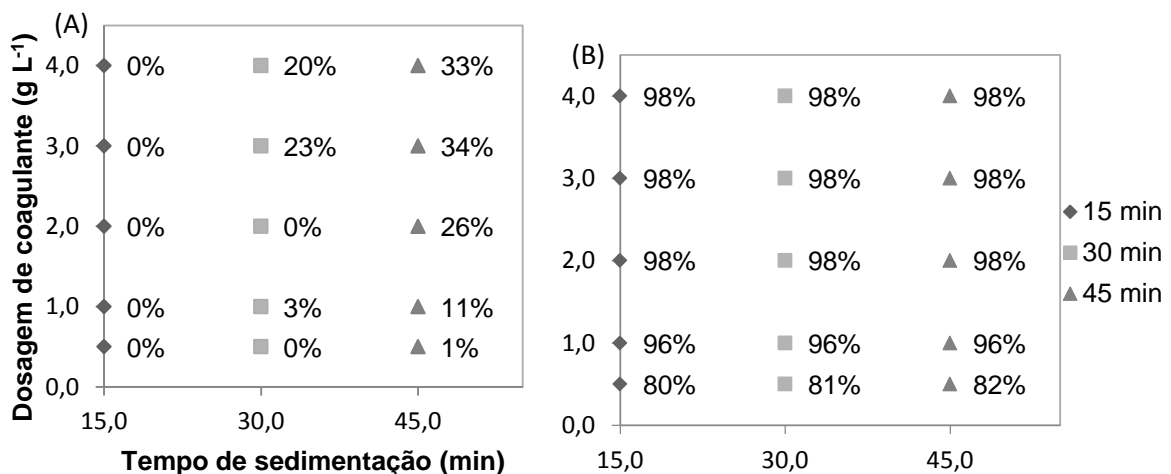
residuíria de lavagem de veículos, pode-se perceber que há alterações de pH, portanto neste trabalho foi avaliado o efeito dos coagulantes em pH 8,5 e no pH natural, ou seja, aproximadamente 12,0, para verificar o comportamento dos coagulantes em diferentes pH.

Primeiramente foram realizados teste em jarros utilizando as concentrações de SF 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ a fim de verificar remoção da turbidez em diferentes dosagens do coagulante. Os resultados estão ilustrados na Figura 5. Foram estudadas concentrações inferiores a 0,5 g L⁻¹, porém não foram observados índices de remoção de turbidez.

Vaz et al. (2010) utilizaram cloreto férrico como coagulante para avaliar a remoção de turbidez e cor de águas residuárias da indústria de galvanoplastia, utilizou dosagens de 10 à 60 mg L⁻¹ em pH 6,5. Observaram que usando 40 mg L⁻¹ 31,6% da cor e 95,3% da turbidez foram removidos em 50 min de sedimentação.

Muitos estudos demonstram a utilização de dosagens menores de coagulante em relação às estudadas nesse trabalho, porém avaliando em termos de cor e turbidez da água residuária, a água proveniente da lavagem de veículos apresenta valores mais elevados frente aos demais efluentes, o que pode justificar a necessidade de maiores dosagens de coagulante.

Figura 6: Diagrama para remoção de turbidez em pH (A) 8,5 e (B) 12,0 em diferentes dosagens de SF



Analisando a Figura 6A foi possível notar que o pH 8,5 não é ideal para a remoção de turbidez da água residuária proveniente da lavagem de veículos, apresentando valores de 34% de remoção utilizando 3,0 g L⁻¹ em 45 min de

sedimentação. Porém em pH aproximadamente 12,0 (Figura 6B) pode-se perceber que as concentrações 2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ apresentaram 98% de remoção de turbidez.

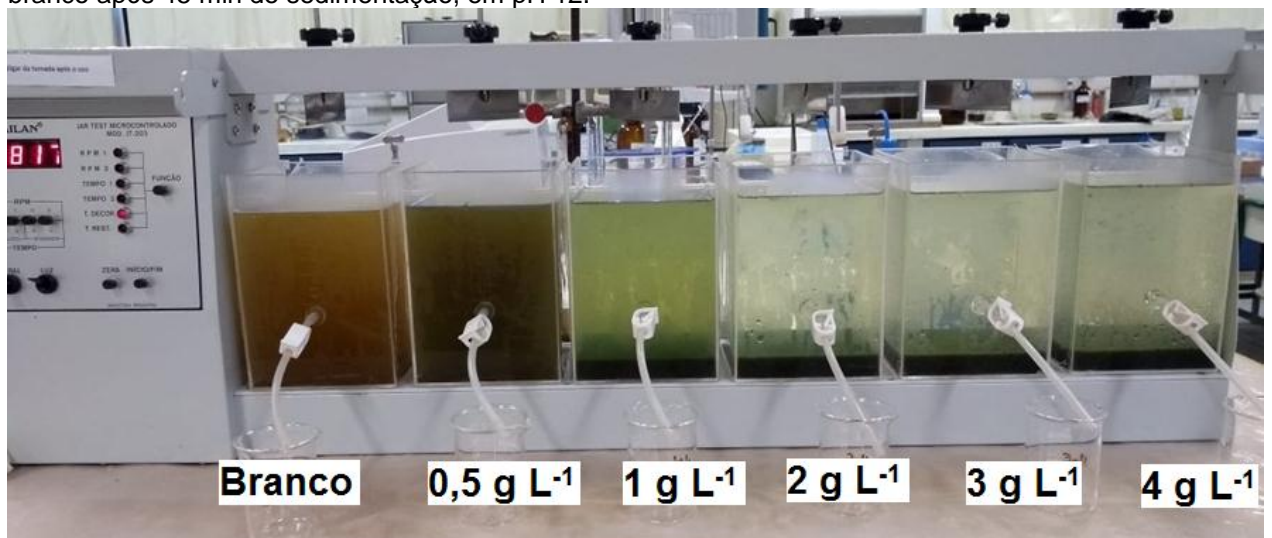
Matos et al. (2007) utilizaram sulfato de ferroso clorado em água de recirculação utilizada no processamento de frutos cafeeiros, em seu estudo observou que na concentração de 3,0 g L⁻¹ houve a remoção de turbidez de 95,05%. Matos et al. (2007) citam Vianna (2002) que explica que sais de ferro, quando utilizados como coagulantes, possibilitam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro de baixa solubilidade.

Um estudo realizado por Zhao et al., (2011), utilizando água sintética por adição de ácido húmico e argila, mostrou que o sais a base de ferro apresentaram maior remoção de DQO em comparação aos sais de alumínio.

As partículas de material poluente podem ser desestabilizadas por adsorção de polímeros ou íons carregados opostamente. A maioria das partículas dissolvidas na água são carregadas negativamente (argilas, ácidos húmicos, bactérias) em pH neutro, sais de metais hidrolisados carregados positivamente, como o SF, podem ser usados para desestabilizar tais partículas a partir da neutralização da carga em sua superfície. Os sais de ferro no processo de coagulação, formam hidróxidos mais densos e a estrutura é compacta e inerte com relação aos sais de alumínio, portanto, podem decantar mais rapidamente (HOWE et al., 2016).

Na Figura 7 está representado o ensaio em jarros feito a partir de SF em pH 12 nas concentrações 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ após 45 min de sedimentação.

Figura 7: Ensaio em jarros nas concentrações 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ de SF em comparação com o branco após 45 min de sedimentação, em pH 12.

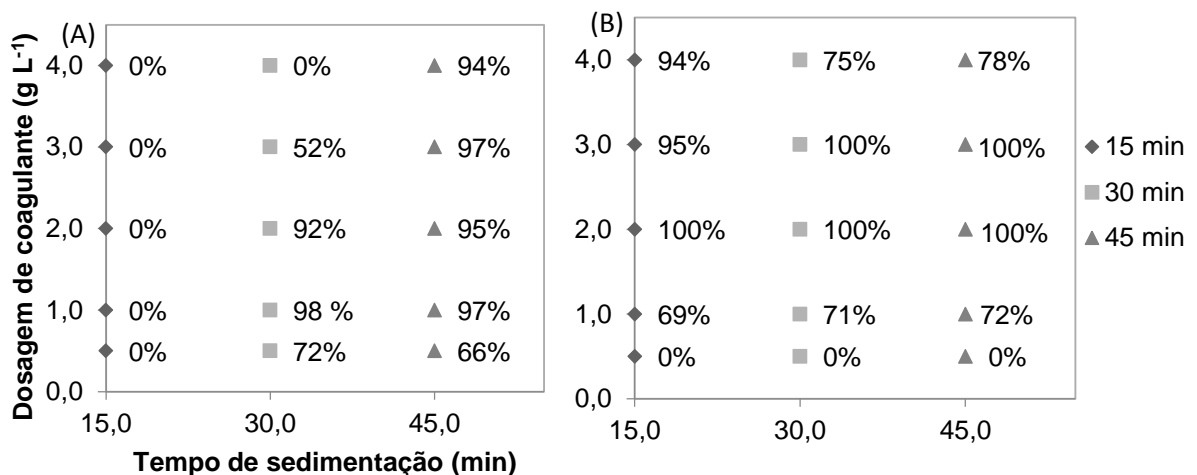


Fonte: A autora (2018)

Os resultados das concentrações de 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ de PACl para a remoção da turbidez na água residuária de lavagem de veículos estão representados na Figura 8.

Analisando a Figura 8A foi possível perceber que em pH 8,5 o PACl removeu após 30 min de sedimentação 52,1% a turbidez com 3,0 g L⁻¹. Já em pH aproximadamente 12,0, em 15 min apresentou 69,4% de remoção com 1 g L⁻¹ de PACl e na concentração de 2 g L⁻¹ de PACl apresentou percentual de remoção da turbidez de até 100% em 45 min de decantação. Durante a coagulação, as partículas suspensas formam aglomerados de partículas maiores e em muitos casos, as substâncias orgânicas dissolvidas podem ser adsorvidas na superfície dos sólidos suspensos sendo assim removidas (BHATTI et al., 2011).

Figura 8: Diagrama para remoção de turbidez em pH (A) 8,5 e (B) 12,0 em diferentes dosagens de PACl

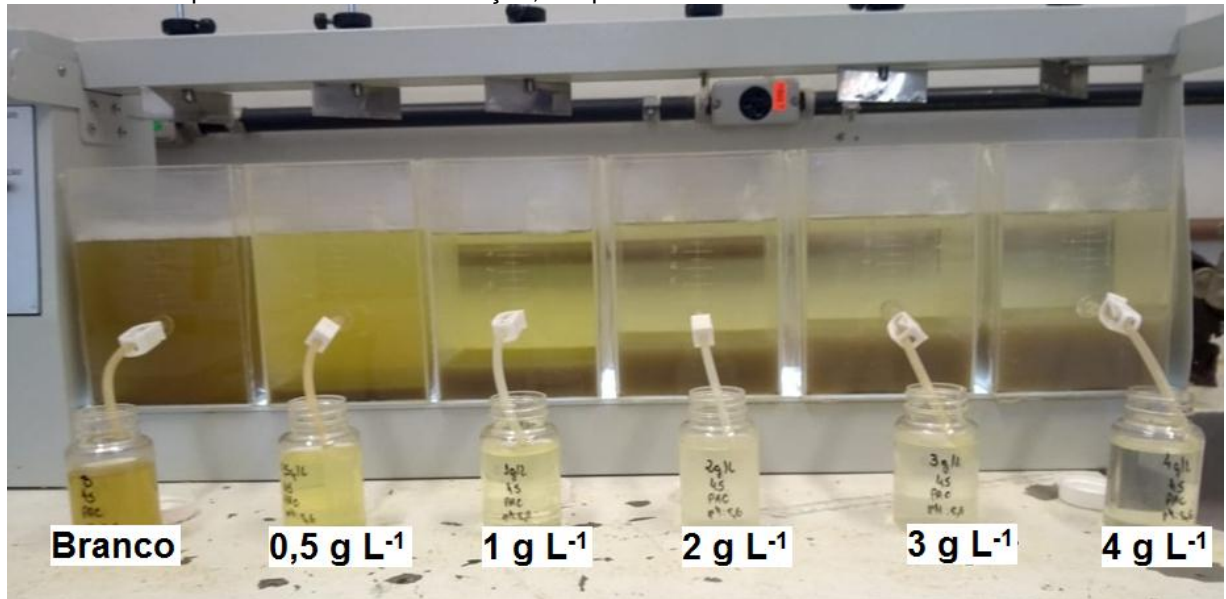


Boluarte et al. (2016) estudaram a reutilização da água residuária da lavagem de veículos por coagulação química utilizando 5% de PACl e observou que a turbidez reduziu de 1000 NTU para 4,46 NTU e a DQO passou de 433 mg L⁻¹ para 150 mg L⁻¹.

Cui et al. (2016) afirmaram que os compostos utilizados para a coagulação que possuem alumínio em sua composição são mais eficientes na remoção de fósforo. E cita que dentre eles o PACl se destaca na remoção de DQO.

Na Figura 9 está representado o ensaio em jarros feito a partir de PACl em pH 12 nas concentrações 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ após 45 min de sedimentação.

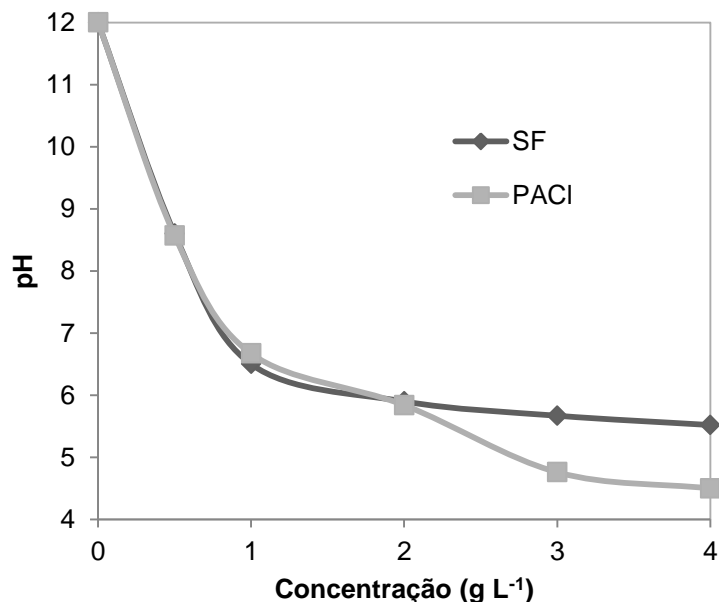
Figura 9: Ensaio em jarros nas concentrações 0,5-1,0-2,0-3,0 e 4,0 g L⁻¹ de PACI em comparação com o branco após 45 min de sedimentação, em pH 12.



Fonte: A autora (2018)

Após a sedimentação foi avaliado a redução do pH nos ensaios realizados em pH natural da água residuária (pH inicial aproximadamente 12,0), os valores estão representados na Figura 10:

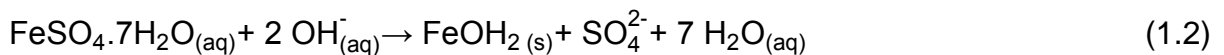
Figura 10: Monitoramento do pH em diferentes dosagens de SF e PACI



Pode-se observar que ao aumentar a dosagem do coagulante, o pH da água residuária tendeu a diminuir, isso porque as hidroxilas livres, que proporcionam o

caráter básico, reagem com o cátion metálico do coagulante formando compostos insolúveis, seguindo a Equação 1.2 e 1.3, consequentemente reduzindo o caráter básico da solução (CUI et.al., 2016).

O SF e o PACI ao reagir com o meio alcalino, promove a formação de hidróxidos que possuem baixa solubilidade, cerca de $0,000443 \text{ g L}^{-1}$ para o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $0,000104 \text{ g L}^{-1}$ para o $\text{Al}(\text{OH})_3$ (VOGEL, 1981). Devido a baixa solubilidade são facilmente precipitado em pH 12.



Foi possível observar que o PACI possui o mesmo comportamento que o SF, pois na medida em que se aumenta a dosagem do coagulante há uma redução significativa do pH.

O PACI é um coagulante inorgânico catiônico pré-polimerizado de alto peso molecular, tem como característica química agregar em sua molécula original cadeias poliméricas hidroxiladas, fundamentais nos processos de coagulação e floculação em tratamento de água (PUREWATER, 2018).

A alcalinidade da água é importante no processo de coagulação, pois os íons metálicos do coagulante comportam-se como ácidos fortes. Se a alcalinidade é muito baixa a adição de uma dose elevada de coagulante é necessária podendo conduzir a um pH mais baixo (HOWE et al., 2016). Portanto para essa água residuária em especial pode-se realizar o tratamento em pH aproximadamente 12 (natural), pois após o processo de coagulação o pH é neutralizado e se enquadra nas especificações para segundo a Resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011).

Por fim pode-se verificar que a concentração de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ foi a que apresentou maior percentual de remoção de turbidez, além de apresentar pH neutro (6,8) após o processo de coagulação, tanto para o SF quanto para o PACI. Portanto foi realizado um teste em jarros onde os parâmetros avaliados foram turbidez, cor, sólidos totais (ST) e surfactante. Os resultados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Comparação entre parâmetros físico-químicos da água residuária bruta (ARB) com a média das triplicatas utilizando 2,0 g L⁻¹ de SF e PACI e seus respectivos desvio padrão e percentuais de remoção.

Parâmetro	ARB	Tempos de sedimentação para SF								
		15 min	Desvio Padrão	Eficiência (%)	30 min	Desvio Padrão	Eficiência (%)	45 min	Desvio Padrão	Eficiência (%)
Turbidez (NTU)	1000	16aB	3,0	99	8,0aBA	1,1	99	6,1aA	6,6	99
Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	1058	208b	60,0	80	115b	0,0	89	130b	4,9	88
DQO (mg L ⁻¹)	1402	120a	14,2	91	106a	0,0	92	113a	4,7	92
Sólidos totais (g L ⁻¹)	2,75	1,6a	0,03	40	1,6b	0,03	43	1,6b	0,03	41
Surfactante (mg L ⁻¹)	139,5	2,6a	0,1	98	2,5a	0,0	98	4,0a	0,8	97

Parâmetro	ARB	Tempos de sedimentação para PACI								
		15 min	Desvio Padrão	Eficiência (%)	30 min	Desvio Padrão	Eficiência (%)	45 min	Desvio Padrão	Eficiência (%)
Turbidez (NTU)	740	30a	14,9	96	33b	6,8	95	29b	3,0	96
Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	703	21a	6,2	97	23a	1,5	97	26a	2,6	96
DQO (mg L ⁻¹)	899	145a	65,5	84	144a	65,5	84	111a	11,8	88
Sólidos totais (g L ⁻¹)	1,35	1,47b	0,08	0	1,41a	0,03	0	1,38a	0,03	0
Surfactante (mg L ⁻¹)	143	5,0b	0,2	99	5,1	0,5	99	5,5a	0,2	99

Nota: Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna e médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha não diferem significativamente no teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Analisando a Tabela 4, o processo de coagulação utilizando 2,0 g L⁻¹ de SF apresentou índice de remoção acima de 80% para turbidez, cor, DQO e surfactante após 15 min de sedimentação, em comparação com a água residuária bruta (ARB). Sendo que em 45 min houve remoção de 92% da DQO, 99% de turbidez e 97 % de surfactante.

Segundo Vaz et al. (2010) o processo de coagulação e floculação tem por finalidade a remoção de substâncias coloidais, ou seja, material sólido em suspensão que causam a turbidez e/ou dissolvido que promovem a cor. Porém houve uma baixa remoção de sólidos totais em comparação aos outros parâmetros, tal situação pode estar relacionada com o tempo de sedimentação. Para a avaliação dos parâmetros foi utilizado tempo máximo de 45 min para sedimentação, o que foi insuficiente para a remoção dos sólidos totais.

De acordo com a Tabela 4 pode-se observar que os parâmetros de turbidez, cor, DQO e surfactantes obtiveram um percentual de remoção acima de 84% com a utilização de PACl. Pode-se observar que nos testes em jarros não houve diferença significativa aos valores de remoção dos parâmetros físico-químicos ao decorrer do tempo de sedimentação, sendo assim, 15 min o suficiente para se remover a matéria orgânica, cor, turbidez e surfactantes presentes na água residuária.

Vaz et al. (2010) utilizou sulfato de alumínio como coagulante em água residuária de galvanoplastia. Obteve percentuais de remoção de cor de 98,13% e turbidez de 98,78% utilizando 40 mg L⁻¹ em um tempo de sedimentação de 20 min.

Já Deng et al. (2011) estudaram a remoção do surfactante perfluorooctanoato em águas superficiais, utilizaram 10 mg L⁻¹ de PACl para a coagulação e observaram que a turbidez apresentou valores inferiores a 1 NTU e a concentração de perfluorooctanoato foi de 21,2 mg L⁻¹ para 5,8 mg L⁻¹.

Ao utilizar coagulante a base de alumínio, a remoção de substâncias húmicas se dá por precipitação e formação de espécies insolúveis resultantes da interação entre os compostos hidrolisáveis do alumínio e as substâncias húmicas (MATOS et al., 2007).

Analisando ainda os dados da Tabela 4, pode-se perceber que ambos os coagulantes apresentaram efetividade na remoção das características físico-químicas da água residuária. Porém foi possível perceber que a remoção de sólidos totais foi baixa. Como mencionado anteriormente, os flocos formados a partir de

coagulantes a base de alumínio apresentam densidade mais baixa do que os flocos formados a partir de ferro, necessitando assim de um tempo maior para a sedimentação total (ZHAO et al., 2011).

Ao fazer a análise estatística para comparação dos resultados médios dos parâmetros analisados a partir do teste de Tukey, com intervalo de confiança de 5%, foi possível verificar que em todos os parâmetros, exceto a turbidez usando SF como coagulante, os valores ao decorrer do tempo não apresentam diferença estatística. Ao verificar os resultados de turbidez a partir do SF nos tempos de 15 min e 30 min foi possível observar que não há diferença estatística entre eles, porém o resultado apresentado em 15 min difere de 45 min. Isso demonstra que ao decorrer do tempo o SF reduz significativamente a turbidez da água residuária estudada.

Fazendo a comparação dos resultados médios entre os coagulantes SF e PACI, foi possível perceber que em 15 min os valores de turbidez não diferiram estatisticamente entre eles, porém em 30 e 45 min o SF apresentou menores valores de turbidez em NTU com relação ao PACI, apresentando diferença estatística entre eles. Para a cor em 15, 30 e 45 min o PACI apresentou valores em mg Pt-Co L^{-1} menores com relação ao SF, sendo assim o PACI difere do SF estatisticamente.

Porém, em todos os tempos apresentados acima o teste de Tukey demonstrou que os coagulantes não diferem na remoção de DQO. Em 15 min a concentração de sólidos totais após o tratamento com SF e PACI não diferiu, porém em 30 e 45 min, o PACI apresentou valores de concentração de sólidos totais menores. Para o surfactante em 15 min o SF diferiu estatisticamente do PACI, porém em 30 e 45 min não apresentaram diferença estatística.

Por fim, ao se comparar os coagulantes SF e PACI foi possível observar que ambos apresentam eficiência na remoção de características físico-químicas como turbidez, cor, DQO e surfactante, porém para a remoção de sólidos totais, o PACI não apresentou valores significativos de remoção, e o SF removeu 41% deste parâmetro.

Ao analisar os valores de pH em diferentes meses de coleta, foi possível perceber a água residuária pode sofrer alterações de acordo com número de veículos lavados, condições climáticas e tipos de detergentes utilizados na lavagem. O coagulante que apresentou uma faixa mais ampla de pH onde demonstrou

eficiência na remoção de parâmetros físico-químicos foi o PACI, podendo assim ser uma ótima alternativa no tratamento desta água residuária.

4. CONCLUSÃO

Pelo estudo de caracterização da água residuária proveniente da lavagem de veículos, coletada na região de Ponta Grossa (PR), foi possível observar que algumas características estão acima das condições ideais para lançamento nas redes de água pluvial ou de tratamento de esgoto. Sendo assim, necessário um tratamento prévio mais específico.

Verificou-se que para o tratamento químico com a utilização de coagulantes a base de alumínio e ferro apresentados no trabalho, exigiu dosagens mais elevadas em comparação aos estudos anteriores, isso pode ser explicado pelos valores de turbidez, cor e concentração de DQO.

Dentre os coagulantes utilizados, PACI e SF, foi possível verificar que ambos atuam de forma eficiente na remoção de turbidez, cor, DQO e surfactante, porém não apresentaram resultados significativos na remoção de sólidos totais, sendo necessário um tempo maior para a sedimentação dos flocos formados. A DQO reduziu 92% com a utilização de SF e 88% com PACI, com relação aos surfactantes, SF reduziu 97% e PACI 99%.

A dosagem de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de PACI e SF foi efetiva para a neutralização do pH, sendo que utilizando SF o pH reduziu de aproximadamente 12 para 6,8 e utilizando PACI reduziu para 6,1. Que enquadram nos padrões de lançamento estabelecidos pela Resolução Conama nº 430.

Por fim, verificou-se que ambos os coagulantes utilizados no estudo de coagulação, floculação e sedimentação são eficientes na remoção dos parâmetros físico-químicos da água residuária de lavagem de veículos, sendo uma ótima opção para o seu tratamento. Porém, observou-se que o PACI é um ótima alternativa pois demonstrou eficiência na remoção de parâmetros físico-químicos em ampla faixa de pH. Porém, ainda é necessário um estudo para avaliar outros tipos de coagulantes a fim de diminuir a quantidade de produto usado e tempo de sedimentação para remoção efetiva de sólidos totais

CAPÍTULO 2

Tratamento da água de lavagem de automóveis por coagulação, floculação e sedimentação em coluna vertical seguida por processo Fenton

RESUMO

Devido a grande quantidade de veículos circulantes, pode-se dizer que houve um aumento na poluição hídrica recorrente ao processo de lavagem desses veículos. A água residuária dessa operação possui alta concentração de matéria orgânica, surfactantes, óleos, graxas, solventes, metais pesados, sólidos suspensos entre outras substâncias. O processo convencional de tratamento, composto por um sistema de separação água e óleo e caixas de sedimentação não remove por completo algumas substâncias, que quando lançadas nos corpos hídricos acabam interferindo nos processos naturais de autodepuração. Desse modo, com o objetivo alcançar um tratamento adequado foi realizado o processo de coagulação, floculação e sedimentação em coluna vertical, já em escala laboratorial, utilizando 2 g L^{-1} de cloreto de polialumínio (PACl) seguido do processo Fenton. A partir das análises físico-químicas realizadas foi possível observar que nas condições de 0,5 m de altura da coluna e em 45 min de sedimentação removeu-se 97% de turbidez, 99% de cor e 87% de demanda química de oxigênio (DQO). Em seguida, foi realizada a reação Fenton utilizando 85 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 715 mg L^{-1} de H_2O_2 , que apresentou remoção de 25% e 92% de DQO e surfactante respectivamente. Sendo assim, pode-se concluir que o processo de sedimentação em coluna vertical é uma alternativa para o tratamento da água resultante da lavagem de veículos e que o processo Fenton diminui o surfactante presente na água residuária.

Palavras-chave: Água residuária; veículos; surfactante; matéria orgânica e processo oxidativo avançado

ABSTRACT

Due to the large number of circulating vehicles, it can be said that there was an increase in the water pollution recurrent to the washing process of these vehicles. The wastewater of this operation has high concentration of organic matter, surfactants, oils, greases, solvents, heavy metals, suspended solids among other substances. The conventional treatment process, consisting of a system of separation of water and oil and sedimentation boxes does not completely remove some substances, which when thrown into the water bodies interfere in the natural processes of autodepuration. Thus, in order to achieve a suitable treatment, the coagulation, flocculation and sedimentation in a vertical column, already in a laboratory scale, using 2 g L^{-1} of polyaluminium chloride (PACl) followed by the Fenton process was performed. From the physico-chemical analyzes carried out, it was possible to observe that under conditions of 0.5 m of column height and 45 min of sedimentation, 97% of turbidity, 99% of color and 87% of chemical oxygen demand were removed (COD). Then, the Fenton reaction was performed using 85 mg L^{-1} of Fe^{2+} and 715 mg L^{-1} of H_2O_2 , which showed 25% and 92% removal of COD and surfactant respectively. Thus, it can be concluded that the vertical column sedimentation process is an alternative for the treatment of water resulting from vehicle washing and that the Fenton process decreases the surfactant present in the wastewater.

Keywords: Wastewater; vehicles; surfactant; organic matter and advanced oxidative process

1. INTRODUÇÃO

A água residuária proveniente da lavagem de veículos pode conter em sua composição alta concentração de matéria orgânica, surfactantes, óleos, graxas, solventes, metais pesados, sólidos suspensos entre outras substâncias. Tais características estão associadas aos poluentes impregnados na superfície dos veículos e produtos químicos utilizados nas lavagens. Tais poluentes podem ser letais para humanos e organismos aquáticos (ZANETI; ETCHEPARE; RUBIO, 2012).

Componentes como óleos, graxas e surfactantes acabam interferindo na estética do corpo hídrico além de aumentar a turbidez. Dentre os principais problemas relacionados ao surfactante está a formação de espuma, o que interfere na penetração de luz e nas trocas gasosas, o que prejudica o processo autodepuração e diminui a concentração oxigênio dissolvido. Nos peixes, causam destruição das guelras e por sua ação tensoativa, removem os óleos naturais das brânquias interrompendo a transferência de oxigênio, causando a morte do animal (EL-ASHTOUKHY; AMIN; FOUAD, 2015; ROSA et al., 2011; KIRAN et al., 2015).

Após o tratamento convencional, a água residuária pode ainda conter matéria orgânica e surfactantes sendo necessário um procedimento mais específico para o seu tratamento. Para a remoção desses poluentes é necessário o emprego de outros métodos que podem ser econômicos e eficazes (BHATTI et al., 2011).

Rubio e Zaneti (2009) estudaram a recuperação da água de lavagem de ônibus a partir de flotação e floculação em coluna utilizando tanino de 300 a 700 mg L⁻¹ como coagulante. Perceberam que houve uma redução de até 91% da turbidez, 73% da cor e 31% de surfactante. Observaram também que a diminuição da altura da coluna de 3,6 m para 1,8 m apresentou melhores resultados para o tratamento.

A separação das partículas suspensas presente na água por ação da força gravitacional é chamada de sedimentação, é uma das operações mais utilizadas na indústria para o tratamento de efluente. Nela as fases sólida e líquida são separadas devido a diferença de peso. A aplicação deste tipo de separação possui baixo custo e quando associados a processos de coagulação e floculação podem apresentar elevada eficiência na remoção de poluentes (METCALF & EDDY, 1991; KUNZ, STEINMETZ e BORTOLI, 2010). A utilização de produtos químicos como coagulante causam a desestabilização e adsorção da matéria orgânica particulada a partir da

formação de aglomerados em estágio de floculação que acabam removendo material suspenso, coloidal e dissolvido (HOWE et al., 2016).

Outro procedimento que tem chamando a atenção dos pesquisados para a remoção de poluentes são os processos oxidativos avançados (POA). Trata-se da geração *in situ* de espécies de oxigênio altamente reativas, como radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) que controlam o mecanismo de degradação, transformando os poluentes orgânicos em água, gás carbônico e sais inorgânicos (MIKLOS et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2001).

Dentre os POA na reação Fenton os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos em meio ácido, representado na equação (2.1) (JULIO et al., 2006; MIKLOS et al., 2018).



A eficiência do processo Fenton na degradação dos poluentes orgânicos depende das condições de operação, tais como o pH, concentração reagente de H_2O_2 e Fe^{2+} e concentração inicial dos poluentes orgânicos (ZHANG et al., 2019).

Embora o processo Fenton seja descrito principalmente pela decomposição catalítica do H_2O_2 a partir do Fe^{2+} para a produção de radical hidroxila, tal processo é muito mais complexo e envolve muitas outras etapas reacionais de iniciação, propagação e término (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

Para o tratamento de águas residuárias também é possível a aplicação de processos físico-químicos como coagulação e floculação aliada à oxidação de Fenton. A coagulação e floculação são facilmente aplicadas e necessitam de baixo custo pra implantação, sendo assim normalmente utilizada no pré-tratamento. A combinação destes processos pode ser uma alternativa para melhorar a biodegradabilidade da água residuária e diminuir sua toxicidade (GUERREIRO et al., 2016).

Dentro deste contexto, é necessário o estudo de técnicas mais eficientes para o tratamento da água residuária gerada a partir da lavagem de veículos automotores. Assim, propor alternativas para a implantação de um sistema de tratamento antes do ponto de descarga que possa atender aos padrões de

lançamento de efluentes e diminuir o impacto sobre águas de escoamento superficial.

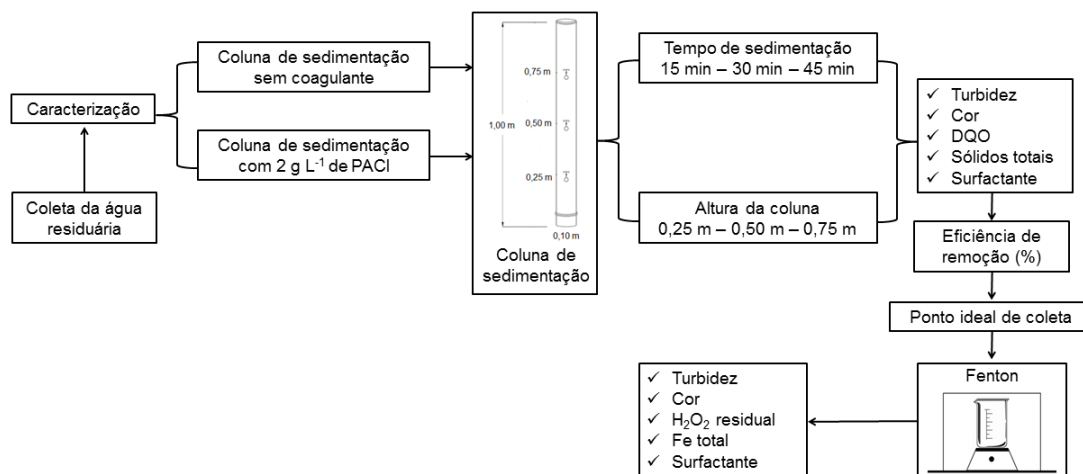
Tony e Bedri (2014) utilizaram o processo foto-Fenton para o tratamento de água residuária da lavagem de veículos, em seu estudo foi possível observar a redução de 92% da DQO. Magnago, Berselli e Medeiros (2018) utilizando a reação Fenton com o mesmo tipo de água residuária obteve redução de 76% de turbidez, 75% de cor, 97% de surfactante e 84% de DQO.

Logo, este trabalho teve como objetivo o tratamento da água residuária oriunda da lavagem de veículos por processo de coagulação, floculação e sedimentação em coluna com posterior aplicação do POA de Fenton, visando o aperfeiçoamento da qualidade da água residuária a ser descartada nas galerias de água pluvial.

2. METODOLOGIA

Após a coleta da água residuária proveniente da lavagem de veículos foi realizada a caracterização e em seguida ensaios de sedimentação em coluna vertical. Primeiramente foi verificado o comportamento da sedimentação natural, ou seja, sem a adição de coagulante. Em seguida os ensaios foram repetidos com a adição de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de Cloreto de polialumínio (PACl), essa concentração foi estabelecida a partir de estudos prévios.

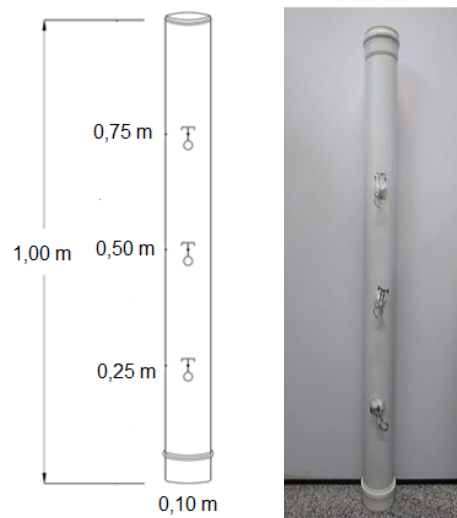
Figura 11: Fluxograma das principais etapas experimentais do trabalho



Fonte: A autora (2019)

A coluna de sedimentação está representada na Figura 12 onde as amostras foram coletadas a partir de saídas posicionadas em 0,25 – 0,50 e 0,75 m de altura em tempos de sedimentação de 15 – 30 e 45 min. Análises de turbidez, cor aparente, DQO, sólidos totais e surfactante foram realizadas e a partir da eficiência de remoção desses parâmetros foi estabelecido a altura e o tempo ideal para a coleta do material.

Figura 12: Coluna de sedimentação



Fonte: (A autora, 2018)

Por fim, para a amostra que foi coletada nas condições ideais de tempo e altura, foi aplicada a reação de Fenton e avaliado turbidez, cor aparente, peróxido de hidrogênio residual, ferro total e surfactante. Tais etapas estão ilustradas na Figura 11.

Caracterização

Primeiramente foi realizada a caracterização da água residuária proveniente da lavagem de veículos a partir dos métodos propostos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017) tais como:

Análises de pH (4500-H⁺), condutividade elétrica (2510), turbidez (2130) e cor foram realizadas em equipamentos tais como pHmetro, condutímetro, turbidímetro e colorímetro respectivamente.

Análises de DQO (5220-A) foram realizadas utilizando o método de digestão com dicromato de potássio em meio ácido. Os ST (2540 B) foram obtidos a partir do resíduo da evaporação da amostra. Fe Total (3500-Fe B) a partir da reação com orto-fentrolina com posterior análise em espectrofotômetro.

Análise de concentração de surfactante foi avaliada utilizando um multiparâmetro da marca SECOMAN com limite de detecção mínimo de 0,5 mg L⁻¹ de acordo com Bouri et al. (2015). Tal análise foi realizada na UTFPR campus de Ponta Grossa.

O monitoramento do peróxido de hidrogênio foi realizado a partir do método espectrofotométrico baseado na reação com metavanadato de amônio, representada na Equação 2.2, o que leva a formação de um cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm (OLIVEIRA et al.,2001).



Ensaio de sedimentação em coluna vertical

Para a avaliação da sedimentação dos sólidos e flocos presentes na água residuária oriunda da lavagem de veículos, foi executado um ensaio de sedimentação em batelada. Este ensaio foi conduzido a temperatura ambiente de 25°C (± 3°C) em uma coluna vertical de Cloreto de polivinil (PVC), com 0,1m de diâmetro, 1,0 m de altura, capacidade total de 8 L e com 3 saídas para coleta de material com intervalo de 0,25 m, com volume de 2 L a cada saída.

Primeiramente foi estudada a sedimentação natural da água residuária, ou seja, sem adição do coagulante. Em seguida, foram feitos ensaios adicionando 2,0 g L⁻¹ de PACl. Em todos os ensaios foi mantido o pH natural do efluente, ou seja, 12,0.

Após a homogeneização, o líquido foi transferido para a coluna e mantido em repouso. Alíquotas de 200 mL foram coletadas em cada ponto da coluna nos tempos de 15 - 30 e 45 min e analisados parâmetros de turbidez, cor, DQO e sólidos totais. Tais amostras não foram repostas no sistema.

A eficiência de remoção dos parâmetros foi calculada através da Equação 2.3 representada a seguir:

$$E (\%) = \frac{x_i - x}{x_i} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Onde E (%) é a eficiência de remoção, x_i é a concentração inicial e x é a concentração do sobrenadante após o tratamento.

Sólidos sedimentáveis (SS) foram analisados a partir do método do cone Imhoff, em uma amostra de 1 L de água residuária bruta e com 2,0 g L⁻¹ de PACl. Onde foi feita a leitura em 15 – 30 – 45 – 60 – 90 – 120 e 180 min.

Foi calculada a velocidade de sedimentação (V_s) e número de Reynolds a partir das equações 2.4 e 2.5 representadas a seguir:

$$V_s = \frac{(\rho_p - \rho_w) \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu} \quad (2.4)$$

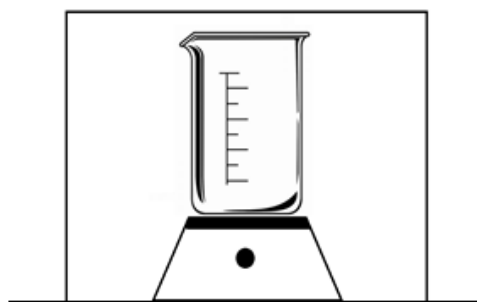
$$R_e = \frac{\rho_w \cdot v_s \cdot d_p}{\mu} \quad (2.5)$$

Onde v_s é a velocidade de sedimentação (m s⁻¹), ρ_p densidade da partícula (kg m⁻³), a qual foi considerada 2600 kg m⁻³ (MIYAZAWA; BARBOSA, 2011), ρ_w densidade da água (kg m⁻³), que foi de 997 kg m⁻³ (HOWE et al., 2016), d_p diâmetro da partícula (m), considerando a partícula de argila e silte de 2x10⁻⁶ m (MIYAZAWA; BARBOSA, 2011), μ viscosidade dinâmica (kg (m s)⁻¹) de 0,890x10⁻³ kg (m s)⁻¹ (HOWE et al., 2016) e R_e número de Reynolds.

Reação Fenton

Os estudos para a reação de Fenton foram realizados em um reator de bancada com capacidade de 500 mL equipado por agitação magnética e na ausência de luz, o qual está representado na Figura 13.

Figura 13: Reator Fenton



Fonte: (A autora, 2018)

O pH foi ajustado em 3,5 com a utilização de ácido sulfúrico concentrado. Em 400 mL da água residuária foi adicionado 85 mg L^{-1} de Fe^{2+} a partir do $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 715 mg L^{-1} de H_2O_2 (TONY; BEDRI, 2014). Após a adição do oxidante o meio reacional foi isolado da incidência de luz.

Alíquotas foram retiradas após 10 min e analisado parâmetros de DQO, turbidez, cor aparente e surfactante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

Primeiramente, foram verificadas as características físico-químicas da água residuária oriunda da lavagem de veículos, os resultados estão representados na Tabela 5.

Analisando a Tabela 5 foi possível perceber que a água residuária bruta apresentou caráter alcalino com pH em média de 12. Tal característica é resultado dos produtos utilizados na lavagem dos veículos. Durante o processo de lavagem ocorre a utilização mais abundante de detergente de caráter alcalino, pois este é responsável pela remoção de sujeiras mais pesadas de difícil remoção.

Outra característica que está associada ao efluente gerado a partir da lavagem de veículos é a alta concentração os surfactantes, o qual apresentou concentração de em média 159 mg L^{-1} . O surfactante é um dos componentes de formação do detergente, podem ser de origem sintética ou natural e sua biodegradabilidade depende de sua origem. Surfactantes produzidos a partir de derivados do petróleo, benzeno e parafina linear não são biodegradáveis como o Alquilbenzeno linear, os biodegradáveis são produzidos a partir da neutralização do ácido sulfônico com álcali forte como o Sulfonato de alquilbenzeno linear (sigla em inglês: LAS - *Linear alkylbenzene sulfonate*) (CHANTAL DE COOMAN, 2018).

Tabela 5: Resultado das análises físico-químicas de caracterização da água residuária em meses de coleta diferentes.

Parâmetro	Unidade	Mês de coleta								Média Total
		JUN/18		JUL/18		AGO/18		SET/18		
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	
pH	-	11,2	-	12,4	-	12,7	-	9,8	-	12
Turbidez	NTU	934,0	-	1000,0	-	900,3	-	820,0	-	914
Cor	mg Pt-Co L ⁻¹	772,0	-	1066,0	-	794,0	-	506,0	-	784
DQO	mg L ⁻¹	1391,3	102,6	1131,6	53,9	1464,4	110,4	717,7	11,0	1176
DBO ₅	mg L ⁻¹	-	-	90,0	-	54,0	-	81,3	-	75
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	2030	0,13	2000	0,00	2550	0,13	1780	0,06	2000
Ferro total	mg L ⁻¹	0,06	0,01	0,03	-	0,09	-	0,07	-	0,06
Surfactante	mg L ⁻¹	219,3	-	145,0	35,8	143,0	12,8	127,0	22,9	159

O lançamento de surfactantes em corpos hídricos e nas redes coletoras de esgoto sanitário causam grandes transtornos, pois as estações de tratamento de efluente (ETE) não são equipadas para remover este composto. As espumas causadas pela aeração e pelo escoamento hidrodinâmico do rio ou do esgoto na ETE acabam comprometendo seu aspecto visual, sendo este um dos principais motivos que as ETE não recebem este tipo de água residuária. A Resolução CONAMA nº 357, dispõe sobre a classificação dos corpos de água de acordo com sua qualidade, e também estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, nela o limite máximo de LAS é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em Águas doces Classe 1 e 2 (BRASIL, 2005).

Devido aos poluentes impregnados na superfície dos carros e também aos produtos utilizados para remoção dessa sujeira a água residuária proveniente da lavagem de veículos possui alta concentração de DQO de em média 1176 mg L^{-1} e DBO_5 de em média 75 mg L^{-1} . De acordo com o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) nº 070 anexo 7, que estabelece padrões de lançamento de efluentes oriundos de atividades industriais, salienta que o efluente lançado em um corpo hídrico não deve ultrapassar DQO de 200 mg L^{-1} e DBO de 50 mg L^{-1} . Segundo Von Sperling (2014) a relação DQO/DBO varia de acordo com as características da água residuária. A água residuária da lavagem de veículos apresentou relação DQO/DBO de 15,68, o que indica que a porção biodegradável é menor que a porção não-biodegradável, ou seja, os microrganismos aeróbios e anaeróbios são incapazes de oxidar por completo a matéria orgânica presente, sendo necessário um procedimento químico para sua completa remoção.

Em águas residuais de origem industrial, que possuem a taxa DQO/DBO elevada, o processo de coagulação e floculação seguida por oxidação química pode ser uma alternativa para o tratamento. A remoção de material suspenso e coloidal acontece a partir da coagulação e floculação, porém não ocorre a degradação completa de compostos orgânicos. A combinação de um processo oxidativo avançado após o processo de coagulação e floculação proporciona a mineralização desses poluentes persistentes (GÜNEŞ et al., 2019).

A turbidez e a cor são parâmetros que estão inter-relacionados, ambos estão associados à presença de sólidos. De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 para águas doces Classe 1 o valor máximo de turbidez permitido é 40 NTU. Com

relação ao parâmetro cor para águas doces Classe 2 o valor máximo permitido é de 75 mgPt-Co L⁻¹ (BRASIL, 2005). A água residuária apresentou sólidos totais na ordem de 2 g L⁻¹, tal valor pode explicar valores médios tão elevados nos parâmetros de turbidez 913 NTU e cor aparente 784 mgPt-Co L⁻¹.

A cor indica a presença de metais, húmus, plâncton dentre outras substâncias dissolvidas na água. A turbidez é um possível indicador da presença de argila, silte e substâncias orgânicas e inorgânicas finamente divididas (SÃO PAULO, 2015).

Analisando ainda a Tabela 5, foi possível verificar que as concentrações dos parâmetros físico-químicos do mês de setembro obtiveram valores menores que as demais, este fenômeno pode ser explicado pelo volume de precipitação hídrica no período de coleta, uma vez que as canaletas que levam a água residuária até o sistema de tratamento convencional é localizado no ambiente externo, sendo susceptível a entrada de água pluvial, proporcionando sua diluição.

Segundo o Instituto das Águas do Paraná a altura pluviométrica durante o mês de junho na região de Ponta Grossa foi de 121 mm sendo distribuídos em 12 dias de chuva, porém no período ao qual foi realizada a coleta, entre os dias 11 e 12 de junho não houve registros de precipitação. Já entre os meses de julho e agosto a região apresentou um longo período de estiagem, onde houve registros de chuva apenas em três dias durante os dois meses. Porém no mês de setembro, entre os dias 03 e 04 houve a precipitação de 18,2 mm de chuva (PARANÁ, 2018), o que pode ter resultado na diluição da água residuária.

Existe ainda a possibilidade da ocorrência de chuva ácida na região. Após um período de estiagem os gases poluentes se concentram na atmosfera, a precipitação hídrica após esse período pode dar origem a chuva ácida. Estudos demonstram que o pH da água das chuvas indicam que a precipitação ácida está relacionada à presença de áreas urbanas e de parques industriais (CUNHA et al., 2009). Foi observado que a água residuária da lavagem de carros da coleta do mês de setembro apresentou valor de pH inferior aos demais. Como citado anteriormente no dia da coleta houve precipitação hídrica após um longo período de estiagem, tal fenômeno pode ter relação direta com o valor de pH da água residuária.

Etchepare et al. (2014) estudaram a água residuária de um lava-rápido situado em Porto Alegre, apontaram que a água residuária apresentava 229 NTU de turbidez, 182 mg L⁻¹ de sólidos totais, 683 mg L⁻¹ de DQO e pH de 6,4.

No Egito, a água residuária proveniente da lavagem de veículos estudado por El-ashtoukhy, Amin e Fouad (2015) apresentaram valores de 386 NTU de turbidez, 566 mg L⁻¹ de DQO e pH de 7,7.

Para o mesmo tipo de água residuária, porém em Pernambuco, Rosa et al. (2011) apresentaram resultados de 1150 NTU de turbidez, 5510 mg L⁻¹ de sólidos totais, 2432 mg L⁻¹ de DQO e pH de 9,0.

De maneira geral, comparando os valores dos parâmetros medidos das coletas realizadas durante o período de Julho a Setembro de 2018 com os já reportados na literatura, podemos considerar que estes valores encontram-se próximos. No entanto, é evidente que tais valores dependem de uma série de fatores tais como o tipo de lavagem, produto químico utilizado e condições climáticas uma vez que na grande maioria a lavagem é realizada em ambiente aberto.

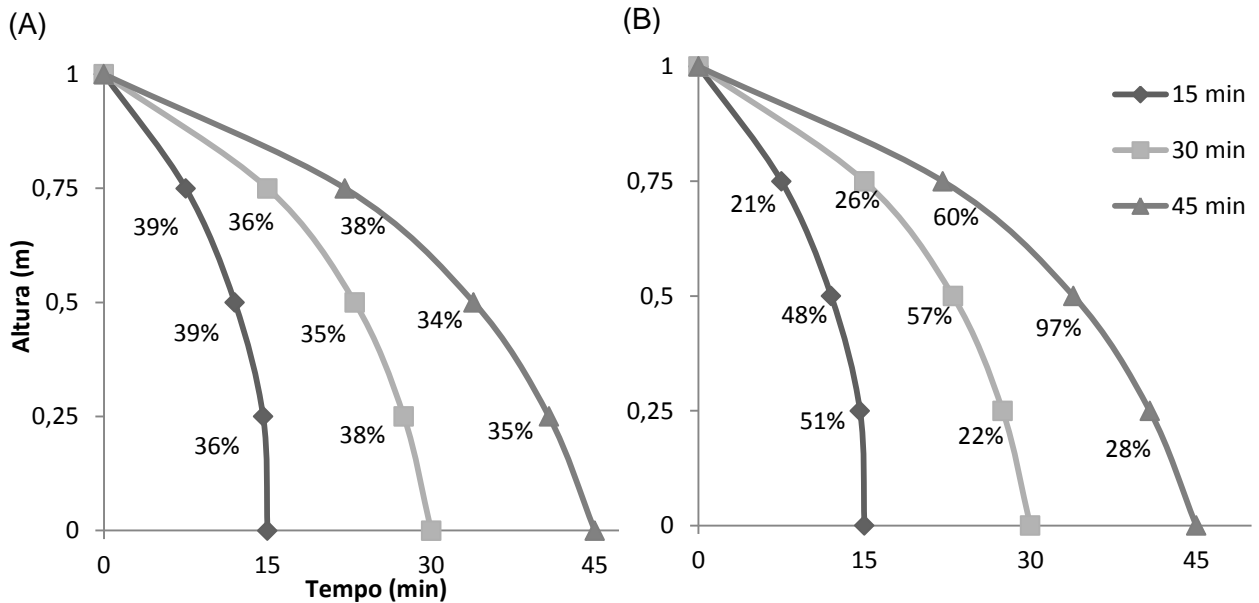
Ensaio de sedimentação

Foram avaliados a sedimentação natural da água residuária oriunda da lavagem de veículos e com a adição de 2,0 g L⁻¹ de PACl. A escolha do coagulante e a dosagem foram obtidas a partir de estudos preliminares em teste em jarros. O PACl possui uma ampla faixa de pH o qual apresenta eficiência na remoção de parâmetros físico-químicos.

Os sais de alumínio são amplamente utilizados como coagulantes pois podem remover cerca de 50 a 60% de DQO e de 90 a 100% de sólidos suspensos. Além disso, possuem baixo custo comparando com os outros coagulantes. Na combinação do processo de coagulação e floculação com processo Fenton, apresentam a vantagem de proporcionar a redução do pH, favorecendo a reação Fenton a qual apresenta maior eficiência em pH 3 (GILPAVAS; DOBROSZ-GOMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017).

Os resultados para o parâmetro de turbidez estão representados na Figura 12.

Figura 14: Remoção de turbidez (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min



Analisando os resultados demonstrados na Figura 14A para a sedimentação sem coagulante foi possível observar que o tempo e a altura não influenciaram na remoção da turbidez, pois os valores obtidos não apresentam variação significativa. Fazendo uma comparação entre os valores de remoção de turbidez, nas três alturas e nos três tempos de sedimentação, pode-se dizer que em média 36% das partículas foram sedimentadas. Segundo Howe et al., (2016) as partículas individuais sedimentam com base em seu tamanho e densidade não interagindo umas com as outras.

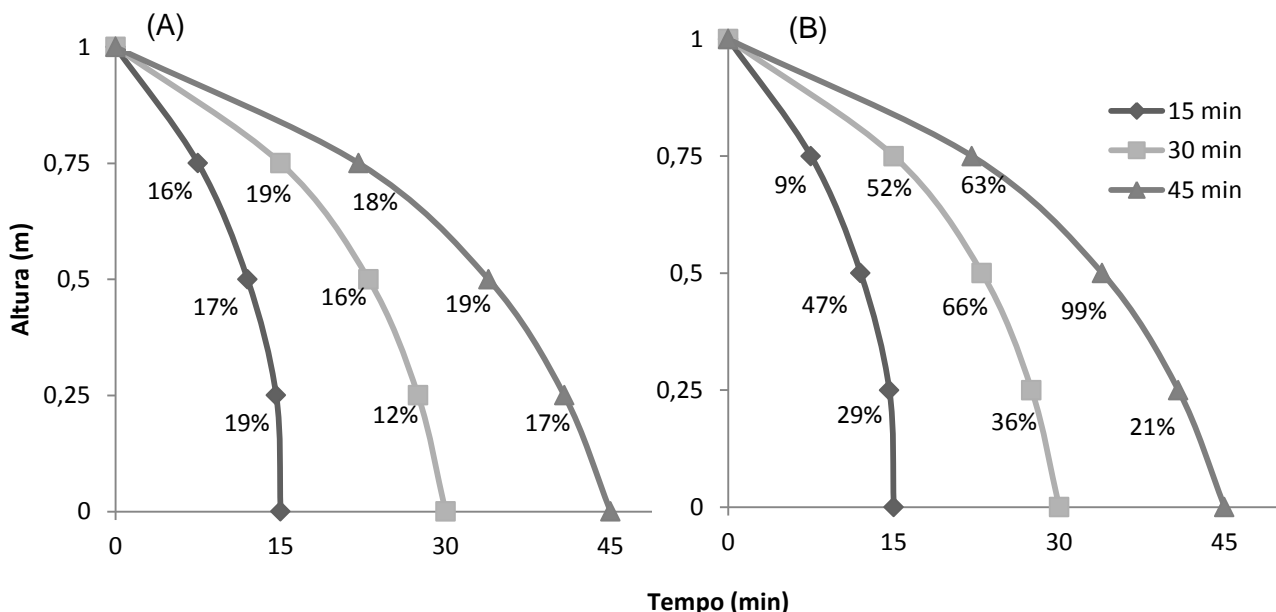
A Figura 14B mostra que a utilização de 2 g L^{-1} de PACl apresentou desempenho superior ao resultado da coluna de sedimentação sem adição de coagulante, pois promoveu um aumento na remoção de turbidez em alguns pontos na coluna. Após 15 min de sedimentação o ponto de 0,25 m de altura demonstrou 51%, e em 30 min e 45 min no ponto onde a altura foi de 0,5 m apresentou 57% e 97% de remoção, respectivamente.

Em 15 min o ponto mais alto da coluna (0,75 m) indicou menor remoção, ou seja, os flocos formados no processo de coagulação estavam em sua maioria concentrados nessa região. Em 30 min percebeu-se que a turbidez no ponto mais baixo aumentou o que indicou a sedimentação da massa de flocos. Logo em 45 min a altura de 0,5 m apresentou maior percentual de remoção 97%.

Bina, Ebrahimi e Hesami (2014) estudaram a eficiência da quitosana como auxiliar na coagulação para a remoção da turbidez em água e mostraram que ocorre a acumulação de partículas e a formação acelerada de flocos resultando em uma maior eficiência na remoção de turbidez.

Ebrahimi, Hajian e Lotfi (2014) estudaram a comparação da remoção de turbidez em água sintética utilizando cloreto de sulfato de polialumínio e cloreto de polialumínio e verificaram que os coagulantes podem desestabilizar colóides com carga negativa por neutralização. Apontaram que os sais de polialumínio favorecem a agregação das partículas a partir da colisão umas com as outras e quanto maior o floco formado maior a eficiência na remoção de turbidez.

Figura 15: Remoção de cor aparente (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min



Ao observar a Figura 15, foi possível perceber que para remoção de cor aparente, houve um comportamento semelhante ao da Figura 14. Para a coluna de sedimentação sem coagulante (Figura 15A) os resultados não mostraram variação de acordo com a altura da coluna e tempo de sedimentação sendo estes valores menores dos apresentados na coluna que foi utilizado PACI (Figura 15B).

A água residuária contém substâncias que podem estar dissolvidas no meio, resultando em sua coloração. Algumas partículas são carregadas negativamente e acabam promovendo uma barreira repulsiva o que impossibilita a sua aglomeração. Portanto é necessário promover a alteração das características da superfície dessas

partículas através da adição de coagulantes (CAMPOS; BERNARDO; VIEIRA, 2005).

Foi possível observar que na Figura 15B que os índices mais altos foram no ponto em que a altura corresponde a 0,50 m nos tempos de sedimentação de 15, 30 e 45 min, apresentando valores de 47, 66 e 99% respectivamente. A cor é resultado de materiais dissolvidos, principalmente no estado coloidal orgânico e inorgânico presente na parte líquida, portanto apenas o processo de sedimentação natural é ineficiente para a remoção desse parâmetro (SÃO PAULO, 2015).

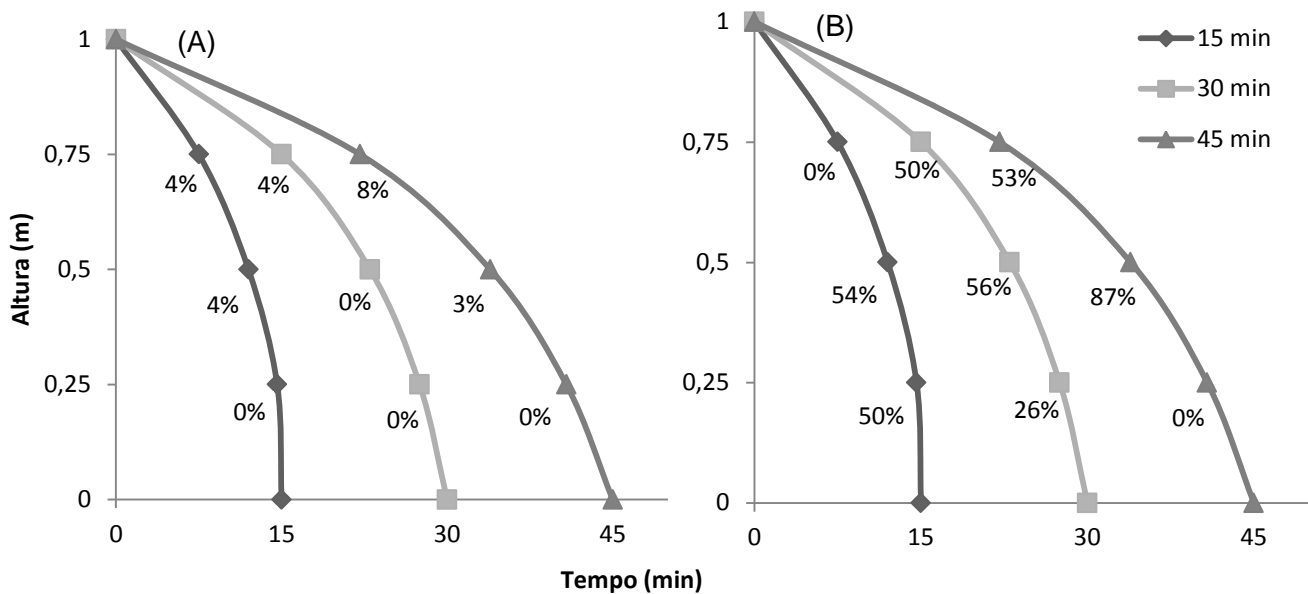
Costa et al. (2018) avaliaram a remoção de cor em água residuária de lavanderia por consórcio microbiano e agentes coagulantes. Verificaram que apenas o processo físico-químico com a utilização de 0,6 mg L⁻¹ de tanino com 15 mg L⁻¹ de auxiliar de floculação (POLICAP-32) em pH 7,5 apresentou remoção de 96% da cor. Em seu estudo verificou que a eficiência de descoloração dependeu da concentração do polímero auxiliar, nas alterações de pH e tipos das dosagens do coagulante.

Vaz et al. (2010) estudaram a eficiência de diferentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em água residuária oriunda de galvanoplastia e verificaram que o 40 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio apresentou remoção de 98% de cor em 20 min de sedimentação.

A DQO é uma medida indireta que reflete a quantidade de oxigênio que seria consumido para matéria orgânica ser oxidada por meio de um agente químico. Na Figura 16A pode-se dizer que apenas o processo de sedimentação natural não é eficaz de removê-la independente da altura e do tempo de sedimentação.

Porém com a adição do coagulante apresentado na Figura 16B foi possível verificar que após 15 min de sedimentação os pontos de altura 0,25 e 0,50 m obtiveram resultados de 50 e 54% respectivamente e que após 30 min os pontos de altura 0,50 e 0,75 m foram os quais apresentaram maiores índices de remoção. Por fim, após 45 min observou-se que em 0,50 m de altura 87% da matéria orgânica foi removida e em 0,25 m não houve remoção.

Figura 16: Remoção de DQO (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min



A partir dessas observações e analisando o comportamento do gráfico da Figura 16B pode-se verificar que a massa de material floculado acaba sedimentando e carregando a matéria orgânica até a parte mais baixa da coluna.

Estudos realizados em água residuária de suinocultura, apresentado por Kunz, Steinmetz e Bortoli (2010) sobre a separação sólido-líquido com a utilização de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de um polímero orgânico polifenólico como coagulante e $2,5 \mu \text{ L}^{-1}$ de poliacrilamida como auxiliar de coagulação, mostraram uma redução de 76% da DQO.

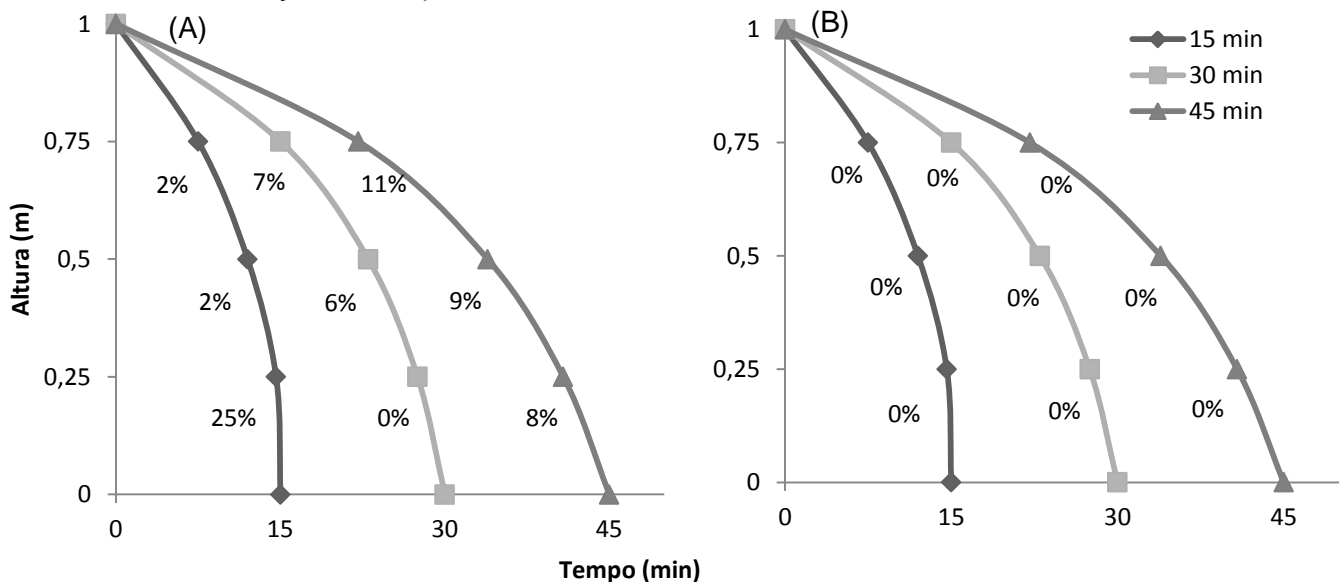
Barros e Nozaki (2002) estudaram a redução de poluentes de água residuária das indústrias de papel e celulose por coagulação, floculação e degradação fotoquímica. Observaram que o processo físico-químico de coagulação e floculação é muito importante para a remoção da DQO sendo observada uma redução de 66%. Em seu trabalho, a partir de análises de absorvância, foi possível verificar que tal processo reduz compostos aromáticos do efluente de indústrias de papel e celulose, facilitando a etapa seguinte de degradação fotoquímica.

Ao realizar os ensaios em jarros, observou-se que após o processo de coagulação, floculação e sedimentação ocorre a formação de lodo, que acaba sedimentando, porém foi possível observar que ocorre a formação de uma camada superior de flocos menos densos. Ao analisar os gráficos de turbidez, cor e DQO após o tratamento com 2 g L^{-1} de PACl na coluna de sedimentação, foi possível

perceber que a parte mediana da coluna, ou seja, em 0,5 m apresentou índices de remoção maiores que as demais alturas. Este fenômeno pode ter ocorrido dentro da coluna de sedimentação, o que justifica a maior redução dos parâmetros neste ponto da coluna.

Ao analisar a Figura 17A foi possível notar que em 15 min de sedimentação ocorre a remoção de aproximadamente 2% de sólidos totais, entre as alturas de 0,5 e 0,75 m, e 25% de remoção na altura correspondente a 0,25 m. De acordo com Cancino-Madariaga e Aguirre (2011) pode ocorrer o acúmulo de sólidos em um determinado momento da coluna, as partículas sentem o peso das outras acima delas necessitando assim um tempo maior de sedimentação.

Figura 17: Remoção de sólidos totais (A) sem coagulante e (B) com coagulante ao decorrer da coluna de sedimentação nos tempos de 15, 30 e 45 min



Em 30 min pode-se observar o acúmulo de sólidos no fundo da coluna, uma vez que nenhuma remoção foi observada. Porém os valores de remoção de sólidos nos pontos 0,50 e 0,75 em 30 min foram maiores que em 15 min. Em 45 min o percentual de remoção de sólidos totais foi maior que em 15 min e 30 min o que indica que a sedimentação está ocorrendo.

Apesar de apresentar valores não tão altos para a remoção sólidos totais é possível verificar uma tendência na ocorrência da sedimentação, ou seja, os sólidos estão sedimentando, porém a uma velocidade baixa. Este fenômeno ocorre de acordo com o tamanho e densidade das partículas que são influenciadas por forças gravitacionais, flutuantes e de arraste (HOWE et al., 2016).

A sedimentação pode ocorrer de quatro formas, inicialmente as partículas dispersas vão sedimentar sem interagir umas com as outras. Porém em um determinado momento ocorre o agrupamento e a sobreposição entre elas. Em seguida há a concentração elevada de sólidos, formando uma manta de partículas sobrepostas e por fim, ao fundo da coluna ocorre a consolidação e compressão das partículas (HOWE et al., 2016; METCALF & EDDY, 1991).

Portanto ao observar o comportamento dos sólidos na Figura 15A pode-se dizer que os quatro tipos de sedimentação estão ocorrendo simultaneamente.

Já na Figura 17B, devido ao processo de coagulação as partículas são floculentas, pois interagem umas com outras para formação de aglomerados mais densos, portanto pode-se dizer que a sedimentação ocorre inicialmente pelo tipo II. Ainda na Figura 17B foi observado percentuais nulos de remoção, pois os valores em concentração de sólidos totais apresentaram-se maiores do que a água residuária bruta. Isso indica que no momento em que foram retiradas as amostras para análise, ou seja, em 15, 30 e 45 min, o processo de sedimentação dos flocos ainda estava ocorrendo.

A quantidade de sólidos totais no dia do experimento, antes do tratamento foi de $1,8 \text{ g L}^{-1}$, e em média após o tratamento com coagulante apresentou $2,3 \text{ g L}^{-1}$. Segundo Howe et al., 2016 as partículas floculentas tendem a crescer em tamanho durante o seu movimento descendente pela coluna, logo a altura e o tempo são importantes no processo de sedimentação floculenta.

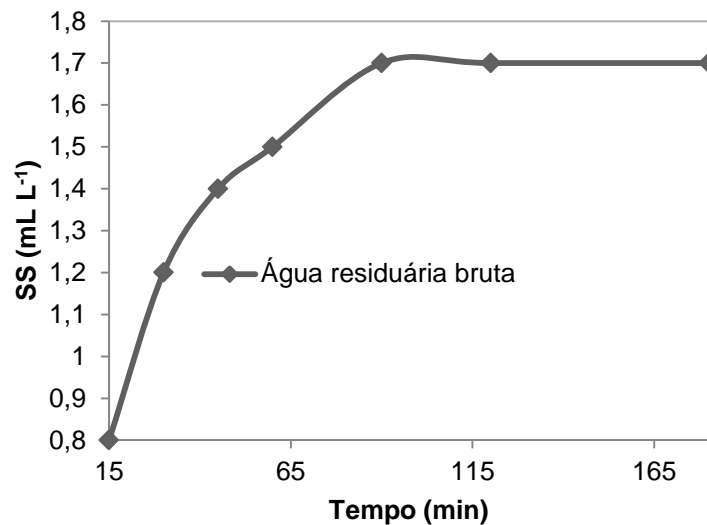
Em um estudo de caracterização da água residuária oriunda da lavagem de veículos, realizado por Rosa et al. (2011) demonstraram a concentração de $5,5 \text{ g L}^{-1}$ de sólidos totais. Neste estudo relataram que a maior parte desses compostos é de natureza inorgânica, correspondente a areia impregnada nos pneus e chassis dos veículos.

Considerando que as partículas presentes na água residuária oriunda da lavagem de veículos são formadas por argila e silte e que o diâmetro dessas partículas corresponde a $0,002 \text{ mm}$ (MIYAZAWA; BARBOSA, 2011), foi possível calcular a V_s a qual corresponde a $1,31 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ com um Número de Reynolds de 8,8. Segundo Howe et al. (2016) quando o Número de Reynolds está entre 2 e 500 pode-se dizer que a sedimentação ocorre em fluxo de transição e que quanto maior este valor, mais significativas são as forças de inércia.

Portanto, fazendo a conversão da velocidade sedimentação pode-se dizer que as partículas sedimentam 0,008 m a cada minuto, podendo levar até 125 min para percorrer a coluna.

Portanto foi realizada a determinação de sólidos sedimentáveis em cone Imhoff e observado os tempos de 15 – 30 – 45 – 60 – 90 – 120 e 180 min, os resultados estão representados na Figura 16.

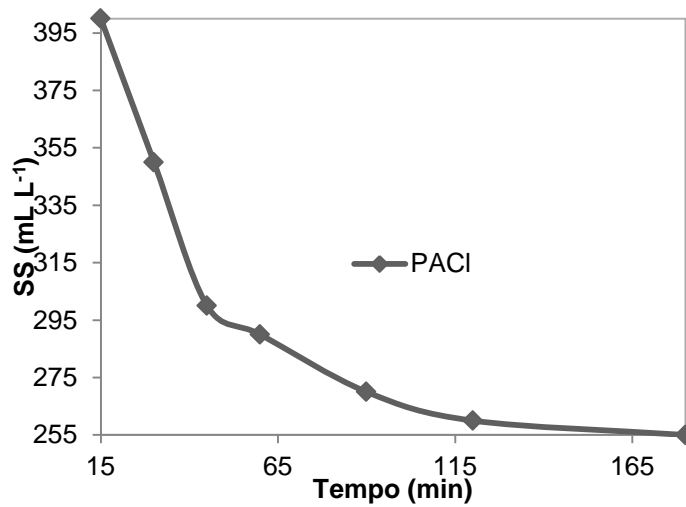
Figura 18: Avaliação de sólidos sedimentáveis sem coagulante nos tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.



A Figura 18 representa a sedimentação natural dos SS na água residuária de lavagem de veículos. Foi possível perceber que a concentração aumenta com tempo, e a partir de 90 min o valor fica constante. Já no gráfico da Figura 19 com a sedimentação dos SS na água residuária com coagulante foi possível perceber que a grande massa de flocos vai adensando ao decorrer do tempo, sendo observado que após 120 min ocorre a constância dos valores.

Em 90 min de sedimentação 1,7 mL L⁻¹ de SS são adensados sem a intervenção do coagulante, e 270 mL L⁻¹ no processo de sedimentação com PACl. Portanto, a partir dessa análise foi possível perceber que a concentração de sólidos na água residuária que contém coagulante é maior, devido aos flocos formados a partir do processo de coagulação e floculação necessitando de um tempo maior de sedimentação para sua total remoção.

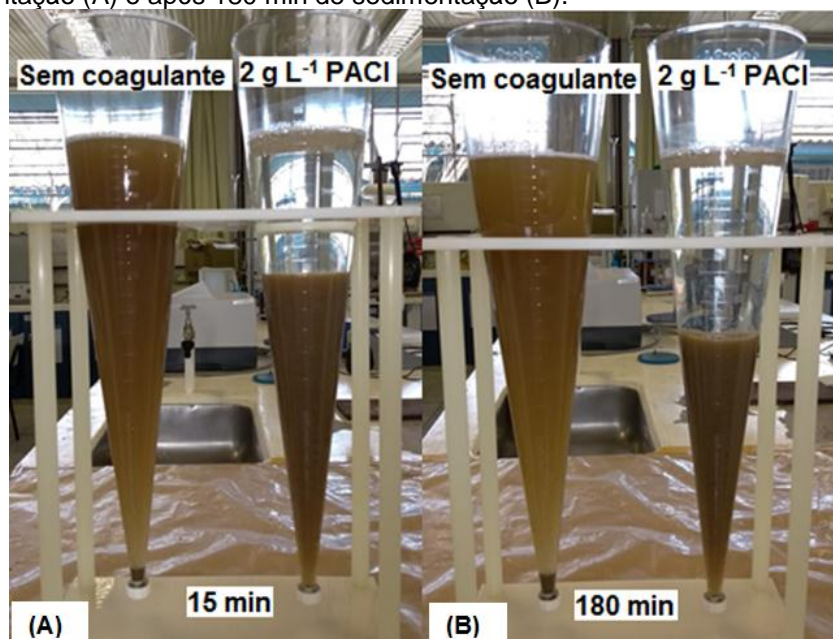
Figura 19: Avaliação de sólidos sedimentáveis com PACI 2 g L^{-1} como coagulante nos tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min



Na Figura 20 está representada a sedimentação natural dos SS e o com adição de 2 g L^{-1} de PACI em 15 min e após 180 min.

Por fim, pode-se perceber que apenas a sedimentação natural não remove por completo algumas características relacionadas à água residuária oriunda da lavagem de veículos. Sendo necessário um tratamento mais específico para esse efluente, ou seja, com a adição do coagulante PACI, porém a partir da análise de SS realizada na água residuária tratada com PACI foi observado que é necessário um tempo de sedimentação maior para o adensamento total do lodo.

Figura 20: Sedimentação dos SS da água residuária de lavagem de veículos em cone Imhoff após 15 min de sedimentação (A) e após 180 min de sedimentação (B).



Processo Fenton

Os valores dos parâmetros físico-químicos analisados após a coluna de sedimentação vertical estão representados na Tabela 6.

A partir da Tabela 6 foi possível observar que o processo de sedimentação em coluna vertical com adição de PACI possui eficiência para redução dos parâmetros analisados. Porém devido a alta concentração de surfactantes presente na água residuária, o valor de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ ainda pode causar problemas ao meio ambiente e as ETE. De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 o limite para tais substâncias tensoativas em um corpo hídrico de Classe 1 e 2 é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de LAS. Visando a redução máxima deste composto foi realizado o processo oxidativo avançado denominado Fenton.

A água residuária foi coletada no ponto onde a altura corresponde a 0,5 m no tempo de 45 min, foram escolhidas essas condições de acordo com os resultados apresentados, os quais mostraram maiores percentuais de remoção dos parâmetros físico-químicos. Os resultados estão representados na Figura 18.

A reação Fenton foi aplicada fazendo uma relação entre a DQO do estudo feito por Tony; Bedri (2014) e a DQO da água residuária da lavagem de veículos, portanto utilizou-se 85 mg L^{-1} de Fe^{2+} a partir do $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 715 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Ao aplicar o processo Fenton na água residuária após a coluna de sedimentação a qual não houve a adição de coagulante, apresentado na Tabela 7 pode-se perceber que houve a remoção de 54% de turbidez, 56% de cor aparente, 57% de DQO e 84% de surfactante após 10 min de reação.

Pode-se observar que para a água residuária previamente tratado com coagulante, não foi possível avaliar a porcentagem de remoção dos parâmetros de cor e turbidez. Isso significa que houve um aumento nos valores destes parâmetros. A ocorrência desta situação se deve aos íons ferrosos resultantes da reação Fenton, os quais, apresentam coloração alaranjada.

Tabela 6: Resultado dos parâmetros físico-químicos analisados após o processo de sedimentação em coluna vertical avaliando a sedimentação natural e com 2 g L⁻¹ de PACI com seus respectivos desvio padrão.

Parâmetro	Unidade	Sedimentação natural em coluna vertical				Sedimentação em coluna vertical com 2 g L ⁻¹ PACI			
		C _{inicial}	C _{final}	DP	E(%)	C _{final}	DP	E(%)	
Turbidez	NTU	913,6	901,0	435,1	1,4	26,0	15,4	97,2	
Cor	mg Pt-Co L ⁻¹	4168,0	623,0	231,5	85,1	5,7	1,2	99,9	
DQO	mg L ⁻¹	1176,0	1295,0	179,3	0,0	94,7	28,9	91,9	
Sólidos totais	mg L ⁻¹	2100,0	1900,0	400	10,2	1600,0	0,0	24,2	
Surfactante	mg L ⁻¹	158,0	109,0	-	31,0	6,5	-	95,9	

Tabela 7: Resultados dos parâmetros físico-químicos analisados após o processo de sedimentação em coluna vertical avaliando a sedimentação natural e com 2 g L⁻¹ de PACI após 45 min na altura de 0,5 m, seguido de reação Fenton utilizando 85 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 715 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Parâmetro	Unidade	Sedimentação natural em coluna vertical + Fenton				Sedimentação em coluna vertical com 2 g L ⁻¹ PACI + Fenton			
		C _{inicial}	C _{final}	DP	E(%)	C _{inicial}	C _{final}	DP	E(%)
Turbidez	NTU	901	418,3	23,1	54	60	105,8	22	0
Cor	mg Pt-Co L ⁻¹	623	274,7	9,5	56	6	908,6	5	0
DQO	mg L ⁻¹	786,4	192,9	115,3	57	145,7	126,4	32,1	25
Surfactante	mg L ⁻¹	109	17,6	1,6	84	6,5	0,5	-	92
H ₂ O ₂ residual	mg L ⁻¹	723,4	570,7	44,9	20	709,3	468,4	11,9	34

É importante destacar que para que a reação Fenton ocorra é necessário ajustar o pH, nessa condição os íons de ferro estão solúveis na forma de aquo-complexos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (NOGUEIRA et al., 2007) condição de máxima eficiência do sistema homogêneo de Fenton. Desta forma, ao ajustar o pH para 6, ocorre a precipitação dos íons ferro e conseqüentemente redução da cor relacionada aos íons presentes na solução (SKORONSKI et al., 2015). Além disso, mesmo não sendo possível determinar os parâmetros de cor e turbidez, os resultados mostram que a associação com o processo Fenton promove a remoção de 25% de DQO e 92% de surfactante após 10 min de reação. A composição da água residuária de lavagem de carros tem composição variada e a redução de 92% do surfactante presente neste tipo de efluente é bastante relevante. Como já comentado anteriormente, os surfactantes reduzem drasticamente a tensão superficial da água, são considerados tóxicos e possuem resistência a ataques térmicos e químicos (Zhao et al. 2015)

O processo de coagulação e floculação seguido do processo Fenton mostrou-se bastante promissor. Devido as características da água residuária, a utilização de processos combinados é mais adequado. Tendo em vista que esta é caracterizada por parâmetros físico-químicos muito elevados em termos de turbidez, cor, DQO, sólidos e surfactantes a utilização apenas do processo Fenton necessitariam de quantidades significativas de reagentes o que resultaria em custos elevados para a implantação do tratamento.

Resultados ainda melhores na eficiência do processo Fenton poderiam ser obtidos em condições otimizadas, onde concentrações ideais de ferro e peróxido de hidrogênio permitiriam eficiência máxima do sistema. Ainda, a para aumentar a eficiência e a rapidez do processo poderia ser utilizado a radiação ultravioleta ou visível, chamada de foto-Fenton. A radiação faz com que as espécies de Fe^{3+} resultantes da reação Fenton sejam reduzidas a Fe^{2+} o que acaba proporcionando mais um equivalente de radical hidroxila (GÜNEŞ et al., 2019).

Além disso, pode-se observar que em ambos os gráficos ocorre uma redução significativa da concentração de peróxido de hidrogênio, isso se deve a ocorrência da reação Fenton, onde acontece a transformação de peróxido de hidrogênio em radical hidroxila de acordo com a reação a seguir:



O consumo do peróxido indica que a reação de Fenton está ocorrendo e a remoção dos contaminantes ocorre via radical hidroxila que ataca as moléculas orgânicas, fragmentando-as até a formação de água, gás carbônico e sais inorgânicos (ENAMI; SAKAMOTO; COLUSSI, 2013). Portanto moléculas orgânicas que são responsáveis pela alta DQO podem ser degradadas a partir desse processo, assim como o surfactante.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiu verificar que a associação do processo de coagulação e floculação com o processo Fenton para o tratamento da água residuária proveniente da lavagem de veículos mostrou-se bastante promissor, possibilitando a diminuição do impacto ao meio ambiente a partir da redução dos parâmetros físico-químicos melhorando a qualidade do efluente a ser descartado na rede de águas pluviais. Além disso, a redução de turbidez, DQO e surfactante abre a possibilidade para a reutilização da água no próprio estabelecimento.

4. CONCLUSÃO

Pelo estudo de caracterização da água residuária proveniente da lavagem de veículos, foi possível observar que algumas características estão acima das condições ideais para lançamento nas redes de água pluvial ou de tratamento de esgoto. Sendo assim, necessário um tratamento prévio.

O processo de sedimentação natural como é comumente aplicada nos estabelecimentos, ou seja, sem adição de coagulante não remove por completo turbidez, cor aparente, DQO e sólidos totais. Por outro lado, o processo de sedimentação com o auxílio de PACl para a coagulação demonstrou-se eficiente para a remoção desses parâmetros.

Avaliando-se os resultados foi possível observar que na altura que corresponde a 0,5 m e após 45 min de sedimentação foram as condições que apresentaram melhores resultados, em comparação as demais.

A partir do cálculo de V_s e da análise de sólidos sedimentáveis foi possível perceber a necessidade de um tempo maior para sedimentação efetiva das partículas e para a total remoção dos sólidos.

De acordo com a quantidade de SS, foi observado que após o tratamento de coagulação ocorre a formação de lodo, sendo necessária a projeção de um fundo específico para o adensamento, que de acordo com este estudo deve ser de no mínimo 0,25 m. Este lodo, rico em alumínio pode ser condicionado e descartado em aterro sanitário.

CONCLUSÕES FINAIS

O Capítulo 1, ao qual se refere o primeiro artigo, demonstrou as características físico-químicas da água residuária proveniente da lavagem de veículos coletada na região de Ponta Grossa (PR). Verificou-se que algumas características estão acima das condições ideais para lançamento nas redes de água pluvial ou de tratamento de esgoto. Sendo assim, necessário um tratamento prévio mais específico.

A utilização de coagulantes a base de alumínio e ferro, apresentaram remoção de turbidez, cor, DQO e surfactante, porém não apresentaram resultados significativos na remoção de sólidos totais, sendo necessário um tempo maior para a sedimentação dos flocos formados. A dosagem de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de PACl e SF foi efetiva para a neutralização do pH, sendo que utilizando SF o pH reduziu de aproximadamente 12 para 6,7 e utilizando PACl reduziu para 6,1. Em comparação com o SF, pode-se observar que o PACl apresenta uma faixa de pH o qual demonstra eficiência na remoção de turbidez. Deste modo, os resultados apresentados no Capítulo 1 demonstraram que a dosagem de 2 g L^{-1} de PACl apresentou resultados mais significativos de remoção de parâmetros.

O segundo artigo, o qual dá origem ao Capítulo 2, avaliou a coagulação, floculação seguida de sedimentação em coluna vertical da água residuária. A sedimentação natural não removeu por completo turbidez, cor aparente, DQO e sólidos totais nas condições avaliadas. Tais resultados podem indicar que o sistema de tratamento convencional nos estabelecimentos de lavagem de veículos, baseados em caixas sedimentadoras não removem por completos estes parâmetros. Por outro lado, com a adição de 2 g L^{-1} de PACl o processo se demonstrou eficiente na remoção desses parâmetros, exceto para os sólidos totais o qual necessita de um tempo maior para sedimentação completa dos flocos.

Para remover a DQO remanescente e o surfactante ainda presente na água residuária após o processo de coagulação floculação e sedimentação foi aplicado o processo oxidativo avançado de Fenton. Foi observado que parâmetros como DQO e surfactante após 10 min de reação foram reduzidos, porém observou-se que para a água residuária tratada com coagulante a turbidez e cor aparente foram afetadas devido a presença de íons ferro, porém ao regularizar o pH a neutro, foi verificado a precipitação destes íons ferro e a amostra de água residuária voltou a ser límpida.

Perante os resultados apresentados, pode-se verificar a necessidade de um sistema de tratamento da água residuária da lavagem de veículos mais específico, sendo o processo de coagulação, floculação e sedimentação em coluna, com a utilização de 2 g L^{-1} de PACl o mais eficiente na remoção dos parâmetros físico-químicos e enquadramento na Resolução CONAMA nº 430.

O sistema convencional utilizado para o tratamento da água residuária oriunda da lavagem de veículos pode remover óleos, graxas e sólidos, porém para remoção de DQO, turbidez, cor e surfactantes é necessário um tratamento mais eficiente, como por exemplo o processo de coagulação, floculação e sedimentação em coluna vertical seguida da reação Fenton, estudados nesse trabalho. Porém é necessário o estudos futuros com a utilização de outros coagulantes a fim de reduzir custos para implementação desse processo.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 23 ed. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2017.

ARAÚJO, Fábio Vieira de et al. Avaliação da qualidade das águas de seis rios de São Gonçalo e do risco de contaminação à Baía de Guanabara, RJ. **Revista Biociências**, Taubaté, v. 21, n. 1, p.01-13, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14605**: Posto de serviço - Sistema de drenagem oleosa. Rio de Janeiro: Copyright, 2000. 2 p.

BARROS, Marcos José de; NOZAKI, Jorge. Redução de poluente de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação / coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, Maringá, v. 25, n. 5, p.736-740, dez. 2002.

BELLO, Mustapha Mohammed; RAMAN, Abdul Aziz Abdul; ASGHAR, Anam. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety And Environmental Protection**, [s.l.], v. 126, p.119-140, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>.

BHATTI, Zulfiqar Ahmad et al. Chemical oxidation of carwash industry wastewater as an effort to decrease water pollution. **Physics And Chemistry Of The Earth, Parts A/b/c**, [s.l.], v. 36, n. 9-11, p.465-469, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2010.03.022>.

BINA, Bijan; EBRAHIMI, Afshin; HESAMI, Farid. The effectiveness of chitosan as coagulant aid in turbidity removal from water. **International Journal Of Environmental Health Engineering**, Isfahan, v. 3, n. 1, p.46-51, nov. 2014. Medknow. <http://dx.doi.org/10.4103/2277-9183.131814>.

BLANCO, José et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, [s.l.], v. 286, p.394-399, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055>. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055>>. Acesso em: 02 ago. 2017.

BOLUARTE, Ida Alicia Rodriguez et al. Reuse of car wash wastewater by chemical coagulation and membrane bioreactor treatment processes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Austrália, v. 113, p.44-48, 10 jan. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.01.017>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

BOURI, Mohamed et al. A novel approach to size separation of gold nanoparticles by capillary electrophoresis–evaporative light scattering detection. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 22, p.16672-16677, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra17217e>.

BRASIL, **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente –**

CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011, dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicado no DOU nº 53, de 18 de março de 2005.

BRASIL. Constituição (2009). Resolução nº 070, de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. **Cema.** Brasil, PARANÁ.

BRASIL. **Lei nº6.938:** dispões sobre a Política Nacional do Meio Ambiente.1981.

BRASIL.: dispões sobre a Política Nacional do Meio Ambiente.1981.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Reec - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.37-47, 23 abr. 2012. Universidade Federal de Goiás. <http://dx.doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>.

CAMPOS, Ingrid Zanella Andrade. A importância de tratamento de águas residuais através da biorremediação: Uma análise principiológica. **Revista de Filosofia do Direito, do Estado e da Sociedade**, Natal, v. 5, n. 2, p.46-58, 31 nov. 2014.

CAMPOS, Sandro Xavier; BERNARDO, Luiz di; VIEIRA, Eny M.. Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 10, n. 3, p.194-199, set. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522005000300003>.

CANCINO-MADARIAGA, Beatriz; AGUIRRE, Juan. Combination treatment of corn starch wastewater by sedimentation, microfiltration and reverse osmosis. **Desalination**, [s.l.], v. 279, n. 1-3, p.285-290, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.021>.

CARDOSO, Kaíque Mesquita et al. Uso de espécies da arborização urbana no biomonitoramento de poluição ambiental. **Ciência Florestal**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.535-547, 29 jun. 2017. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509827734>.

CHANTAL DE COOMAN (Bélgica). Conselho Europeu da Indústria Química (Org.). **ECOSOL: O que é LAS?**. 2018. Disponível em: <<http://www.lasinfo.eu/index.php/what-is-las>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

CHEIBUB, Ana F.; CAMPOS, Juacyara C.; FONSECA, Fabiana V. da. Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process. **Journal Of Environmental Science And Health, Part A**, [s.l.], v. 49, n. 14, p.1718-1726, 16 out. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2014.951259>.

COLPANI, Gustavo Lopes. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos para a remoção em águas residuárias**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

COSTA, José Maria Correia da; ROCHA, Érica Milô de Freitas Felipe. Avaliação das características químicas, físico-químicas e da rotulagem de compostos líquidos prontos para consumo. *Segurança Alimentar e Nutricional*, [s.l.], v. 17, n. 2, p.63-69, 9 fev. 2015. Universidade Estadual de Campinas. <http://dx.doi.org/10.20396/san.v17i2.8634793>.

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Química Nova*, [s.l.], v. 27, n. 3, p.387-392, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000300005>.

CUI, Xiaochun et al. The effectiveness of coagulation for water reclamation from a wastewater treatment plant that has a long hydraulic and sludge retention times: A case study. *Chemosphere*, [s.l.], v. 157, p.224-231, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.009>.

DENG, Shubo et al. Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation. *Water Research*, [s.l.], v. 45, n. 4, p.1774-1780, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.029>.

DURIGAN, Marco A. Benedetti; VAZ, Sergio Renato; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, [s.l.], v. 35, n. 7, p.1381-1387, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000700018>.

EBRAHIMI, Afshin; HAJIAN, Mehdi; LOTFI, Iman. Comparison study of turbidity removal using synthesized poly-aluminum chloride-sulfate and poly-aluminum chloride in aqueous solutions. *International Journal Of Environmental Health Engineering*, [s.l.], v. 3, n. 1, p.32-38, maio 2014. Medknow. <http://dx.doi.org/10.4103/2277-9183.148275>.

EL-ASHTOUKHY, E-s. Z.; AMIN, N. K.; FOUAD, Y.o.. Treatment of real wastewater produced from Mobil car wash station using electrocoagulation technique. *Environmental Monitoring And Assessment*, [s.l.], v. 187, n. 10, p.1-11, 15 set. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-015-4836-4>.

ENAMI, S.; SAKAMOTO, Y.; COLUSSI, A. J.. Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences*, [s.l.], v. 111, n. 2, p.623-628, 30 dez. 2013. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1314885111>. Disponível em: <<https://doi.org/10.1073/pnas.1314885111>>. Acesso em: 02 ago. 2017.

ENGEMÁQUINAS: soluções em máquinas. soluções em máquinas. 1987. Disponível em: <<http://www.engemaquinas.com.br/>>. Acesso em: 27 fev. 2018.

ETCHEPARE, Ramiro et al. Application of flocculation–flotation followed by ozonation in vehicle wash wastewater treatment/disinfection and water reclamation. *Desalination And Water Treatment*, [s.l.], v. 56, n. 7, p.1728-1736, 26 ago. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.951971>.

ETCHEPARE, Ramiro Gonçalves. **Integração de processos de tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reciclagem de água**. 2012. 152 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FIELDS, John A. et al. Finding Substitute Surfactants for Synperonic N. **Journal Of The American Institute For Conservation**, [s.l.], v. 43, n. 1, p.55-73, jan. 2004. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/019713604806112579>.

GILPAVAS, Edison; DOBROSZ-GOMEZ, Izabela; GÓMEZ-GARCÍA, Miguel Angel. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal Of Environmental Management**, Medellín, v. 191, p.189-197, 14 jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>>. Acesso em: 37 jul. 2017.

GONÇALVES, Edilene et al. **Tensoativos Biodegradáveis**. 7. ed. [s.i]: Gestão e Foco, 2015. 11 p.

GÜNEŞ, Elçin et al. Characterization and treatment alternatives of industrial container and drum cleaning wastewater: Comparison of Fenton-like process and combined coagulation/oxidation processes. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 209, p.426-433, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.060>.

HASHIM, Nor Haslina; ZAYADI, Nadzirah. Pollutants Characterization of Car Wash Wastewater. **Matec Web Of Conferences**, [s.l.], v. 47, p.1-6, 2016. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/matecconf/20164705008>.

HOWE, Kerry J. et al. **Princípios de tratamento de água**. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 624 p. Tradução Noveritis do Brasil.

HU, Yuanan; CHENG, Hefa. Water pollution during China's industrial transition. **Environmental Development**, [s.l.], v. 8, p.57-73, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envdev.2013.06.001>. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envdev.2013.06.001>>. Acesso em: 03 ago. 2017.

HUANG, Danlian et al. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 574, p.1599-1610, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199>.

HYSENAJ, Medjon. GEOSPATIAL ANALYSIS OF ENVIRONMENT POLLUTION. **Journal Of Ecological Engineering**, [s.l.], v. 17, n. 1, p.10-17, 2016. Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski (WNGB). <http://dx.doi.org/10.12911/22998993/61184>.

JULIO, Marcelo de et al. Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 11, n. 3, p.260-268, set. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522006000300009>.

KIRAN, S. Aditya et al. Influence of bentonite in polymer membranes for effective treatment of car wash effluent to protect the ecosystem. **Ecotoxicology And**

Environmental Safety, [s.l.], v. 121, p.186-192, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.001>.

KLEIN, Claudia; AGNE, Sandra Aparecida Antonini. FÓSFORO: DE NUTRIENTE À POLUENTE!. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 8, n. 8, p.1713-1721, 11 jan. 2013. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/223611706430>.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, Curitiba, v. 25, n. 1, p.78-82, 6 jun. 2001.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo L. R.; BORTOLI, Marcelo. Separação sólido-líquido em efluentes da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 11, p.1220-1225, jul. 2010.

LAU, W.j.; ISMAIL, A.f.; FIRDAUS, S.. Car wash industry in Malaysia: Treatment of car wash effluent using ultrafiltration and nanofiltration membranes. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 104, p.26-31, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.012>.

LEMOS, Ediu Carlos Lopes; SANDES, Silma Rodrigues. Análise ambiental de tratamento dos resíduos oleosos de uma oficina mecânica no município de Nova Venécia -ES. **Revista Educação Ambiental em Ação**, Brasil, v. 17, n. 66, p.1-1, 04 dez. 2018.

MACÊDO, JORGE ANTÔNIO BARROS DE. Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas. 3ª Ed., 601 p. Belo Horizonte – MG, 2005.

MAGNAGO, Rachel F.; BERSELLI, Diego; MEDEIROS, Patrícia. Treatment of wastewater from car wash by Fenton and photo-Fenton oxidative processes. **Journal Of Engineering Science And Technology**, Palhoça, v. 13, n. 4, p.838-850, jan. 2018.

MATOS, Antonio T. et al. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.544-551, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-69162007000300025>.

MATOS, Antonio Teixeira de; CABANELLAS, Cláudia Figueiredo Garrido; BRASIL, Mozart da Silva. Ensaio de sedimentação em água utilizada no descascamento/despolpa de frutos de cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 14, n. 3, p.148-155, jul. 2006.

MEDEIROS, Raílma Maria de et al. Estimativa do volume de água utilizado em postos de lavagem de veículos. **Revista Gvaa**, Pombal, v. 9, n. 1, p.16-18, 2015. Semestral.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 1, p.188-197, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100034>. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Tratament, Disposal and Reuse. 3. ed. Davis: Copyright, 1991. 628 p

MIYAZAWA, Mario; BARBOSA, Graziela M. de C.. Efeitos da agitação mecânica e matéria orgânica na análise granulométrica do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 15, n. 7, p.680-685, jul. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-43662011000700005>.

MORAVIA, Wagner Guadagnin; LANGE, Liséte Celina; AMARAL, Míriam Cristina Santos. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 8, p.1370-1377, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000800014>.

MORELLI, Eduardo Bronzatti. **Reuso de Água na Lavagem de Veículos**. 2005. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MOTTA, Albérico Ricardo Passos da et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.15-26, mar. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522013000100003>.

NITSCHKE, Marcia; PASTORE, Gláucia Maria. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 5, p.772-776, set. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000500013>.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.400-408, abr. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000200030>. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>>. Acesso em: 05 fev. 2018.

OLIVEIRA, Mirela C. et al. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.188-190, abr. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000200007>.

PARANÁ. DETRAN. . **Crescimento da frota de veículos no Paraná desacelerou em 2014**. 2015. Disponível em: <<http://www.detran.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=1453>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

PARANÁ. Instituto das águas do Paraná. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (Org.). **Sistema de Informações Hidrológicas**. 2018. Disponível em: <<http://www.sih-web.aguasparana.pr.gov.br/sih-web/gerarRelatorioAlturasDiariasPrecipitacao.do?action=carregarInterfacelInicial>>. Acesso em: 14 dez. 2018.

PARANÁ. Orientação Técnica nº 006, de 08 de dezembro de 2005. **Atividade Prestadora de Serviços de Lavagem de Veículos**. Curitiba, PR,

PIRO, P. et al. Characterization of the settling process for wastewater from a combined sewer system. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 20, p.6615-6624, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.034>.

PUREWATER (São Paulo). **Produtos Químicos**: Policloreto de Alumínio. 2018. Disponível em: <http://purewaterrefluentes.com.br/produtos/policloreto-de-aluminio.html?gclid=EAlaIQobChMI3fyHy4r13gIVhg6RCh0ypA6VEAAYASAAEgIXd_D_BwE>. Acesso em: 28 nov. 2018.

ROSA, Luciene Gonçalves et al. Caracterização de águas residuárias oriundas de empresas de lavagem de veículos e impactos ambientais. **Ambiente & Água: An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v. 6, n. 3, p.179-199, 02 jul. 2011. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/1980-993x>. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4136/ambiente-agua.532>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

RUBIO, Jorge; ZANETI, Rafael Newton. Treatment of washrack wastewater with water recycling by advanced flocculation–column flotation. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 8, n. 1-3, p.146-153, ago. 2009. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2009.679>.

SALVADOR, Terezinha. **Degradação de corantes têxteis por processos oxidativos avançados tipo Fenton**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Química, Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Agência do Governo do Estado de São Paulo (Org.). **Relatório de Qualidade das Águas Superficiais**: Apêndice D - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. 2015. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em: 31 jan. 2019.

SECRON, Marcelo Bernardes. **Avaliação de sistemas separadores água e óleo do tratamento de efluentes de lavagem, abastecimento e manutenção de veículos automotores**. 2006. 329 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, Angelita Aparecida Ribeiro da et al. Otimização dos parâmetros operacionais de eletrocoagulação aplicada à recuperação de efluentes de lavagem de veículos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.179-186, fev. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522017111063>. Disponível em: <<http://ref.scielo.org/q5vhz7>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

SILVA, Luiz Almeida et al. Impact of environmental pollution on carboxyhemoglobin levels among smoking and non-smoking motorcycle taxi drivers. **Bioscience Journal**, [s.l.], p.1077-1085, 2018. EDUFU - Editora da Universidade Federal de Uberlândia. <http://dx.doi.org/10.14393/bj-v34n2a2018-39431>.

SKORONSKI, Everton et al. Desempenho de um reator Fenton em escala industrial aplicado à remoção de fenóis em uma planta de valorização de resíduos da indústria

de papel e celulose. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.863-873, 28 out. 2015. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1638>.

SOUZA, Jeanette Beber de et al. Water and Wastewater Disinfection with Peracetic Acid and UV Radiation and Using Advanced Oxidative Process PAA/UV. **International Journal Of Photoenergy**, [s.l.], v. 2015, p.1-7, 2015. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/860845>.

SOUZA, K.V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 2009, 192f, Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SU, Chia-chi et al. Effect of operating parameters on the decolorization and oxidation of textile wastewater by the fluidized-bed Fenton process. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 83, p.100-105, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.021>. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.021>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

TEIXEIRA, Priscila da Cunha. **Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavagem de veículos visando a reciclagem da água**. 2003. 199 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003

TONY, Maha A.; BEDRI, Zeinab. Experimental Design of Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Car Wash Wastewater Effluents by Response Surface Methodological Analysis. **Advances In Environmental Chemistry**, [s.l.], v. 2014, p.1-8, 2014. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/958134>.

UÇAR, Deniz. Membrane processes for the reuse of car washing wastewater. **Journal Of Water Reuse And Desalination**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.169-175, 26 out. 2017. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wrd.2017.036>.

VASCONCELOS, Daniela V.; GOMES, Anderson. Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reúso usando processos oxidativos avançados. **Cadernos Unifoa**, [s.i.], v. 11, n. 1, p.35-46, dez. 2009.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, [s.l.], v. 35, n. 4, p.45-54, jan. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702010000400006>.

VIEIRA, Sabrina Mara Macedo; COSTA, Talles Barcelos; NAVES, Fabiano Luiz. UTILIZAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (FOTO-FENTON) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE À BASE DE GASOLINA COMERCIAL. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.0014-0018, 14 dez. 2017. Universidade Federal de Vicosa. <http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl4iss1pp0014-0018>.

VOGEL, Arthur Israel. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

VON SPERLIN, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Ufmg, 2014. 452 p.

WU, Yiping; CHEN, Ji. Investigating the effects of point source and nonpoint source pollution on the water quality of the East River (Dongjiang) in South China. **Ecological Indicators**, [s.l.], v. 32, p.294-304, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.04.002>. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.04.002>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

ZANETI, Rafael; ETCHEPARE, Ramiro; RUBIO, Jorge. Car wash wastewater reclamation. Full-scale application and upcoming features. **Resources, Conservation And Recycling**, [s.l.], v. 55, n. 11, p.953-959, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.002>.

ZANETI, Rafael; ETCHEPARE, Ramiro; RUBIO, Jorge. More environmentally friendly vehicle washes: water reclamation. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 37, p.115-124, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.06.017>.

ZHANG, Meng-hui et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 670, p.110-121, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.

ZHAO, Pin et al. The performance of forward osmosis process in treating the surfactant wastewater: The rejection of surfactant, water flux and physical cleaning effectiveness. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 281, p.688-695, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.003>.

ZHAO, Y.x. et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 185, n. 2-3, p.1536-1542, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>.