

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTE LÍQUIDO DE LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE LEITE

CHARACTERIZATION AND CHEMICAL-PHYSICAL TREATMENT OF WASTEWATER OF DAIRY ANALYSIS LABORATORY

Thaís Luciana Betto¹, Rosicler Manfron² e Marcelo Hemkemeier¹

¹ Programa de Pós Graduação em Engenharia, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo (marceloh@upf.br)

² Laborplan – Laboratório de Análises de Água do Planalto Médio Ltda (rosiclerm@hotmail.com)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e propor um tratamento adequado para os efluentes gerados em um laboratório de análise de leite, através de um levantamento da composição dos efluentes e do tratamento físico-químico, sendo a acidificação, diluição, adição de floculantes, auxiliar de floculação e tratamento eletrolítico as formas utilizadas. A maior remoção de DQO para o efluente 1 (DQO = 10.096 mg/L) (Composição e contagem de células somáticas) foi com 400 mg/L de policloreto de alumínio, 20 mg/L de Auxiliar de floculação, acidificado, diluído 1:3 com o efluente 3, com eletrodo horizontal e densidade de 100 A/m². Para o efluente 2 (Contagem bacteriana total) a maior remoção (DQO = 25.240 mg/L) foi com os experimentos com 400 mg/L de policloreto de alumínio, 20 mg/L de auxiliar de floculação, acidificado, diluído 3:1 com o efluente 3, com eletrodo horizontal e densidade de 150 A/m². As remoções de DQO para os efluentes 1 e 2 com 400 mg/L de policloreto de alumínio, 20 mg/L de auxiliar de floculação, acidificado, diluído e sem eletrólise foram de 16.012 mg/L e 33.691 mg/L, respectivamente. Os resultados mostram que o tratamento eletrolítico, apesar de mostrar uma porcentagem maior de remoção de DQO, se mostra inviável pelo consumo de energia, desgaste dos eletrodos e manutenção, se relacionado com o tratamento somente com acidificação, diluição e adição do auxiliar de floculação e policloreto de alumínio, que mesmo mostrando uma remoção menor de DQO, não é significativa levando-se em conta o menor custo de tratamento.

Palavras-chave: efluente de laboratório, tratamento eletrolítico, remoção de poluentes

ABSTRACT

The aim of this work was to characterize and to propose an appropriate treatment for the effluents generated in a laboratory of dairy analysis through a survey of effluents composition and physico-chemistry treatment, being the acidification, the dilution, the addition of flocculants and auxiliary flocculation and electrolytic treatment the used forms. The biggest removal of DQO for effluent 1 (DQO = 10.096 mg/L) (Composition and counting of somatic cells) had been with 400 mg/L of aluminum polichlorate, 20 mg/L of auxiliary flocculation, acidified, diluted 1:3 with the effluent 3, with horizontal electrode and density of 100 A/m². For the effluent 2 (DQO = 25.240 mg/L) (total bacterial counting) the biggest removal was with the experiments with 400 mg/L of aluminum polichlorate, 20 mg/L of auxiliary flocculation, acidified, and 150 diluted 3:1 with effluent 3, with horizontal electrode and density of 150 A/m², so that the DQO was in 25.240 mg/L. The removals of DQO for effluents 1 and 2 with 400 mg/L of aluminum polichlorate, 20 mg/L of auxiliary flocculation, acidified, diluted and without electrolysis had been of 16.012 mg/L and 33.691mg/L, respectively. The results show that the electrolytic treatment, although indicates a bigger removal percentage of DQO, shows itself impracticable by the energy consumption, consuming of the electrodes and maintenance if related with the treatment only with acidification, dilution and addition of the auxiliary flocculation and aluminum polichlorate, although it shows a lesser removal of DQO, is not significant if the lesser cost of treatment is considered.

Keywords: effluents of laboratory, electrolytic treatment, pollutants removal.

1. INTRODUÇÃO

A entrada em vigor da Instrução Normativa nº 51/2002 que regula a produção, identidade e qualidade do leite e seu transporte no País, obrigou as indústrias de laticínios no Brasil a adotarem programas de qualidade do leite, garantindo a qualidade de seus produtos e diferenciando o pagamento aos produtores que comprovarem a qualidade do leite na sua entrega.

No Brasil, os únicos laboratórios autorizados a fazer as análises de qualidade do leite previstas nesta Instrução Normativa nº 51/2002 são os laboratórios da Rede Brasileira de Laboratórios de Qualidade do Leite (RBQL), que é composta por oito laboratórios distribuídos em diferentes pontos do País. Estes laboratórios fornecem análises quanto à composição (gordura, proteína, lactose e sólidos totais), contagem de células somáticas (CCS), contagem bacteriana total (CBT) e resíduos de medicamentos. Os dados destas análises oferecem às indústrias e produtores de leite uma avaliação da situação atual do rebanho e, conseqüentemente, da qualidade do leite que é entregue às indústrias de laticínios.

Nas amostras de leite que são enviadas aos laboratórios para as análises de qualidade previstas na Instrução Normativa nº 51/2002 é adicionado o conservante azidiol para as análises de contagem bacteriana total (CBT) e o conservante Bronopol para as análises de composição e contagem de células somáticas (CCS). Estes conservantes têm por função a inibição do crescimento microbiológico. Para a realização das análises também é utilizado o corante Brometo de Ethidium, que é um composto tóxico e fortemente mutagênico. A adição dos conservantes e a utilização do corante tornam o tratamento biológico, geralmente utilizado no tratamento de efluentes contendo leite, prejudicado.

No laboratório em estudo são analisadas em torno de 37 mil amostras/mês para composição e CCS e 37 mil amostras/mês para CBT. Essa quantidade de amostras gera em torno de 1428 L/d de efluentes.

O efluente gerado em um laboratório de análise de leite gera efluentes que são grandes fontes de poluição devido a alta Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), além de apresentar nitrogênio e fósforo em excesso, podendo estimular a eutrofização de lagos e rios.

Um estudo já realizado com o efluente mostrou que somente o tratamento biológico, tanto anaeróbio como aeróbio, apesar de mostrar uma redução da carga orgânica, ainda não atingiu os parâmetros de emissão, ficando ainda em desacordo com a legislação.

O tratamento eletrolítico é um método para tratamento de efluentes que, apesar de ainda não ser muito empregado, vem sendo muito discutido e testado em diferentes tipos de efluentes. O tratamento eletrolítico consiste na conversão de energia elétrica em química através da célula eletrolítica, no qual uma corrente contínua, proveniente de fonte externa, induz reações de óxido-redução não espontâneas. As reações podem ocorrer diretamente na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica ou, indiretamente, através da ação de reagentes redox, que atuam como intermediário entre o eletrodo e os compostos presentes no efluente.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e propor um tratamento adequado para os efluentes que são gerados em um laboratório de análise de leite através de um levantamento da composição dos efluentes e do tratamento físico-químico, sendo a acidificação, diluição, adição de floculantes e Auxiliar de floculação e tratamento eletrolítico as formas utilizadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta do efluente

A coleta do efluente foi realizada em um laboratório de análise de leite localizado na Universidade de Passo Fundo (UPF), município de Passo Fundo, Rio Grande do Sul.

O material estudado foi o efluente líquido gerado no laboratório. Para determinar os pontos de coleta foi realizado um levantamento de todos os pontos geradores de efluentes e as amostras foram coletadas em três pontos diferentes, conforme tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1: Ponto de coleta e caracterização do efluente 1. Laboratório 1: Linha 1 e 2 - composição e contagem de células somáticas.

Composição	Quant. de efluente gerado L/d
leite + corante + solução de Triton 1% + solução de RBS 2% + bronopol	130
Sobras das amostras: leite com bronopol	

Tabela 2: Ponto de coleta e caracterização do efluente 2. Laboratório 2: Microbiologia - contagem bacteriana total

Composição	Quant. de efluente gerado L/d
leite + corante + solução de Triton 1% + solução de RBS 2% + azidiol + solução de buffer	138,5
Sobras das amostras: leite com azidiol	

Tabela 3: Ponto de coleta e caracterização do efluente 3. Sala de lavagem de materiais: Água da máquina industrial

Composição	Quant. de efluente gerado L/d
Sobras das amostras + detergente	960

2.2 Coleta, armazenamento e tempo entre a coleta e a análise

Para a realização dos experimentos com o efluente 1 (composição e contagem de células somáticas) foram coletados 750 mL do efluente líquido gerado e 750 mL das sobras das amostras com o conservante bronopol. Para o efluente 2 (contagem bacteriana total) foram coletados 750 mL do efluente líquido gerado e 750 mL das sobras das amostras com o conservante azidiol e, para o efluente 3 (máquina de lavagem de frascos), foram coletados 500 mL do efluente líquido gerado de cada etapa de lavagem. As coletas dos efluentes foram realizadas de segunda a quarta-feira de cada semana e mantidas refrigeradas a uma temperatura de 7°C até a realização das análises, feitas na quinta e sexta-feira.

2.3 Análise laboratorial

As análises dos efluentes brutos foram realizadas no LACE – Laboratório de Controle de Efluentes e no laboratório de aulas práticas e operações unitárias do prédio L1 (CEPA) – Centro de Pesquisa em Alimentos e do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade de Passo Fundo.

Os experimentos com os agentes floclulantes e Auxiliar de floclulação foram realizados nos Laboratórios de Química do Instituto de Ciências Exatas e Geociências da Universidade de Passo Fundo.

Os experimentos com eletrólise foram realizados no laboratório de operações unitárias do prédio L1 (CEPA) – Centro de Pesquisa em Alimentos e do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade de Passo Fundo.

Foram realizados experimentos com dois tipos de agente floculante (polímero orgânico e policloreto de alumínio), diferentes quantidades de Auxiliar de floculação, amostras acidificadas e não acidificadas, amostras diluídas e não diluídas e amostras com eletrólise. Essas variáveis foram estudadas através de diferentes planejamentos experimentais montados para avaliar a remoção de DQO.

1º) Planejamento:

Agente floculante → +1 (200 mg/L de polímero orgânico) / -1 (200 mg/L de policloreto de alumínio)

Auxiliar de floculação → -1 (20 mg/L) / +1 (60 mg/L)

Acidificação → +1 (sim) / -1 (não)

2º) Planejamento:

Agente floculante → +1 (400 mg/L de polímero orgânico) / -1 (400 mg/L de policloreto de alumínio)

Auxiliar de floculação → +1 (20 mg/L)

Acidificação → +1 (sim) / -1 (não)

Diluição → +1 (sim = Efluente 1 - 250mL efluente 1 + 750 mL água. Efluente 2 - 750mL efluente 2 + 250 mL água) / -1 (não)

3º) Planejamento:

Agente floculante → +[400 mg/L] (polímero orgânico) / -[400 mg/L] (policloreto de alumínio)

Auxiliar de floculação → +1 (20 mg/L)

Acidificação → +1 (sim) / -1 (não)

Diluição → +1 (sim = Efluente 1 - 250mL efluente 1 + 750 mL efluente 3. Efluente 2 - 750mL efluente 2 + 250 mL efluente 3) / -1 (não)

4º) Planejamento:

Eletrodos → +1 (horizontal) / -1 (vertical)

Densidade → +1 (50 A/m²) / -1 (100 A/m²)

Tempo de eletrólise → 60 minutos

Tensão → 10/20/30/40/50/60 minutos

5º) Planejamento:

Eletrodos → +1 (horizontal)

Densidade → +1 (100 A/m²) / -1 (150 A/m²)

Tempo de eletrólise → 120 minutos

Tensão → 10/20/30/40/50/60/70/80/90/100/110/120 minutos

Para os experimentos com acidificação as amostras brutas foram acidificadas com HCl 0,1 mol.L⁻¹. Após a acidificação os efluentes foram filtrados. Foi coletada uma amostra de cada efluente e adicionados os agentes floculantes e, após, elevou-se o pH de cada amostra para 7.

Para as análises de DQO utilizou-se o método de refluxo fechado, através do método colorimétrico, no qual se utiliza o dicromato de potássio como agente colorimétrico, conforme APHA, 2000.

2.4 Análise estatística

A análise estatística foi feita pela comparação de médias utilizando o método de Tukey a um nível de confiança de 95%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 4, 5 e 6 mostram os resultados das características físico-químicas para a caracterização dos efluentes brutos.

Tabela 4: Caracterização físico-química do efluente 1 (Composição e contagem de células somáticas).

Parâmetro	Resultado
DQO	166.757 mg/L
DBO ₅	42.000 mg/L
Sólidos Suspensos	51.000 mg/L
Fósforo Total	>6 mg/L
Nitrogênio Total	12.511 mg/L
pH	6,55
Condutividade	5.950 µs/cm

Tabela 5: Caracterização físico-química do efluente 2 (Contagem bacteriana total).

Parâmetro	Resultado
DQO	89.038 mg/L
DBO ₅	16.000 mg/L
Sólidos Suspensos	20.233 mg/L
Fósforo Total	>6 mg/L
Nitrogênio Total	2.970 mg/L
pH	7,09
Condutividade	3.660 µs/cm

Tabela 6: Caracterização físico-química do efluente 3 (Máquina de lavagem de frascos).

Parâmetro	Resultado
DQO	3.848 mg/L
DBO ₅	1.500 mg/L
Sólidos Suspensos	40 mg/L
Fósforo Total	>6 mg/L
Nitrogênio Total	88.3 mg/L
pH	7,26
Condutividade	225 µs/cm

Os resultados das análises mostraram que os efluentes apresentam alta Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), além de apresentar nitrogênio e fósforo em excesso, podendo estimular a eutrofização de lagos e rios. Os efluentes analisados se encontram com os parâmetros de emissão em desacordo com a legislação.

Os primeiros experimentos com os dois tipos de agente flocculante, diferentes quantidades de Auxiliar de floculação e amostras acidificadas e não acidificadas estão descritos no esquema abaixo:

Agente flocculante → +1 (200 mg/L de polímero orgânico) / -1 (200 mg/L de policloreto de alumínio)

Auxiliar de floculação → -1 (20 mg/L) / +1(60 mg/L)

Acidificação → +1 (sim) / -1 (não)

A ordem dos experimentos se encontra nas tabelas 7, 8 e 9:

Tabela 7: Experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de floculação	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	+ 1	6,24	4,57
2	+1	+1	- 1	6,24	5,05
3	+1	-1	+ 1	6,37	4,64
4	+1	-1	- 1	6,37	5,55
5	-1	+1	+ 1	6,42	4,60
6	-1	+1	- 1	6,42	3,78
7	-1	-1	+ 1	6,40	4,53
8	-1	-1	- 1	6,40	3,70

Tabela 8: Experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de floculação	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	+ 1	6,76	4,61
2	+1	+1	- 1	6,76	5,95
3	+1	-1	+ 1	6,79	4,61
4	+1	-1	- 1	6,79	5,92
5	-1	+1	+ 1	6,81	4,51
6	-1	+1	- 1	6,81	3,93
7	-1	-1	+ 1	6,78	4,59
8	-1	-1	- 1	6,78	3,85

Tabela 9: Experimentos com efluente 3 - Máquina de lavagem de frascos

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de floculação	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	+ 1	6,76	4,61
2	+1	+1	- 1	6,76	5,95
3	+1	-1	+ 1	6,79	4,61
4	+1	-1	- 1	6,79	5,92
5	-1	+1	+ 1	6,81	4,51
6	-1	+1	- 1	6,81	3,93
7	-1	-1	+ 1	6,78	4,59
8	-1	-1	- 1	6,78	3,85

Para os experimentos com acidificação as amostras brutas foram acidificadas até o pH descrito nas tabelas da coluna pH final. Após a acidificação os efluentes foram filtrados. Foi coletada uma amostra de cada efluente, adicionado os agentes floculantes e o pH foi elevado para 7. Para os experimentos sem a acidificação após a adição dos agentes floculadores o pH ficou conforme descrito nas tabelas na coluna pH final.

Os resultados das análises de DQO dos experimentos se encontram na tabela 10.

Tabela 10: Determinações de DQO dos experimentos com o efluente 1 (composição e contagem de células somáticas), 2 (contagem bacteriana total) e 3 (máquina de lavagem de frascos).

Experimento	Tipo de efluente					
	Efluente 1		Efluente 2		Efluente 3	
	DQO	Rem.(%)	DQO	Rem.(%)	DQO	Rem.(%)
Amostra bruta	198.864	-	118.332	-	36.733	-
1	183.042	7,96	91.843	22,38	18.244	50,33
2	120.465	34,19	67.666	42,82	15.222	58,56
3	136.642	25,35	71.755	39,36	27.844	24,20
4	137.176	25,06	70.866	40,11	15.044	59,04
5	163.486	10,68	77.266	34,70	1.178	96,79
6	168.286	8,06	105.710	10,67	6.156	83,24
7	168.820	7,77	54.688	53,78	19.489	46,94
8	160.109	12,53	103.221	12,77	12.733	65,33

As tabelas 11, 12 e 13 apresentam a análise estatística para as remoções de DQO em função das variáveis: tipo de floculador, concentração de Auxiliar de floculação e acidificação do efluente.

Tabela 11: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas.

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	15,512 (a)	0,042849
	1	25,110 (b)	
Auxiliar de floculação	-1	22,184 (a)	0,458571
	1	18,439 (a)	
Acidificação	-1	24,107 (a)	0,119986
	1	16,515 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Tabela 12: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	24,231 (a)	0,080176
	1	36,621 (a)	
Auxiliar de floculação	-1	31,615 (a)	0,750449
	1	29,237 (a)	
Acidificação	-1	23,028 (a)	0,031787
	1	37,824 (b)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Tabela 13: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 3 - Máquina de lavagem de frascos.

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	48,768 (a)	0,048813
	1	32,256 (b)	
Auxiliar de floculação	-1	32,822 (a)	0,069285
	1	48,203 (a)	
Acidificação	-1	44,408 (a)	0,379400
	1	36,616 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Os resultados mostraram que a quantidade de Auxiliar de floculação não influenciou na remoção de DQO para nenhum dos tipos de efluentes. O agente floculador teve uma diferença significativa para os efluentes 1 e 3, sendo que, para o efluente 1, o agente floculador que apresentou a maior remoção foi o polímero orgânico e, para o efluente 3, o policloreto de alumínio. Para os experimentos com acidificação, o único efluente que apresentou uma diferença significativa foi o efluente 2.

Os primeiros experimentos também mostraram que os efluentes 1 e 2 são de difícil tratabilidade, sendo que não foi possível precipitar a caseína através da acidificação. Os floculantes e Auxiliar de floculação também não formaram a quantidade de flocos que era esperada.

Com os dados foi esquematizado outro experimento de floculação. Como o Auxiliar de floculação não mostrou nenhuma diferença significativa para nenhum efluente, a quantidade foi fixada em 20 mg/L. Como o agente floculador mostrou uma diferença significativa para os efluentes 1 e 3, manteve-se os experimentos com os dois tipos de floculadores, mas com a quantidade de adição aumentada para 400 mg/L. Os experimentos com acidificação mantiveram-se os mesmos, e acrescentou-se na esquematização experimentos com diluições com água para os efluentes 1 e 2. O efluente 3, por já se mostrar bastante diluído, não foi realizada a diluição do mesmo.

Agente floculante → +1 (400 mg/L de polímero orgânico) / -1 (400 mg/L de policloreto de alumínio)

Auxiliar de floculação → +1 (20 mg/L)

Acidificação → +1 (sim) / -1 (não)

Diluição → +1 (sim = Efluente 1 - 250mL efluente 1 + 750 mL efluente 3. Efluente 2 - 750mL efluente 2 + 250 mL efluente 3) / -1 (não)

A ordem dos experimentos se encontra nas tabelas 14, 15 e 16:

Tabela 14: Experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de flocculação	Diluição	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	+ 1	+ 1	6,21	4,60
2	+1	+1	+ 1	- 1	6,21	4,81
3	+1	+1	- 1	+ 1	6,20	4,50
4	+1	+1	- 1	- 1	6,20	4,88
5	-1	+1	+ 1	+ 1	6,20	4,57
6	-1	+1	+ 1	- 1	6,20	3,30
7	-1	+1	- 1	+ 1	6,18	4,51
8	-1	+1	- 1	- 1	6,18	3,44

Tabela 15: Experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de flocculação	Diluição	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	+ 1	+ 1	6,52	4,58
2	+1	+1	+ 1	- 1	6,52	4,74
3	+1	+1	- 1	+ 1	6,32	4,52
4	+1	+1	- 1	- 1	6,32	5,12
5	-1	+1	+ 1	+ 1	6,50	4,55
6	-1	+1	+ 1	- 1	6,50	3,48
7	-1	+1	- 1	+ 1	6,50	4,56
8	-1	+1	- 1	- 1	6,50	3,61

Tabela 16: Experimentos com efluente 3 - Máquina de lavagem de frascos

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de flocculação	Diluição	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	-1	+ 1	7,28	3,87
2	+1	+1	-1	- 1	7,28	4,01
3	-1	+1	-1	+ 1	7,28	3,84
4	-1	+1	-1	- 1	7,28	4,20

Para os experimentos com acidificação, as amostras brutas foram acidificadas até o pH descrito nas tabelas, na coluna pH final. Após a acidificação os efluentes foram filtrados. Foi coletada uma amostra de cada efluente e adicionados os agentes flocculantes. Após a adição dos flocculantes, elevou-se o pH para 7. Para os experimentos sem a acidificação após a adição dos agentes flocculadores o pH ficou conforme descrito nas tabelas na coluna pH final.

Os resultados das análises de DQO dos experimentos se encontram na tabela 17.

Tabela 17: Determinações de DQO dos experimentos com o efluente 1 (composição e contagem de células somáticas), 2 (contagem bacteriana total) e 3 (máquina de lavagem de frascos).

Experimento	Tipo de efluente					
	Efluente 1		Efluente 2		Efluente 3	
	DQO	Rem.(%)	DQO	Rem.(%)	DQO	Rem.(%)
Amostra bruta	191.871		224.463		49.059	
1	122.302	36,26	198.982	11,35	20.022	59,19
2	42.706	77,74	197.678	11,93	22.155	54,84
3	177.294	7,60	179.545	20,01	8.407	82,86
4	111.398	41,94	81.888	63,52	10.896	77,79
5	67.073	65,04	153.472	31,63		
6	98.954	48,43	212.730	5,23		
7	89.354	53,43	59.133	73,66		
8	160.820	16,18	184.523	17,79		

As tabelas 18, 19 e 20 apresentam a análise estatística para as remoções de DQO em função das variáveis: tipo de floculador, diluição e acidificação do efluente.

Tabela 18: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas.

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	63,847 (a)	0,611921
	1	60,590 (a)	
Diluição	-1	53,192 (a)	0,001890
	1	71,245 (b)	
Acidificação	-1	64,049 (a)	0,568228
	1	60,388 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Tabela 19: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	54,717 (a)	0,617393
	1	51,136 (a)	
Diluição	-1	62,496 (a)	0,003489
	1	43,357 (b)	
Acidificação	-1	49,745 (a)	0,371810
	1	56,108(a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Tabela 20: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 3 - Máquina de lavagem de frascos.

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	86,883 (a)	0,000187
	1	71,342 (b)	
Acidificação	-1	77,542 (a)	0,541535
	1	80,683 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p < 0,05$).

Foi observado que o agente floculador não teve uma diferença significativa para os efluentes 1 e 2, mas para o efluente 3 o policloreto de alumínio mostrou uma diferença significativa na remoção de DQO em relação ao polímero orgânico. Os experimentos com diluição mostraram uma diferença significativa para os efluentes 1 e 2, sendo que a diluição influenciou positivamente para o efluente 1 e negativamente para o efluente 2. Para os experimentos com acidificação não houve uma diferença significativa para nenhum dos efluentes.

A partir dos resultados das tabelas 18, 19 e 20 foi esquematizado outro experimento de floculação. O Auxiliar de floculação e os agentes floculadores mantiveram a quantidade de adição que foi fixada em 20 mg/L para o Auxiliar de floculação e 400 mg/L para os agentes floculadores. Os experimentos com acidificação mantiveram-se os mesmos e, para os experimentos com diluições, foi utilizado o efluente 3 para diluir os efluentes 1 e 2. O efluente 3 foi escolhido para as diluições pelo motivo de que o volume gerado deste efluente é bem maior do que o volume gerado para os efluentes 1 e 2 e porque o mesmo apresenta uma Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e demais parâmetros menor que os efluentes 1 e 2.

Os experimentos com floculadores, Auxiliar de floculação, diluição e acidificação seguiram esquema abaixo:

Agente floculante → +[400 mg/L] (polímero orgânico) / -[400 mg/L] (policloreto de alumínio)

Auxiliar de floculação → +1 (20 mg/L)

Acidificação → +1 (sim) / -1 (não)

Diluição → +1 (sim = Efluente 1 - 250mL efluente 1 + 750 mL efluente 3. Efluente 2 - 750mL efluente 2 + 250 mL efluente 3) / -1 (não).

A ordem dos experimentos se encontra nas tabelas 21 e 22.

Tabela 21: Experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas

Experimento	Ag. Floculante	Auxiliar de floculação	Diluição	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	+1	+ 1	6,63	4,55
2	+1	+1	+1	- 1	6,63	3,64
5	-1	+1	+1	+ 1	6,72	4,59
6	-1	+1	+1	- 1	6,72	3,84

Tabela 22: Experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total

Experimento	Ag. Floculante	Auxiliar de floculação	Diluição	Acidificação	pH inicial	pH final
1	+1	+1	+1	+ 1	7,14	4,59
2	+1	+1	+1	- 1	7,14	4,83
5	-1	+1	+1	+ 1	7,14	4,55
6	-1	+1	+1	- 1	7,14	3,62

Para os experimentos com acidificação as amostras brutas foram acidificadas até o pH descrito nas tabelas na coluna pH final. Após a acidificação, os efluentes foram filtrados e adicionados os agentes floculantes. Após a adição dos floculantes elevou-se o pH entre 6,0 à 6,5. Para os experimentos sem a acidificação após a adição dos agentes floculadores o pH ficou conforme descrito na coluna pH final das tabelas 21 e 22.

Os resultados das análises de DQO dos experimentos se encontram na tabela 23.

Tabela 23: Determinações de DQO dos experimentos com o efluente 1 (composição e contagem de células somáticas) e 2 (contagem bacteriana total).

Experimento	Tipo de efluente			
	Efluente 1		Efluente 2	
	DQO	Rem.(%)	DQO	Rem.(%)
Amostra bruta	50.007		84.851	
1	27.252	45,50	58.540	31,01
2	34.837	30,34	34.244	59,64
5	10.778	78,45	22.748	73,19
6	35.074	29,86	59.844	29,47

O resultado estatístico dos experimentos se encontra nas tabelas 24 e 25.

Tabela 24: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas.

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	69,436 (a)	0,189839
	1	58,613 (a)	
Acidificação	-1	53,399 (a)	0,002004
	1	74,650 (b)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Tabela 25: Remoção de DQO dos experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total

Variável	Nível	Média*	p
Agente floculador	-1	68,554 (a)	0,621369
	1	63,550 (a)	
Acidificação	-1	63,038 (a)	0,533512
	1	68,066 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Os resultados mostraram que o agente floculador novamente não teve uma diferença significativa para os efluentes 1 e 2, e que a acidificação foi significativa para o efluente 1.

Os dados de remoção da tabela 23 mostraram que com a diluição e acidificação, o policloreto de alumínio mostrou uma maior eficiência na remoção de DQO do que o polímero orgânico. As porcentagens de remoção foram de 78,45 % para o efluente 1 e 73,19 % para o efluente 2 (experimento 5 para ambos os efluentes).

Para a realização da primeira eletrólise foram utilizados os dados dos experimentos da tabela 14 para o efluente 1, tabela 15 para o efluente 2 e tabela 16 para o efluente 3. O agente que se encontra no experimento 7 do efluente 2 e no experimento 3 do efluente 3 é o policloreto de alumínio. Para o efluente 1 o agente que se encontra no experimento 2 é o polímero orgânico, mas, o experimento 5 da tabela 17 mostra que o policloreto de alumínio também mostrou uma boa eficiência de remoção de DQO. Para facilitar o tratamento e por o policloreto de alumínio se mostrar eficiente para a remoção de DQO para os 3 efluentes decidiu-se fixar o mesmo como o agente floculante para os experimentos com eletrólise.

Os experimentos se encontram nas tabelas 26, 27 e 28.

Tabela 26: Experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas para a realização da eletrólise.

Experimento	Ag. Floculante	Auxiliar de floculação	Diluição	Acidificação
2	- 1	+1	+ 1	- 1

Tabela 27: Experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total para a realização da eletrólise.

Experimento	Ag. Floculante	Auxiliar de floculação	Diluição	Acidificação
7	- 1	+1	- 1	+1

Tabela 28: Experimentos com efluente 3 - Máquina de lavagem de frascos para a realização da eletrólise.

Experimento	Ag. Floculante	Auxiliar de floculação	Diluição	Acidificação
3	- 1	+1	- 1	+1

Para a realização da eletrólise foram utilizados dois tipos de eletrodos e diferentes densidades conforme esquema abaixo:

Eletrodos → +1 (horizontal) / - 1 (vertical)
 Densidade → +1 (50 A/m²) / -1 (100/ A/m²)
 Tempo de eletrólise → 60 minutos
 Tensão → 10/20/30/40/50/60 minutos
 Quantidade de efluente → 500 mL

Os resultados conforme tipo de eletrodo usado, densidade, tensão, pH e condutividade estão nas tabelas 29, 30 e 31.

Tabela 29: Variação de tensão, pH e condutividade em função do tempo, densidade e tipo de eletrodo com o efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas com eletrólise.

Experimento	Tipo eletrodo	Densidade	Tensão	pH	Condutividade
Amostra bruta				3,7	12,56
1	+1	+1	1.8/2.0/2.3/2.4/2.4/2.3/2.2	3,74	12,96
2	+1	-1	7.2/4.8/5.1/4.6/4.3/3.8/3.5	3,81	13,5
3	-1	+1	1.2/1.2/1.2/1.2/1.2/1.1/1.2	3,77	13,81
4	-1	-1	1.6/1.6/1.6/1.6/1.6/1.6/1.6	3,8	14,3

Tabela 30: Variação de tensão, pH e condutividade em função do tempo, densidade e tipo de eletrodo com o efluente 2 - Contagem bacteriana total com eletrólise.

Experimento	Tipo eletrodo	Densidade	Tensão	pH	Condutividade
Amostra bruta				3,79	11,49
1	+1	+1	1.8/1.9/1.8/1.8/1.8/1.8/1.7	3,93	12,36
2	+1	-1	2.6/2.6/2.5/2.4/2.4/2.3/2.3	4	12,52
3	-1	+1	1.3/1.3/1.3/1.2/1.2/1.2/1.2	3,82	13,06
4	-1	-1	1.5/1.6/1.6/1.6/1.6/1.6/1.7	3,93	13,74

Tabela 31: Variação de tensão, pH e condutividade em função do tempo, densidade e tipo de eletrodo com o efluente 3 - Máquina de lavagem de frascos com eletrólise.

Experimento	Tipo eletrodo	Densidade	Tensão	pH	Condutividade
Amostra bruta				3,8	11,54
1	+1	+1	1.9/1.9/1.8/1.8/1.8/1.8/1.8	3,93	12,07
2	+1	-1	2.7/2.5/2.5/2.5/2.4/2.5/2.4	4,34	11,34
3	-1	+1	1.5/2.4/1.5/1.3/1.3/1.2/1.2	3,83	12,27
4	-1	-1	3.6/2.4/2.1/1.9/1.7/1.7/1.7	4,32	11,26

Os resultados mostraram que a uma tendência de aumento do pH e da tensão com o aumento de densidade. Com o aumento da condutividade houve uma pequena diminuição na tensão inicial. As análises de DQO dos experimentos após a realização da eletrólise se encontram na tabela 32.

Tabela 32: Determinações de DQO dos experimentos com o efluente 1 (composição e contagem de células somáticas), 2 (contagem bacteriana total) e 3 (máquina de lavagem de frascos).

Experimento	Tipo de efluente					
	Efluente 1		Efluente 2		Efluente 3	
	DQO	Rem.(%)	DQO	Rem.(%)	DQO	Rem.(%)
A. bruta	126.450		119.339		13.415	
1	116.376	7,97	98.954	17,08	8.745	34,81
2	118.628	6,19	95.399	20,06	9.563	28,71
3	119.102	5,81	107.724	9,73	10.357	22,79
4	124.435	1,59	104.287	12,61	10.748	19,88

As tabelas 33, 34 e 35 apresentam a análise estatística para as remoções de DQO em função das variáveis: tipo de eletrodo e densidade de corrente.

Tabela 33: Resultados dos experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas após a realização da eletrólise.

Variável	Nível	Média*	p
Tipo de eletrodo	-1	35,801 (a)	0,084388
	1	38,051 (a)	
Dens. De corrente	-1	35,926 (a)	0,131826
	1	37,926 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Tabela 34: Resultados dos experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total após a realização da eletrólise.

Variável	Nível	Média*	p
Tipo de eletrodo	-1	40,782 (a)	0,003855
	1	45,714 (b)	
Dens. de corrente	-1	44,224 (a)	0,338308
	1	42,271 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Tabela 35: Resultados dos experimentos com efluente 3 - Máquina de lavagem de frascos após a realização da eletrólise.

Variável	Nível	Média	p
Tipo de eletrodo	-1	23,000 (a)	0,000766
	1	33,204 (b)	
Dens. de corrente	-1	25,897 (a)	0,246063
	1	30,307 (a)	

* Letras diferentes representam médias com valores diferentes significativamente ($p < 0,05$) e letras iguais significa que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

Os resultados mostraram que houve diferença em relação ao tipo de eletrodo usado para os efluentes 2 e 3 sendo que o eletrodo vertical mostrou melhor desempenho que o eletrodo horizontal. A densidade de corrente não mostrou uma diferença significativa para nenhum dos efluentes. A tabela 32 mostra que a remoção de DQO não foi significativa mesmo depois da realização da eletrólise.

Para a realização de outro experimento com eletrólise foram utilizados os dados dos experimentos das tabelas 21 para o efluente 1 e tabela 22 para o efluente 2.

Os experimentos se encontram nas tabelas 36 e 37.

Tabela 36: Experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas para a realização da eletrólise.

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de floculação	Diluição	Acidificação
5	- 1	+1	+1	+ S

Tabela 37: Experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total para a realização da eletrólise.

Experimento	Ag. Flocculante	Auxiliar de floculação	Diluição	Acidificação
5	- 1	+1	+1	+ S

Para a realização da eletrólise foi utilizado somente o eletrodo vertical que foi o eletrodo que mostrou um melhor desempenho conforme as médias das tabelas 34 e 35. Foi aumentado a densidade e o tempo de eletrólise conforme esquema abaixo:

Eletrodos → +1 (horizontal)

Densidade → +1 (100 A/m²) / -1 (150 A/m²)

Tempo de eletrólise → 120 minutos

Tensão → 10/20/30/40/50/60/70/80/90/100/110/120 minutos

Quantidade de efluente → 1000 mL

Os resultados de densidade, tensão, pH e condutividade estão nas tabelas 38 e 39.

Tabela 38: Variação de tensão, pH e condutividade em função do tempo e densidade com o efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas com eletrólise.

Experimento	Tipo eletrodo	Densidade	Tensão	pH	Condutividade
Amostra bruta				4,7	2,43
1	+1	+1	2.2/2.1/2.1/2.1/2.1/2.1/2.1	10,28	12,25
			2.1/2.0/2.0/2.0/2.0/2.0		
2	+1	-1	2.6/2.5/2.4/2.4/2.3/2.3/2.3	10,89	11,3
			2.3/2.3/2.2/2.2/2.2/2.2		

Tabela 39: Variação de tensão, pH e condutividade em função do tempo e densidade com o efluente 2 - Contagem bacteriana total com eletrólise.

Experimento	Tipo eletrodo	Densidade	Tensão	pH	Condutividade
Amostra bruta				4,67	3,91
1	+1	+1	2.2/2.1/2.0/2.0/2.0/2.0/2.0	7,09	13,55
			1.9/1.9/1.9/1.9/1.9/1.9		
2	+1	-1	2.7/2.6/2.5/2.5/2.4/2.3/2.3	7,34	15,21
			2.3/2.3/2.3/2.3/2.3/2.3		

Os resultados mostraram que a uma tendência de aumento do pH, tensão e condutividade com o aumento de densidade. Com o aumento da condutividade houve uma pequena diminuição na tensão inicial

Após as eletrólises as amostras foram encaminhadas ao laboratório LACE para as análises finais. Primeiro foram realizadas as análises de DQO para os efluentes 1 e 2 nas respectivas ordens. Os resultados das análises para DQO se encontram nas tabelas 40 e 41.

Tabela 40: DQO dos experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas após a eletrólise.

Parâmetro	Resultado
DQO (experimento 1)	10.096 mg/L
DQO (experimento 2)	10.193 mg/L

Tabela 41: DQO dos experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total após a eletrólise.

Parâmetro	Resultado
DQO (experimento 1)	28.541 mg/L
DQO (experimento 2)	25.240 mg/L

Após os resultados das análises de DQO foram feitas as análises de DBO, sólidos suspensos, fósforo total, nitrogênio total, pH e condutividade para as amostras das tabelas 40 e 41 que tiveram menor DQO. Os resultados obtidos estão nas tabelas 42 e 43.

Tabela 42: Resultados das análises para o efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas após a realização da eletrólise.

Parâmetro	Resultado
DQO (ordem 1)	10.096 mg/L
DBO ₅	3.940 mg/L
Sólidos Suspensos	830 mg/L
Fósforo Total	>6 mg/L
Nitrogênio Total	363,5 mg/L
pH	9,60
Condutividade	11.580 μ s/cm

Tabela 43: Resultados das análises para o efluente 2 - Contagem bacteriana total após a realização da eletrólise.

Parâmetro	Resultado
DQO (ordem 2)	25.240 mg/L
DBO ₅	8.745 mg/L
Sólidos Suspensos	1.348 mg/L
Fósforo Total	>6 mg/L
Nitrogênio Total	528,3 mg/L
pH	6,74
Condutividade	12,840 μ s/cm

Os resultados das tabelas 42 e 43 mostram que houve uma boa redução com os experimentos realizados. A diferença entre a DQO e DBO ficou menor, tornando o efluente mais biodegradável.

Também foram realizadas análises de DQO somente com o efluente diluído, acidificado, com o agente flocculante, Auxiliar de floculação e sem eletrolise os dados se encontram nas tabelas 44 e 45.

Tabela 44: Resultados da DQO dos experimentos com efluente 1 - Composição e contagem de células somáticas sem eletrólise.

Parâmetro	Resultado
DQO	16.012 mg/L

Tabela 45: Resultados da DQO dos experimentos com efluente 2 - Contagem bacteriana total sem eletrólise.

Parâmetro	Resultado
DQO	33.691 mg/L

Os resultados das tabelas 44 e 45 mostram que houve uma boa remoção de DQO somente com o efluente diluído, acidificado, com o agente floculante, Auxiliar de floculação e sem eletrolise.

4. CONCLUSÕES

Nas condições experimentais estudadas, a diluição com o efluente 3 (máquina de lavagem de frascos) se mostrou um fator muito importante, devido a mesma dar melhores condições de tratabilidade aos efluentes.

Os resultados finais mostram que os efluentes tornaram-se mais biodegradáveis após os tratamentos.

O eletrodo vertical mostrou um melhor desempenho que o eletrodo horizontal.

O tratamento eletrolítico, apesar de mostrar uma porcentagem maior de remoção de DQO, se mostra inviável pelo consumo de energia, desgaste dos eletrodos e manutenção se relacionado com o tratamento somente com acidificação, diluição e adição do Auxiliar de floculação e policloreto de alumínio que, apesar de mostrar uma remoção menor de DQO, a mesma não é significativa se levado em conta o menor custo que o tratamento irá ter.

Apesar da boa redução de DQO, DBO, sólidos suspensos, fósforo total, nitrogênio total os efluentes ainda não se encontram dentro dos padrões estabelecidos na Resolução Consema N.º 128/2006.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington: APHA, 2000.

ANGELIS, D. F.; CORSO, C. R.; BIDOIA, E. D. Eletrolise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*, v.27, n.3, p.387-392, jan./fev. 2004.

ARRUDA, L. J. Tratamento de Efluentes de uma Indústria Petroquímica pelo Processo Eletrolítico. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BIDÒIA, E. D; NOTOYA, E. Y. Tratamento eletrolítico de efluente contendo fenol com eletrodos DSA[®]. In: 17ª REUNIÃO ANUAL DO INSTITUTO BIOLÓGICO, São Paulo, 2004. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/arquivos/V71_supl_raib/295.PDF>. Acesso em: 16 fev. 2006.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Eletroflotação: princípios e aplicações. São Carlos: Editora RiMa, 2004.

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

GIORDANO, G. Análise e formulação de processos para tratamento de chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GARCIA, T. V. Remoção de algas através da eletroflotação - Tratamento eletrolítico seguido de filtração direta no tratamento de água de abastecimento. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

HEMKEMEIER, M. Estudo do tratamento eletrolítico aplicado à efluente líquido de abatedouro avícola. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

IBANEZ, J. G. Saneamento Ambiental por Métodos Eletroquímicos: I – Tratamento de Soluções Aquosas. Química Nova, n.15, p.45-48, maio. 2002.

NUNES, J. A. Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais. 3. ed. rev. e ampl. Aracaju: Gráfica e Editora Triunfo Ltda, 2001.

OLIVEIRA, G. A.; SALES, P. T. F.; BRITO, N. N. Eletroquímica e meio ambiente – estudos mecanísticos e possibilidades de aplicação. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, São Paulo, 2003.

RÉGIS, G; BIDOIA, E. D. Análise da variação de concentração de compostos tóxicos em efluente químico transformados pelo processo eletrolítico com eletrodo Ti/TiRuO₂. In: 17ª REUNIÃO ANUAL DO INSTITUTO BIOLÓGICO, São Paulo, 2004a. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/arquivos/V71_supl_raib/294.PDF> .Acesso em: 16 fev. 2006.

_____. Processo eletrolítico utilizado para melhorar as condições de efluentes de indústria produtora de aditivos para borracha visando o seu reuso. In: 17ª Reunião Anual do Instituto Biológico, São Paulo, 2004b. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/arquivos/V71_supl_raib/299.pdf> Acesso em: 16 fev. 2006.

SILVA, A. C. L. Utilização do Tratamento Eletrolítico na Remoção de corantes Sulfurosos de Efluentes Industriais Têxteis. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

WILL, I. B. S. Tratamento de Efluentes da Indústria de Laticínios Utilizando o Processo Eletrolítico. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

WINDEL, G. W. Processos eletrolíticos para a depuração de esgotos – Uma revisão secular. Revista DAE, v. 45, n. 140, p. 50-54, mar. 1985a.

_____. O processo eletrolítico. Revista DAE, v. 45, n. 142, p. 247, set. 1985b.

_____. Ainda o processo eletrolítico. Agora os resíduos industriais. Revista DAE, v. 46, n. 144, p. 20-21, mar. 1986.

_____. Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro: ABES, 1998.