

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

RAFAEL COELHO CICILIATO

**TRATAMENTO DE ÁGUAS CINZAS SINTÉTICA PARA FINS DE
REÚSO ATRAVÉS DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2013

RAFAEL COELHO CICILIATO

**TRATAMENTO DE ÁGUAS CINZAS SINTÉTICA PARA FINS DE
REÚSO ATRAVÉS DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS.**

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado a Disciplina
de Trabalho de Conclusão de
Curso da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Alexei
Lorenzetti Novaes Pinheiro

LONDRINA
2013

RESUMO

Os comportamentos eletroquímicos de catodos e anodos Fe e Al em solução de água cinza sintética foram investigado usando técnicas eletroquímicas padrão e métodos de análise de qualidade de água. A eficiência do método eletroquímico baseado na eletrocoagulação e eletroflotação para remoção de turbidez, DQO e sólidos foi discutida com base na análise dos processos eletroquímicos que ocorrem na célula unitária eletrolisador. Os processos anódicos e a queda ôhmica foram identificados como as principais fontes de sobrepotenciais que contribuem para a voltagem total da célula e, portanto, para consumo de energia do método. Por outro lado, os processos catódicos e o material do cátodo desempenham papéis menores no comportamento eletrolisador. Os processos relacionados com a instabilidade de transição entre os estados de dissolução ativa do ânodo e passivação durante a dissolução determinaram o balanço entre o influxo de coagulante e a remoção de sólidos por eletroflotação. Dessa forma, as características do filme superficial formado no ânodo afeta diretamente a eficiência do tratamento eletroquímico de águas cinzas. A correlação entre o comportamento eletroquímico dos ânodos e as características da água cinza tratada permitiu obter uma compreensão mais profunda dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação aplicados ao tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: Eletrólise, águas cinzas sintética e reator em batelada.

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of Fe and Al cathodes and anodes in synthetic greywater solution was investigated using standard electrochemical techniques and water quality analysis methods. The efficiency of COD, turbidity and solids removal of the electrocoagulation and electroflotation method for greywater treatment was discussed on the basis of the electrochemical processes occurring in the electrolyzer unit cell. The anodic processes and ohmic drop were found to be main source of overpotentials determining the overall cell voltage and power consumption whereas the cathodic processes and the cathode material play minor roles in the electrolyzer behaviour. The unstable processes related to the active – passive transition of surface film during the anode dissolution determine the balance between coagulant inflow and solids removal by electroflotation thus directly affecting the efficiency of the electrochemical treatment of greywater. The correlation between electrochemical behaviour of the anodes and the characteristics of the recycled greywater allowed us to obtain further insight into the electrocoagulation and electroflotation processes applied to wastewater treatment.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me dar a Vida.

Agradeço a minha família por me dar condições financeiras e psicológicas para estudar durante os cinco anos da faculdade.

Agradeço ao professor Alexei por me orientar, ao professor Ricardo por me coorientar. Agradeço aos professores Fazolo e Bruno.

Agradeço o auxílio dos auxiliares de laboratório.

Agradeço a força de todos os amigos.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – ELETRODOS UTILIZADOS NO ELETROLISADOR PARA TRATAMENTO DE ÁGUA CINZA.....	29
FIGURA 02 - UNIDADE DE TRATAMENTO ELETROQUÍMICO COM AS CONEXÕES DO SISTEMA DE CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS.	30
FIGURA 03 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA USANDO FE COMO AMBOS CÁTODOS E ÂNODOS. ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS 1,0 CM E 0,5 CM.....	36
FIGURA 04 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA USANDO FE COMO ÂNODO E CÁTODOS DE FE E AL. ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS 1,0 CM. MESMO QUE EM, PARA ESPAÇAMENTO DE 0,5 CM.	38
FIGURA 05 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA USANDO AL COMO AMBOS CÁTODO E ÂNODO. ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS 1,0 CM E 0,5 CM.....	39
FIGURA 06 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DOS ÂNODOS E CÁTODOS DE FE. ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS DE 1,0 CM E 0,5 CM. REGIÃO ESTENDIDA DA CURVA DE POLARIZAÇÃO DO ÂNODO DE FE MOSTRANDO AS REGIÕES DE INSTABILIDADE E DE PASSIVAÇÃO.....	46
FIGURA 07 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS ELETRODOS DE FE NA SOLUÇÃO NA ÁGUA CINZA SINTÉTICA. OSCILAÇÕES DE POTENCIAL DO ÂNODO NO REGIME INSTÁVEL PARA ALTAS VOLTAGENS NA CÉLULA UNITÁRIA. ESPAÇAMENTO 1,0 CM.....	48
FIGURA 08 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DOS ÂNODOS E CÁTODOS DE AL. ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS DE 1,0 CM E 0,5 CM. REGIÃO ESTENDIDA DA CURVA DE POLARIZAÇÃO DO ÂNODO DE AL MOSTRANDO AS REGIÕES DE INSTABILIDADE.....	51
FIGURA 09 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS ELETRODOS DE AL NA SOLUÇÃO NA ÁGUA CINZA SINTÉTICA COM DIFERENTES POTENCIAIS DE INVERSÃO DE VARREDURA. EM (B), OS SUCESSIVOS CICLOS SÃO NUMERADOS.....	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - GERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR DISPOSITIVO SANITÁRIO PARA UMA RESIDÊNCIA DE 4 HABITANTES.	12
TABELA 02 - GERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR DISPOSITIVO SANITÁRIO PARA UMA RESIDÊNCIA DE 4 HABITANTES.	13
TABELA 03 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E BACTERIOLÓGICAS DAS ÁGUAS CINZAS DE MÁQUINA DE LAVAR ROUPAS.	13
TABELA 04 –PARÂMETROS PARA REÚSO DE ÁGUAS CONFORME NBR ABNT 13969/1997.....	14
TABELA 05 – PARÂMETROS PARA ÁGUA DE REÚSO, CONFORME PIO ET AL., 2005.....	16
TABELA 06 - DADOS DE PERFORMANCE DE TECNOLOGIAS SIMPLES...	19
TABELA 07 - DADOS DE PERFORMANCE DE TECNOLOGIAS QUÍMICAS..	19
TABELA 08 - DADOS DE PERFORMANCE DE TECNOLOGIAS FÍSICA	20
TABELA 09 - DADOS DE PERFORMANCE DE TECNOLOGIAS BIOLÓGICAS	21
TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DA ÁGUA CINZA SINTÉTICA.....	27
TABELA 11 – PARÂMETROS DE MONITORAMENTO E MÉTODOS UTILIZADOS.....	30
TABELA 12 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO ELETROQUÍMICO COM ELETRÓDOS DE FE. ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS DE 1,0 CM.	37
TABELA 13 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO ELETROQUÍMICO COM ELETRÓDOS DE AL. ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS DE 1,0 CM.	40
TABELA 14 – CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS QUEDAS DE POTENCIAL NO CÁTODO, NO ÂNODO E NA SOLUÇÃO PARA A VOLTAGEM TOTAL APLICADA NA CÉLULA.....	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	11
2.1 GERAL	11
2.2 ESPECÍFICOS	8
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 QUANTIDADE E QUALIDADE DE ÁGUAS CINZAS	12
3.2 PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA PARA REÚSO.....	14
3.3 MÉTODOS TRADICIONAIS DE TRTAMENTO DE ÁGUAS CINZAS .	16
3.3.1 Métodos Simples de Tratamento.....	16
3.3.2 Métodos Químico de Tratamento.....	17
3.3.3 Métodos Físico de Tratamento.....	17
3.3.4 Métodos Biológico de Tratamento.....	17
3.4 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS.....	18
3.4.1 Eletrocoagulação.....	22
3.4.2 Eletroflotação.....	23
3.4.3 Eletrooxidação.....	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1 ÁGUA CINZA.....	27
4.2 ELETROLISADOR.....	28
4.2.1 Materiais Eletródicos.....	28
4.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	29
4.4 PARÂMETROS MONITORADOS.....	30
4.4.1 pH e Condutividade	31
4.4.2 Turbidez e Cor.....	31
4.4.3 Sólidos.....	32
4.4.4 DQO.....	33

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 COMPORTAMENTO ELETROQUIMICO DA CÉLULA UNITÁRIA EM MEIO ÁGUA CINZA.....	35
5.2 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA TRATADA POR ELETROCOAGULAÇÃO / ELETROFLOTAÇÃO	41
5.3 ANÁLISE DOS PROCESSOS ELETROQUIMICOS INDIVIDUAIS NO ELETROLISADOR.....	45
5.4 APRECIÇÃO GERAL DO PROCESSO EM TERMOS DO COMPORTAMENTO ELETROQUIMICO DO ELETROLISADOR.....	54
6. CONCLUSÃO.....	58
7. REFERÊNCIA.....	59

1 INTRODUÇÃO

Consideráveis esforços têm sido dedicados na investigação e adoção de sistemas de reutilização de águas residuais. Este esforço é justificado pelo risco de escassez de fontes de água doce, provocada pela crescente demanda devido ao aumento da população e do padrão de vida. Segundo os dados divulgados em 2010 pelo Fundo de População das Nações Unidas (Fnuap), a população mundial é de 6,9 bilhões de habitantes. De acordo com as estimativas da Organização das Nações Unidas (ONU), em 2050 o contingente populacional do planeta será de 9,3 bilhões de habitantes, e no final do século chegará a 10,0 bilhões de habitantes, partindo-se do pressuposto que para esse cenário as taxas de fecundidade diminuirão ao longo do tempo. O aumento da população, não só aumenta a demanda de água pelo consumo individual, mas indiretamente pela expansão das atividades agrícolas e industriais (CHIN et al., 2009). O setor agrícola exerce o maior consumo de água doce do planeta, sendo responsável por 70%. Em segundo lugar vem o consumo doméstico, com 23%, aumentando em média 4% desde 1990. Por último vem o setor industrial com 7% (TERPSTRA, 1999).

No Brasil, grande parte da população é afetada pela escassez de água em regiões urbanas, interferindo no crescimento da atividade econômica, adiando o progresso. Essa realidade, presenciada por várias cidades brasileiras, em que o abastecimento de água se encontra ameaçado, tanto em quantidade, na ocorrência de períodos de escassez hídrica, quanto em qualidade, devido à modificação na qualidade da água por poluição (GONÇALVES, 2004).

As águas residuais, se tratadas, são uma potencial fonte alternativa de água para amenizar a pressão sobre fontes naturais de água doce. Em termos globais, a aplicação mais comum para águas residuais tratadas é a irrigação, entretanto podem ter também aplicações urbanas como na indústria, recreação e uso doméstico no qual não é requerida potabilidade (GONÇALVES, 2006).

Potenciais fontes de água identificadas para reuso urbano são o esgoto doméstico, as águas cinzas e a água de chuva. São consideradas águas cinzas todo esgoto doméstico excluindo a água do vaso sanitário e da pia de

cozinha (MAY, 2009). A vantagem na utilização de águas cinzas para reúso se deve ao fato de serem uma fonte pouco contaminada por atividade humana e com baixo teor de material orgânico. A água cinza representa cerca de 70% da água consumida nas residências, contendo 30% do total da matéria orgânica e 9-20% de nutrientes. Além disso, a reutilização de águas cinzas *in loco* nas residências poderia suprir a demanda de água para vaso sanitário, jardinagem e lavagem de carro e pisos (PIDOU et al., 2007). Um estudo realizado na cidade de São Paulo-SP em 2005, revelou que o vaso sanitário consome cerca de 29% da água potável, ao passo que águas cinzas têm potencial para substituir até 43% da água potável, contabilizando a água de banho, máquina de lavar roupas e tanque (GONÇALVES, 2006).

Os métodos convencionais de tratamento de águas cinzas envolvem filtração grosseira ou por membrana, seguida de desinfecção, métodos biológicos baseados em tecnologias como biodisco ou filtro biológico aerado. Métodos envolvendo separador físico simples acoplado com processos de desinfecção e biorreatores de membrana (MBR) também têm sido testados para tratamento de águas cinzas (PIDOU et al., 2007).

Um método alternativo para o tratamento de efluentes é baseado nos processos eletroquímicos de eletrocoagulação e eletroflotação (WIENDL, 1998). Nesse processo, o efluente passa por um reator eletroquímico ou eletrolisador em regime de fluxo ou de batelada (sob vigorosa agitação) onde processos eletroquímicos ocorrentes no cátodo e no ânodo produzem simultaneamente espécies coagulantes (íons Fe(II), Fe(III) ou Al(III) e microbolhas de gases (H_2 ou O_2) que promovem a flotação do material sólido coagulado. As principais vantagens do tratamento eletroquímico é que ele é rápido, compacto e não necessita a adição de coagulantes (LIN et al., 2005). Estas características o tornam especialmente atrativo para aplicações *in loco*. As condições de operação dos eletrolisadores na aplicação do método eletroquímico dependem diretamente das características do efluente a ser tratado. Diversos estudos voltados à determinação das condições ótimas de operação e avaliação da viabilidade do tratamento eletroquímico tem sido relatados na literatura para diversos efluentes Chen (2004), mas tem sido pouco explorado até o presente no tratamento de águas cinzas (PIDOU, 2007).

Visando contribuir com o desenvolvimento de tecnologias alternativas para reciclagem de águas residuais, esse estudo tem como proposta central a investigação de sistemas-modelo de eletrolisadores, utilizando técnicas eletroquímicas e métodos de análise de qualidade da água para avaliação do desempenho no tratamento de águas cinzas. Nos tópicos seguintes serão apresentados o estado atual dos métodos de tratamento e da caracterização das águas cinzas, bem como dos mecanismos atuantes no tratamento eletroquímico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem com objetivo geral o estabelecimento das condições de operação de reatores eletroquímicos para tratamento de água cinza para reúso, baseando-se na análise comparativa de parâmetros de qualidade da água tratada, interpretada sob a ótica da fundamentação teórica dos processos eletroquímicos ocorrentes no eletrolisador.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1- Determinar experimentalmente o comportamento eletroquímico de eletrodos de ferro e alumínio em meio de água cinza sintética que mimetiza o efluente de tanques e máquinas de lavar roupa.

2- Verificar experimentalmente a eficiência de remoção de DQO, sólidos, turbidez e cor da água cinza sintética tratada no reator eletroquímico utilizando eletrodos de ferro e alumínio.

3- Determinar as quedas de potencial devido à polarização do cátodo, do ânodo e no seio do eletrólito (queda ôhmica) para identificar o processo limitante em termos de consumo energético em cada condição de operação do reator.

4- Estabelecer a relação entre os processos anódico e catódico ocorrentes nos eletrodos de ferro e alumínio e a eficiência do tratamento eletroquímico utilizando esses materiais como eletrodo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 QUANTIDADE E QUALIDADE DE ÁGUAS CINZAS

Por sua definição, águas cinzas são efluentes gerados pelo uso de banheiras, chuveiro, lavatórios e máquina de lavar roupas. Quantitativamente, tanto a demanda quanto a produção de águas se relaciona com o uso de água dentro das residências, que varia conforme a região, clima e hábitos culturais da população (ROSE, 1991; GONÇALVES, 2006;). Na região do Arizona nos E.U.A, este volume é entorno de $117 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (FOSTER e DeCOOK, apud ROSE, 1991), enquanto na Califórnia pode-se chegar a $223 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, calculados por INGHAM, apud ROSE (1991). A Tabela 1 mostra a distribuição da geração de águas residuais para diferentes tipos de dispositivos sanitários em uma residência de 4 habitantes, conforme dados da agência de saúde australiana (NSW HEALTH, 2002).

Tabela 1 - Geração de águas residuais por dispositivo sanitário para uma residência de 4 habitantes.

Origem	Esgoto bruto total		Água cinza total	
	Total %	l/dia	Total %	l/dia
Bacia sanitária	32	186	-	-
Lavatório	5	28	8	28
Chuveiro	33	193	54	193
Cozinha	7	44	-	-
Lavanderia	23	135	38	135
Total	100	586	100	356

Fonte : NSW HEALTH, 2002.

Para estimar a vazão diária de águas cinzas produzidas em uma residência, faz-se necessário obter informações como a vazão específica dos dispositivos sanitários, associados a realidade de seus usos, como por exemplo a frequência de utilização e duração (SANTOS, 2002). Tomando por base os dados de consumo publicados no site da empresa DECA (www.deca.com.br), Gonçalves e Bazzarela (2005) chegaram nos valores apresentados na Tabela 2 para distribuição do geração de águas residuais em residências brasileiras, considerando 4 habitantes por residência. Embora a

quantidade de águas cinzas gerada varie em diferentes países e regiões, a porcentagem de água cinza em relação ao total fica sempre entre 60 a 70%, não variando grandemente (CHANG e CORNEL, 2007).

Tabela 2 - Geração de águas residuais por dispositivo sanitário para uma residência de 4 habitantes.

Vaso Sanitário	Lavatório	Chuveiro	Pia de cozinha	Tanque	Máquina de lavar roupas
3 descargas/dia	3 min/dia	10 L/mim	15 min/dia	5 mim/dia	3 ciclos/semana
12 L/descarga	10 L/mim	12 L/mim	10 L/mim	10 L/mim	210 L/ciclo
14%	12%	47%	14%	5%	8%

Fonte: GONÇALVES 2006.

As propriedades físico-químicas das águas cinzas variam conforme a fonte selecionada como máquina de lavar, chuveiro, etc. Por esse motivo, vários autores segregam o efluente de um conjunto de aparelhos sanitários, dessa forma mantendo as características da água a ser tratada mais bem definidas (GONÇALVES, 2006). A composição típica da água cinza proveniente de máquina de lavar roupas é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Características físicas, químicas e bacteriológicas das águas cinzas de máquina de lavar roupas.

Parâmetro	Valores
Turbidez NTU	50 – 210
pH	9,3 – 10
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	190 – 1400
Alcalinidade (mg CaCO_3)	83 – 200
DBO_5 (mg/L)	48 – 290
Óleos e graxas (mg/L)	8,0 – 35
Cloreto (mg/L)	9,0 – 88
NKT (mg/L)	1,0 – 40
N-NH_4^+ (mg/L)	< 0,1 – 1,9
$\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2$ (mg/L)	0,1 – 0,31
P – total (mg/L)	0,062 – 42
Coliformes totais (UFC)	$3,3 \cdot 10^5$

Fonte: ERIKSSON et al., 2002 apud BAZZARELA, 2005, p.40

3.2 PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA PARA REÚSO

A ABNT NBR 13969/1997. Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação, faz uma breve menção sobre parâmetros para reúso de esgotos domésticos ou com características similares. De acordo com essa NBR, são definidas as seguintes classes de águas de reúso em função de sua aplicação:

- Classe 1: Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água, com possível aspiração de aerossóis pelo operador, incluindo chafariz;
- Classe 2: Lavagem de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafariz;
- Classe 3: reúso nas descargas dos vasos sanitários. Normalmente, as águas de enxágue das máquinas de lavar roupas satisfazem a este padrão, sendo necessária apenas o tratamento de cloração;
- Classe 4: reúso nos pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou sistema de irrigação pontual.

Para cada finalidade mencionada acima, a NBR define os parâmetros e requisitos para reúso de águas que são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros para reúso de águas, conforme ABNT NBR 13969/1997.

Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
pH	entre 6 e 8	--	--	--
Turbidez (NTU)	< 5	< 5	< 10	--
Sólido dissolvido total (SDT) (mg/L)	< 200	--	--	--
Cloro residual (mg/L)	entre 0,5 1,5	> 5	--	--
Coliforme fecal (NMP/100 mL)	< 200	< 500	< 500	< 5000
Oxigênio dissolvido (mg/L)	--	--	--	> 2

Fonte: ABNT NBR 13969/1997.

A ABNT NBR 13969/1997, define poucos parâmetros para avaliar a qualidade da água. Pio et al (2005) propõem outros parâmetros a serem

monitorados bem como seus valores mínimos como padrões de qualidade de água de reúso específicos para determinada finalidade. Esses autores também dividem as águas de reúso em quatro classes de acordo com suas finalidades e exigências, no entanto de modo diferente daqueles definidos pela ABNT NBR 13696/1997:

- Água de Reúso Classe 1: destinadas a descarga de bacias sanitárias, lavagem de pisos, fins ornamentais (chafariz, espelho d'água), lavagem de roupas e veículos. O fator estético tem grande importância nas águas de reúso classe 1, sendo exigido alto grau de transparência e ausência de odor, cor, espuma e qualquer forma de substâncias ou materiais flutuantes;
- Água de Reúso Classe 2: aplicadas nas várias fases associadas à construção civil como a lavagem de agregados e preparação de concreto;
- Água de Reúso Classe 3: destinadas à irrigação de áreas verdes e rega de jardins. Para essa finalidade, a maior preocupação é a possibilidade de contaminações biológicas e químicas, incidindo no homem e no meio ambiente, particularmente, ao operário que exerce a função nesse ambiente;
- Água de Reúso Classe 4: uso preponderante no resfriamento de equipamentos de ar condicionado (torres de resfriamento).

A Tabela 5 apresenta os requisitos para as classes de reúso definidos por Pio et al (2005). Nessa tabela, os valores dos parâmetros mostrados para qualidade de água de reúso classe 1 são os mais restritivos desta classe, aplicado quando a destinação for a lavagem de roupas. Além disso, as águas de reúso classes 3 e 4 exigem outros parâmetros associados à toxicidade e concentrações de íons específicos, não arrolados na Tabela 5.

Os padrões de qualidade de água para reúso das Tabelas 4 e 5 servem de diretrizes para escolha e avaliação da eficiência dos diversos métodos de tratamento para reúso de águas cinzas. As características gerais de cada método quanto a sua fundamentação, processos envolvidos e eficiência no tratamento de águas cinzas são apresentadas a seguir.

Tabela 5 – Parâmetros para água de reúso, conforme PIO et al., 2005.

Parâmetros	classe 1	classe 2	classe 3	classe 4 [#]
Coliformes fecais (N/mL)	ND	≤ 1000	≤ 2	
Coliformes totais (NMP/100 mL)				≤ 2,2
pH	6,0 - 8,0	6,0 - 9,0	6,0 - 9,0	5,0 - 8,3/6,8 - 7,2
Cor (un. Pt Co)	≤ 10		≤ 30	
Turbidez (NTU)	≤ 2		≤ 5	
Óleos e graxas (mg/L)	≤ 1	≤ 1		
DQO (mg/L)				≤ 75/75
DBO (mg/L)	≤ 10	≤ 30	≤ 20	
Compostos orgânicos voláteis	AU	AU		
Nitrogênio total (mg/L)			5 - 30	
Nitrato (mg/L)	< 10			
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	≤ 20			
Nitrito (mg/L)	≤ 1			
Fósforo total (mg/L)	≤ 0,1			
Sólido suspenso total (SST) (mg/L)	≤ 5	≤ 30	≤ 20	≤ 5000/100
Sólido dissolvido total (SDT) (mg/L)	≤ 500			≤ 1000/500
Dureza (mg/L)				≤ 850/650

ND = Não Detectável; AU = Ausentes

([#]) sem recirculação/com recirculação

Fonte: PIO et al., 2005.

3.3 MÉTODOS TRADICIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CINZAS

3.3.1 Métodos Simples de Tratamento

As tecnologias simples para recuperação de águas cinzas são usualmente aplicadas em duas etapas: a primeira consiste em um processo de filtração grosseria ou sedimentação, para remoção dos sólidos de maior tamanho; a segunda etapa consiste de desinfecção. As tecnologias simples fornecem um tratamento de águas cinzas com baixa eficiência em termos de remoção de matéria orgânicos e sólidos. Em termos numéricos, estes métodos proporcionam remoções médias de 70, 56 e 49%, para demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos (SS) e turbidez (PIDOU, 2007), respectivamente, como pode ser visto na Tabela 6.

3.3.2 Métodos Químicos de Tratamento

Tecnologias químicas são pouco utilizadas no tratamento de águas cinzas, de acordo com a revisão feita por Pidou (2007) cujos dados são reproduzidos na Tabela 7. Os tratamentos químicos aplicados ao reúso de águas cinzas de lavanderia consistem principalmente do processo de coagulação com alumínio, aliado a processos de filtração em areia e de sequestro, por carvão ativado granular (GAC).

3.3.3 Métodos Físicos de Tratamento

O tratamento físico consiste basicamente no processo de filtração seguido, às vezes, de uma etapa de desinfecção. Sua diferença em relação aos classificados como métodos simples é o fato do processo de filtração envolver aparatos mais elaborados. O tratamento físico pode ser dividido em duas subcategorias, de acordo com o método de filtração empregado: filtro de areia e filtro de membrana. Vários autores aplicaram métodos físicos para tratamento de águas cinzas com diferentes esquemas de filtração. As eficiências dos diversos esquemas avaliados são apresentadas na Tabela 8 (Pidou, 2007).

3.3.4 Métodos Biológicos de Tratamento

Uma grande variedade de processos biológicos vem sendo utilizada para tratamento de águas cinzas. Processos como reator de filme fixo, contator rotativo biológico, filtro anaeróbio, reator de batelada, biorreatores de membrana e filtros biológico aerado (BAFs). O processo biológico não é utilizado sozinho, exceto nos casos de estações pilotos em fase de testes. Na maioria dos casos, o tratamento biológico é precedido de um pré-tratamento físico de sedimentação ou gradeamento (PIDOU, 2007) e, muito comumente, é ainda combinado com outros métodos, conforme apresentado. As eficiências desses métodos biológicos combinados são apresentadas na Tabela 9 (Pidou, 2007).

3.4 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

Métodos baseados em processos eletroquímicos têm sido testados e utilizados desde longa data (JIANG et al., 2002; CHEN, 2004; HOLT et al., 2005; BUKHARI, 2008) para tratamento dos mais diversos efluentes. Lin et al., (2005) fez uma avaliação de custo de operação de um eletrolisador, em escala piloto, para o tratamento de águas cinzas e concluíram pela viabilidade econômica deste método, mesmo sem maiores preocupações quanto às condições ótimas de operação.

O tratamento eletroquímico para águas residuais é baseado em três mecanismos de atuação distintos (CHEN, 2004): eletrocoagulação (EC),

Tabela 6 – Dados de entrada e saída de tecnologias simples.

Local	Construção /aplicação	Tratamento	TDH:h	DQO: mg/L		DBO: mg/L		Turbidez: NTU		SS: mg/L		Coli. Totais: UFC/100mL	
				Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Espanha	Hotel / vaso sanitário	gradeamento + sedimentação + desinfecção	38	171	78	-	-	20	17	44	19	-	-
Grã. B	Casa / vaso sanitário	Filtração + desinfecção	-	74	11	-	-	2	1	-	-	mqpc*	46
Grã. B	Casa / vaso sanitário	Filtração + desinfecção	-	157	47	-	-	21	7	-	-	2x10 ⁵	13
Grã. B	Casa / vaso sanitário	Filtração grosseira + desinfecção	-	-	166	-	40	-	40	-	35	-	ND
E.U.A	Casa / vaso sanitário e irrigação	Filtro de cartucho	-	-	-	-	-	21	7	19	8	2x10 ⁸	2x10 ⁶
Austrália	Casa / rega de jardim	Sedimentação + trench	-	-	-	-	-	-	-	405	100	-	-
Austrália	Casa / rega de Jardim	Sedimentação	-	-	-	-	-	-	-	310	195	-	-
Austrália	Casa / rega de jardim	Sedimentação + trench	-	-	-	-	-	-	-	155	76	-	-

* muita quantidade para contar.

Fonte: PIDOU et al., 2007.

Tabela 7 – Dados de entrada e saída de tecnologias químicas.

Local	Construção /aplicação	Tratamento	TDH: min	DQO: mg/L		DBO: mg/L		Turbidez: NTU		SS: mg/L		Coli. Totais: UFC/100mL	
				Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
G.Bretanha	Escala de laboratório	Oxidação por fotocatalise (TiO ₂ /UV)	< 30	139-660*	26-139*	-	-	-	-	-	-	10 ⁶	0
Eslovênia	Estação piloto	Coagulação + filtro de areia + filtro de carvão ativado	~40	280	20	195	10	-	-	35	< 5	-	-
Taiwan	Estação piloto	Eletro-coagulação + desinfecção	~ 20 (28 m ³ /dia)	55	22	55	9	43	4	29	9	5100**	ND*

* como COT

** não detectável; como E. coli

Fonte: PIDOU et al., 2007.

Tabela 8 – Dados de entrada e saída de tecnologias física.

Local	Construção /aplicação	Tratamento	TDH	DQO: mg/L		DBO: mg/L		Turbidez: NTU		SS: mg/L		Coli. Totais: UFC/100mL	
				Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Japão	Casa / rega de Jardim	Filtro de areia	(0,086 m3/m2/d)	217	42	477	166	-	-	105	23	-	-
E.U.A	Escala piloto	Filtro de areia + desinfecção	2h (0,32 m3/m2/d)	-	-	-	-	17	9	549*	460*	2x10 ⁶	34
E.U.A	Escala piloto	Filtro de areia + carvão ativado + desinfecção	(0,24 m3/m2/d)	-	-	-	-	23	9	500*	394*	1x10 ⁵	4
Omã	Mesquita / irrigação	Filtração + carvão ativado + filtro de areia + desinfecção	(1,3 m3/d)	51	35	-	-	13	6	9	4	> 200	0
Canadá	Edifício / vaso sanitário	Gradeamento + sedimentação + multi-media filter + ozônio	(1 m3/d)	-	-	130	-	82	26	67	21	8870**	8**
Grã B.	Escala piloto	Sand filter + membrana + desinfecção	(4,37 m3/d)	65	18	23	8	18	0	-	-	5x10 ³	0**
Israel	Escala de laboratório	UF membrana (400 KDa)	-	146	80	-	-	18	1,4	-	-	-	-
Israel	Escala de laboratório	UF membrana (200 KDa)	-	146	74	-	-	17	1	-	-	-	-
Israel	Escala de laboratório	UF membrana (30 KDa)	-	165	51	-	-	24	0,8	-	-	-	-
Israel	Escala de laboratório	NF membrana	-	226	15	-	-	30	1	28	0	-	-
Eslovênia	Escala piloto	RO membrana	-	130	3	86	2	-	-	18	8	-	-
Eslovênia	Escala piloto	UF membrana	-	280	130	195	86	-	-	35	18	-	-
Coréia	Hotel / vaso sanitário	Membrana	-	64	10	-	-	10	0	-	-	-	-
E.U.A	Escala piloto	Filtração grosseira + RO + desinfecção	-	-	-	-	-	30	0	102	< 100	5x10 ⁷	0
Grã B.	Escala piloto	UF membrana	-	451	117	274	53	-	-	-	-	-	-

* como ST

** como E. coli

Fonte: PIDOU et al., 2007.

Tabela 9 – Dados de entrada e saída de tecnologias biológicas.

Local	Construção /aplicação	Tratamento	TDH	DQO: mg/L		DBO: mg/L		Turbidez: NTU		SS: mg/L		Coliformes Totais: UFC/100mL	
				Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entr.	Saída	Entrada	Saída
Japão	Estádio / vaso sanitário	Gradeamento + sedimentação + flotação + filtros rotativos + filtro de areia + desinfecção	(622 m3/d)	243	6	336	20	--	--	207	10	--	10
Japão	Casa	Filtro anaeróbio + biofiltro imerso + sedimentação + desinfecção	(1,735 m3/d)	--	11	--	8	--	--	--	6	--	--
Coréia	Escala piloto	Reator em batelada sequencial + MF hollow fibre membranes	13 h (1,2 m3/d)	79	30	5	5	--	--	185	--	--	--
China	Escala piloto	Gradeamento + biorreator de membrana	3,6 h	130-322	< 40	99-212	< 5	146-185	< 1	15-50	0	--	ND
Israel	Casa dos estudantes / vaso sanitário	Gradeamento + reator rotativo biológico + sedimentação + sand filter + desinfecção	~18h	158	40	59	2	33	1	43	8	6x10 ^{5**}	1**
Israel	Casa dos estudantes / vaso sanitário	Gradeamento + Biorreator de membrana + desinfecção	~18h	206	47	95	1	80	0	103	13	3x10 ^{5**}	27**
Jordânia	Casa / irrigação	Sedimentação + filtro anaeróbio	1-2 dias	--	--	300-1200	375	--	--	--	107	--	--
Dinamarca	Lavanderia industrial	Biorreator de membrana	2-2,5 dias (60 m3/dia)	1700	50	645	2	--	--	--	--	--	--
Alemanha	Edifício / vaso sanitário	Sedimentação + filtro rotativo biológico + desinfecção UV	(2,1 m3/d)	100-200	--	43-85	< 4	--	--	--	--	10 ⁴ -10 ⁵	< 10 ⁴
Alemanha	Casa / vaso sanitário	Reator de leiteo fluidizado + desinfecção UV	(0,04 m3/d)	113-633	--	60-256	< 4	--	--	--	--	10 ³ -10 ⁵	< 10 ⁴
Finlândia	Edifício / vaso sanitário	Biofiltro aerado + desinfecção UV	--	8000	75	--	--	--	--	--	--	1x10 ^{6**}	20**
Austrália	Casa / vaso sanitário, lavanderia e jardim	Gradeamento + Biofilme + desinfecção UV	--	--	--	--	9	--	6	--	9	--	0*
Austrália	Casa / vaso sanitário e uso externo	Tanque séptico + sand filter + desinfecção UV	--	--	--	97	6	--	1	48	3	2x10 ⁵	9
Noroega	Casas / irrigação	Taque séptico + biofiltro aerado + constructed wetland	--	--	62	--	< 10*	--	--	--	--	--	< 100
Alemanha	Escala piloto	Biorreator de membrana	10 h	493	24	--	--	--	--	7	4	--	--
Grã-B.	Casa dos estudantes / vaso sanitário	Gradeamento + biofiltro aerado + deep-bed filter + carvão ativado	--	--	--	--	9	--	1	--	6	--	995
Grã-B.	Escala piloto	Filtro biológico aerado	4 h (0,4 m3/m2/h)	363	80	131	5	--	--	109	8	--	--
Grã-B.	Casa dos estudantes / vaso sanitário	Reator biológico + sand filter + GAC + desinfecção	(263 m3/ano)	201	62	--	--	212	5	--	--	7x10 ⁵	3
Grã-B.	Escala piloto	Filtro aerado biológico	3,7 h (0,328 m3/d)	128	13	41	4	--	3	52	6	2x10 ⁶	2x10 ⁴
Grã-B.	Escala piloto	Biorreator de membrana imersa	13,6 h (0,071 m/d)	128	7	41	1	--	4	52	4	2x10 ⁶	2
Grã-B.	Escala piloto	Biorreator de membrana aerado	0,8 h (0,225 m3/d)	128	17	41	9	--	7	52	13	2x10 ⁶	2x10 ⁴
Grã-B.	Escala piloto	Biorreator de membrana side-stream	2,8 dias (0,137 m3/d)	273	2	181	1	--	1	58	4	3x10 ⁴	1
Grã-B.	Escala piloto	Filtro biológico aerado + UF membrana	1,2 h	80	6	--	--	25	0	52	1	6x10 ⁵	< 1
Grã-B.	Escala piloto	Reator biológico + sand filter + GAC	(2,88 m3/d)	34	12	21	2	20	1	--	--	2x10 ²	< 1
Grã-B.	Arena / vaso sanitário	Filtro biológico aerado	1,25-5 h (120 m3/d)	84	14	--	--	--	--	31	3	3x10 ⁵	3x10 ³

* como DBO7

** como coliformes fecais

Fonte: PIDOU et al., 2007.

eletroflotação (EF) e eletrooxidação (EO). Estes mecanismos geralmente ocorrem concomitantemente no reator eletroquímico (eletrolisador). Os mecanismos preponderantes são determinados pelo material utilizados como cátodo e ânodo, e pelas substâncias presentes na solução eletrolítica (tipo de efluente). Estes mecanismos serão discutidos separadamente nos subtópicos seguintes. Detalhes sobre as características gerais de um reator eletroquímico, desenho e modos de conexão entre as células unitárias no reator podem ser encontrados em quaisquer livros texto de eletroquímica aplicada (TICIANELLI E GONZALEZ, 1998; VIELSTICH et al., 2003). As características de eletrolisadores aplicados, especificamente, no tratamento de águas residuais são discutidas a fundo por Chen (2004).

3.4.1 Eletrocoagulação

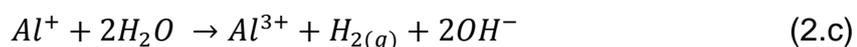
O processo de eletrocoagulação é decorrente da formação de cátions metálicos (coagulantes) em solução, devido à eletrodissolução do material do ânodo, normalmente ferro ou alumínio. Dessa forma, há consumo do ânodo no processo de eletrocoagulação. No caso do ferro, as reações de dissolução anódica podem ser escritas como:



Para o alumínio, as reações de dissolução anódica são:



O cátion Al(I) formado é um forte redutor capaz de reduzir a água para formar hidrogênio pela reação (LI et al., 2007):



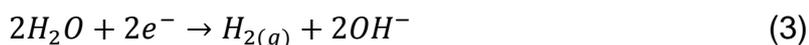
Assim, a dissolução anódica do alumínio é acompanhada da evolução de hidrogênio no ânodo.

Com o contínuo aumento da concentração, o coagulante em solução é precipitado na forma de partículas coloidais, quando seu produto de solubilidade é ultrapassado, resultando no processo de coagulação. As partículas coloidais formadas encapsulam partículas suspensas em solução, e

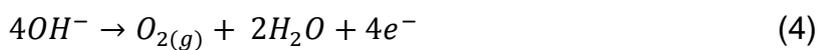
também seqüestram poluentes dissolvidos, por adsorção. A densidade de corrente, através do eletrolisador, pode servir para calcular a quantidade de coagulante introduzida na solução, através da Lei de Faraday. No entanto, isso só é possível se a proporção entre as correntes individuais de cada reação anódica for conhecida.

3.4.2 Eletroflotação

O processo de eletroflotação é decorrente da formação gases na forma de micro bolhas devido principalmente às reações de eletrólise da água. Estas reações tomam lugar tanto no cátodo como no ânodo. No cátodo ocorre a reação de evolução de hidrogênio (REH) descrita, em meio alcalino por:



No ânodo, a reação evolução de oxigênio (REO) ocorre pela seguinte reação em meio alcalino



A presença de micro bolhas em solução proporciona o processo de flotação: as microbolhas agem como núcleos de crescimento e agregação de partículas suspensas formando aglomerados pouco densos e facilmente arrastadas para superfície por bolhas ascendentes ou pela ação de empuxo.

3.4.3 Eletrooxidação

O processo de eletrooxidação agem principalmente em poluentes solúveis que são direta ou indiretamente oxidados. A oxidação pode ocorrer de forma completa a até CO₂ (no caso de orgânicos), e outros óxidos dos elementos componentes da molécula do poluente, ou pode ocorrer parcialmente transformando o poluente em uma forma oxidada inócua.

Na eletrooxidação direta, o poluente é diretamente oxidado na superfície do eletrodo. Nesse caso, a reação de eletrooxidação envolve etapas de adsorção do poluente na superfície do ânodo, antecedentes, à etapa de

transferência de elétrons. Isso confere seletividade ao processo de eletrooxidação, já que não age sobre espécies que não se adsorvem no ânodo.

Na eletrooxidação indireta, os poluentes são oxidados em solução por agentes oxidantes produzidos na superfície dos eletrodos (geralmente o ânodo). Por esse mecanismo, não é necessária a adsorção do poluente sobre o ânodo. É o mecanismo mais freqüente no caso de ânodos de metais não nobres. Os intermediários oxidantes formados podem ser, por exemplo, o peróxido formado pela oxidação parcial da água via:



ou pela formação de cloro quando há cloreto presente no efluente, via:



As espécies oxidantes formadas atuam indiscriminadamente sobre qualquer espécie oxidável presente no meio, logo este mecanismo não apresenta seletividade na remoção de poluentes. Por outro lado, a formação das espécies oxidantes via reações das Eq. 5 e 6 promovem a desinfecção do efluente por atuarem sobre os agentes patogênicos.

3.4.4 Conceitos de Eletroquímica Aplicados à Célula Unitária do Eletrolisador

As variáveis de controle mais importantes num reator eletroquímico ou eletrolisador são a voltagem – V – ou diferença de potencial (ddp) e a densidade de corrente – i (corrente elétrica por área dos eletrodos). Essas duas variáveis não são independentes, mas relacionadas pela curva i - V características do reator. O controle pela densidade de corrente é chamado de galvanostático e o controle pela voltagem é chamado potenciostático. A princípio, não há nenhuma diferença entre esses modos de controle já que a curva i - V depende só das características do eletrólito e do material dos eletrodos. (TICIANELLI E GONZALEZ, 1998; VIELSTICH et al., 2003)

O eletrolisador é composto por várias células eletrolíticas unitárias conectadas em série ou paralelo, dependendo do desenho do reator. Dessa forma, o estudo do comportamento de uma única célula unitária basta para caracterizar e prever o comportamento global do reator. Em particular, as voltagens ou correntes (dependendo se o arranjo é em série ou paralelo) nas

várias células unitárias são apenas somadas para compor o valor global do reator.

A voltagem aplicada em uma célula eletrolítica pode ser separada em três componentes que ocorrem em locais bem definidos: a queda de potencial entre o cátodo e o eletrólito – E_c , a queda de potencial ao longo do eletrólito (queda ôhmica), e a queda de potencial entre o eletrólito e o ânodo – E_a (CHEN et al., 2002 ; TICIANELLI E GONZALEZ, 1998).

A queda de potencial no eletrólito (η_Ω) resulta somente da resistência elétrica desse meio e é descrita pela Lei de Ohm:

$$\eta_\Omega = R_s \cdot i. \quad (7)$$

onde R_s é a resistência da solução. Esta componente é comumente referida como sobrepotencial por queda ôhmica ou simplesmente queda ôhmica.

As quedas de potencial entre o eletrólito e os eletrodos (cátodo e ânodo) são resultantes de diversos fenômenos interfaciais. Há uma diferença de potencial entre um eletrodo e o eletrólito mesmo para a célula eletrolítica em condição de repouso ($i = 0$). Essa queda de potencial é devido à descontinuidade entre as fases do eletrodo e eletrólito na região interfacial, onde é formada a dupla camada elétrica. Esta diferença de potencial se estende por apenas alguns angstroms adentro da solução, sendo portanto bastante localizada na região interfacial. Dependendo das espécies eletroativas (pares redox) presentes no eletrólito, um potencial termodinâmico, relativo a um eletrodo de referência padrão, aparece no eletrodo (cátodo ou ânodo). Se os eletrodos forem de material diferente e participam de processos redox, os potenciais de repouso do cátodo (E_{0c}) e do ânodo (E_{0a}) serão diferentes e haverá uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo ($V_0 = E_{0a} - E_{0c}$).

Quando uma corrente elétrica é forçada através da célula eletrolítica, o potencial do ânodo fica mais positivo em relação ao seu valor de repouso ($E_a > E_{0a}$). A diferença entre o potencial do ânodo na presença de corrente elétrica e seu valor de repouso é chamado de sobrepotencial anódico (η_a):

$$\eta_a = E_a - E_{0a} \quad (8)$$

O sobrepotencial no ânodo é necessário para manter a corrente através da interface para suprir a energia de ativação das reações químicas anódicas e forçar processos de transporte de espécies eletroativas do seio da solução

para a interface ânodo/solução. O mesmo fenômeno ocorre no cátodo, onde o potencial do cátodo fica mais negativo em relação ao seu valor de repouso ($E_c < E_{0c}$), i. e., é necessário um sobrepotencial catódico (η_c) para sustentar a passagem de corrente nessa interface:

$$\eta_c = E_c - E_{0c} \quad (9)$$

Os sobrepotenciais anódico, catódico e por queda ôhmica, se somam para compor o sobrepotencial total na célula (η) que deve ser aplicado a mais do que o potencial de repouso na célula eletrolítica para que haja uma corrente através desta:

$$V = V_0 + \eta \quad (10.a)$$

$$\eta = \eta_a - \eta_c + \eta_\Omega \quad (10.b)$$

Os valores dos sobrepotenciais na célula eletrolítica dependem da densidade de corrente que a atravessa, sendo maiores quanto maior for a densidade de corrente exigida da célula. Em particular, o sobrepotencial associado com os processos de transporte (difusão) nas interfaces impõe um valor limite de densidade de corrente possível de ser forçada pelo sistema. O conhecimento da dependência da voltagem necessária em função da densidade de corrente, bem como o valor limite de corrente é essencial para possibilitar o desenho do eletrolisador, análise de condições ótimas de operação e sua viabilidade econômica (potencia requerida).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química localizado na UTFPR de Londrina, utilizando sistema de eletrolisador para tratamento de águas cinzas. A metodologia será descrita em: Águas cinza; Eletrolisador; Materiais eletródicos; Técnicas eletroquímicas; Parâmetros de monitoramento;

4.1 ÁGUA CINZA

Os experimentos foram realizados utilizando-se soluções-modelo que mimetizam as características essenciais da água cinza real, sem prejudicar a reprodutibilidade do meio tratado. A variabilidade da composição de águas cinzas reais pode prejudicar a interpretação dos resultados em termos gerais (PIDOU, et al., 2007). A solução modelo utilizada para mimetizar as características da água cinza de máquina de lavar roupa foi feita pela dissolução de 1,8 g de sabão em pó comercial em 1 litro de água proveniente do sistema público de abastecimento, de acordo com as instruções de uso.

Os fatores mais importantes que influenciam os processos de eletrocoagulação e eletroflotação são: condutividade, pH, conteúdo de haletos e tensoativos e sólidos suspenso (partículas coloidais). As características da água cinza sintética obtida pelo procedimento adotado são mostradas na Tabela 10. Os principais parâmetros característicos estão dentro da faixa de variação típica das águas cinzas reais de máquinas de lavar roupa (Tabela 3).

Tabela 10 – Características físicas e químicas da água cinza sintética.

Parâmetro	Valores
Turbidez NTU	53,7
pH	10,1
Condutividade ($\mu\text{s/cm}$)	1956
DQO (mg/L)	608
Cor (un. Pt Co)	210
Sólido total (ST) (mg/L)	1730
Sólido total fixo (STF) (mg/L)	1280
Sólido total volátil (STV) (mg/L)	450

4.2 ELETROLISADOR

O aparato experimental para as medidas eletroquímicas constituiu de uma célula eletroquímica de 1 compartimento com capacidade de 300 ml de solução de trabalho, num arranjo de 3 eletrodos, o cátodo e ânodo do eletrolisador e um eletrodo de $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ como referência. A célula unitária do eletrolisador foi confeccionada com o cátodo e o ânodo espaçados de 0,5 cm e 1,0 cm entre eles, valores típicos de eletrolisadores comerciais (VIELSTICH ET AL, 2003; CHEN, 2004). O aparato experimental, incluindo as conexões dos sistemas de controle de corrente e de medidas de potencial é apresentado na Figura 1.

A solução em tratamento foi mantida em constante agitação vigorosa por meio de um agitador magnético.

4.2.1 Materiais eletródicos

Os eletrodos da célula unitária do eletrolisador foram confeccionados com placas de Alumínio (ASTM 1200) e Ferro (ASTM A366, denominação atual A1008) comerciais, em formato retangular com área geométrica de 24 cm^2 . As placas foram coladas a um suporte de acrílico que permitia controlar o espaçamento entre os eletrodos, como mostra a Figura 1. A face ativa dos eletrodos foi polida com lixa de grana decrescente desde 400 até 2000. Antes de serem utilizadas, as faces foram desengorduradas, por enxágüe com acetona seguida de álcool etílico.

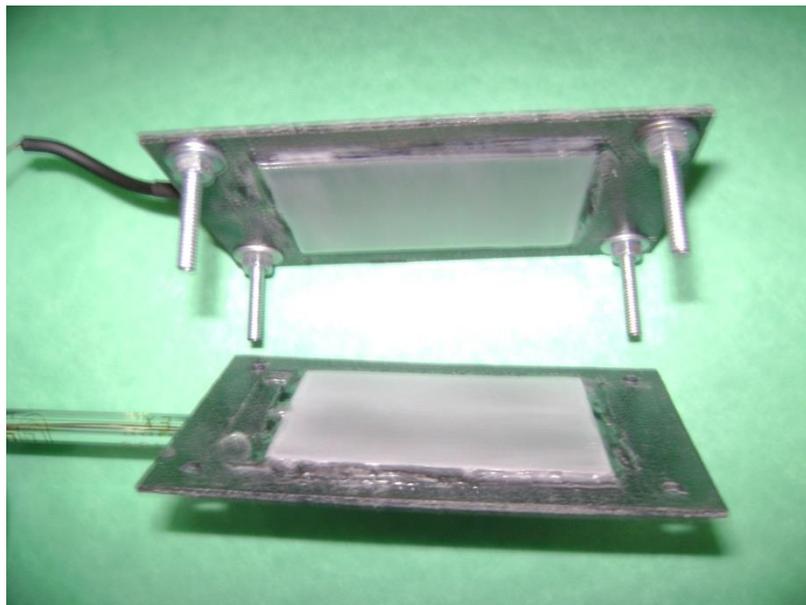


Figura 1 Eletrodos utilizados no eletrolisador para tratamento de água cinza.

4.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (BARD; FAULKNER, 2000) para obtenção do comportamento i - V da célula unitária. A técnica de voltametria cíclica é útil para uma apreciação geral do comportamento do eletrolisador. A partir do voltamograma cíclico, pode-se obter uma série de informações iniciais sobre o sistema, como as janelas de potencial onde os processos faradáicos ocorrem, bem como fornecem bons indicativos para identificação dos processos faradáicos predominantes de oxidação e redução. Na aplicação da técnica de voltametria cíclica foi utilizado um bi-potenciostato modelo RDE3 da Pine Instruments. Os sinais de corrente e potencial, foram registrados por uma interface de aquisição de dados da National Instruments modelo NI-6024E.

As características de polarização do eletrolisador em condições reais de operação devem ser verificadas por cronoamperometria, na qual a corrente dos eletrodos são acompanhadas no tempo para valores fixos de voltagem aplicada no eletrolisador. Isso permite avaliar se o sistema já atingiu um valor constante no tempo, garantindo que o valor final de corrente represente o comportamento em estado estacionário para aquela voltagem. A análise da evolução da densidade de corrente da célula unitária no tempo serve para

identificar mudanças nos processos faradâicos predominantes, passivação dos eletrodos, mudanças estruturais na interface eletrodo/eletrolito, etc. (VIELSTICH et al.,2003). Nesses experimentos foram usadas uma fonte de alimentação modelo HP6632A (Hewlett Packard) para controle de potencial e registro da corrente no eletrolisador, acoplada a um computador via uma interface GPIB (GPF-4301, Interface). O potencial do ânodo em relação ao eletrodo de referência foi medido por um multímetro digital (Minipa) conectado ao computador através da porta serial RS232. Os detalhes do sistema de controle e aquisição podem ser vistos na Figura 2.



Figura 2 Unidade de tratamento eletroquímico com as conexões do sistema de controle e aquisição de dados.

4.4 PARÂMETROS MONITORADOS

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de monitoramento e os métodos utilizados, seguindo a AWWA/APHA/WEF (2005). Os fundamentos e procedimentos envolvidos nesses métodos são discutidos nos tópicos a seguir.

Tabela 11 - Parâmetros de monitoramento e métodos utilizados.

Parâmetros Analisado	Método Utilizado	Nº do Método
pH	Potenciométrico	4500-H ⁺ B
Condutividade (µs/cm)	Potenciométrico	2510B
Turbidez (NTU)	Espectrofotométrico	2130B
Cor (Units Pt Co)	Espectrofotométrico	2120B
Sólidos (mg/L)	Gravimétrico	2540B
DQO (mg/L)	Espectrofotométrico	5220B

4.4.1 pH e Condutividade

No tratamento físico-químico de efluentes industriais, muitos são os exemplos de reações dependentes do pH: a precipitação química de metais pesados ocorre em pH elevado; a oxidação química de cianeto ocorre em pH elevado; a redução do cromo hexavalente à forma trivalente ocorre em pH baixo; a oxidação química de fenóis em pH baixo; a quebra de emulsões oleosas mediante acidificação; o arraste de amônia convertida à forma gasosa se dá mediante elevação de pH, etc. Desta forma, o pH é um parâmetro importante no controle dos processos físico-químicos de tratamento de efluentes industriais. Constitui-se também em padrão de emissão de esgotos e de efluentes líquidos industriais, tanto pela legislação federal quanto pela estadual. Na legislação do Estado de São Paulo, estabelece-se faixa de pH entre 5 e 9 para o lançamento direto nos corpos receptores (artigo 18 do Decreto 8468), mesmos limites impostos pela RESOLUÇÃO 357 do CONAMA, e entre 6 e 10 para o lançamento na rede pública seguida de estação de tratamento de esgotos (Decreto 8468, artigo 19-A).(Pivelli, 2004).

A condutividade da solução é também um parâmetro importante de ser monitorado pois está diretamente relacionado com o a queda ôhmica no eletrolisador. Além disso, o monitoramento desse parâmetro pode servir de base para uma estimativa indireta da quantidade de sólidos solúveis ionizáveis.

4.4.2 Turbidez e Cor

Turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (e esta redução se dá por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e de detritos orgânicos, algas e bactérias, plâncton em geral, etc..

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos

dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico. Há também compostos inorgânicos capazes de possuir as propriedades e provocar os efeitos de matéria em estado coloidal. Os principais são os óxidos de ferro e manganês, que são abundantes em diversos tipos de solo. Como o método de eletrocoagulação pode utilizar eletrodos de ferro como coagulante, este parâmetro é importante pois pode informar a presença de óxidos de ferro residual decorrente do tratamento.

Na determinação da cor, a turbidez da amostra causa interferência, absorvendo também parte da radiação eletromagnética. Esta coloração é aparente pois é em parte resultado da reflexão e dispersão da luz nas partículas em suspensão. A diferenciação entre a cor verdadeira e a cor aparente, que é incrementada pela turbidez, é dada pelo tamanho das partículas, isto é, pode ser generalizado que partículas com diâmetro superior a 1,2 μm causam turbidez, já que partículas coloidais e dissolvidas causam cor.

Quanto ao resultado da cor, cinco unidades de cor ou 5 UC representa o mesmo que 5 mg/L Pt-Co, ou 5 uH. (Pivelli, 2004).

Nas estações de tratamento de água e efluentes, a turbidez, conjuntamente com a cor, é um parâmetro operacional de extrema importância para o controle dos processos de coagulação-floculação, sedimentação e filtração. No que toca o tratamento de efluentes com finalidade de reúso doméstico, a turbidez e a cor são parâmetros fundamentais pois definem o aspecto visual da água e portanto sua aprovação pelo usuário.

As medidas de turbidez foram realizadas utilizando-se um turbidímetro HACH modelo 2100AN. Nos ensaios de Cor, foi medida a absorção em comprimento de onda de 455 nm utilizando um espectrofotômetro HACH modelo DR/4000U.

4.4.3 Sólidos

Em saneamento, 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. Em

linhas gerais, as operações de secagem, calcinação e filtração são as que definem as diversas frações de sólidos presentes na água, classificados em:

a) Sólidos totais (ST): Resíduo que resta na cápsula após a evaporação em banho-maria de uma porção de amostra e sua posterior secagem em estufa a 103-105°C até peso constante. Também denominado resíduo total.

b) Sólidos em suspensão (ou sólidos suspensos) (SS): É a porção dos sólidos totais que fica retida em um filtro que propicia a retenção de partículas de diâmetro maior ou igual a 1,2 µm. Também denominado resíduo não filtrável (RNF).

c) Sólidos Voláteis (SV): é a porção dos sólidos (sólidos totais, suspensos ou dissolvidos) que se perde após a ignição ou calcinação da amostra a 550-600°C, durante uma hora para sólidos totais ou dissolvidos voláteis ou 15 minutos para sólidos em suspensão voláteis, em forno mufla. Também denominado resíduo volátil.

d) Sólidos Fixos (SF): É a porção dos sólidos (totais, suspensos ou dissolvidos) que resta após a ignição ou calcinação a 550-600°C após uma hora (para sólidos totais ou dissolvidos fixos) ou 15 minutos (para sólidos em suspensão

A presença de alta carga de sólidos pode ser fator limitante para algumas finalidades de reúso. Os métodos empregados para a determinação de sólidos são gravimétricos (utilizando-se balança analítica ou de precisão)(Pivelli, 2004).

4.4.4 DQO

A demanda química de oxigênio consiste em uma técnica utilizada para a avaliação do potencial de matéria redutora de uma amostra, através de um processo de oxidação química em que se emprega o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Neste processo, o carbono orgânico de um carboidrato, por exemplo, é convertido em gás carbônico e água. A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de efluentes. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a demanda biológica de oxigênio - DBO, para observar o nível de biodegradabilidade. Os resultados da DQO de uma amostra são geralmente superiores aos de DBO, mas nunca inferiores, pois a

DBO mede-se apenas a fração biodegradável (Pivelli, 2004). Dessa forma, o valor de DQO é mais restritivo que a DBO como parâmetro de qualidade em relação à inibição da ação microbiana. A baixa atividade microbiana é requisito para reúso doméstico, uma vez que tal atividade resulta em subprodutos de odor desagradável e compromete sua aprovação pelo usuário..

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA CÉLULA UNITÁRIA EM MEIO ÁGUA CINZA

A Figura 3 apresenta os gráficos de densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada na célula unitária utilizando cátodo e anodo de Ferro. As características da curva i-V são bastante reprodutíveis até a tensão aplicada de 9 V (15 mA.cm^{-2}), como pode ser observado na Figura 3 para os três experimentos nos quais foram utilizados o mesmo espaçamento de 1 cm entre os eletrodos (símbolos cheios). Densidades de corrente apreciáveis são observadas a partir da voltagem de aproximadamente 3 V. Nessa voltagem se dá o início dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação (Bukhari, 2008; Lyon e Brandon, 2010;. Kobya et al, 2011). A formação de bolhas fica visível a olho nu, principalmente sobre o cátodo, onde o hidrogênio é gerado (Chen, 2004). Concomitantemente a solução se torna cada vez mais escurecida devido à precipitação de íon Fe^{2+} na forma de hidróxido de ferro (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$. As partículas de hidróxido de ferro (II) também são oxidadas pelo oxigênio dissolvido, formando óxido de ferro (III), o que dá à solução uma coloração vermelho-castanho (Muruganathan et al, 2004;. Sánchez, 2007;. Kobya et al, 2011). A velocidade dos processos de eletrocoagulação/flotação aumenta continuamente com o aumento da voltagem.

A curva de polarização i-V mostra um perfil linear na região ativa do eletrolisador, que indica uma contribuição importante de queda ôhmica na voltagem aplicada. A contribuição do sobrepotencial ôhmico fica evidente pela comparação com a curva i-V obtida com espaçamento de 0,5 cm (Figura 3, símbolo vazio). A diferença de inclinação da curva i-V nesta região de voltagem é devido, principalmente, à resistência do eletrólito.

Para potenciais aplicados acima de 9 V, chega-se ao um máximo de densidade de corrente seguida de uma queda abrupta até um patamar constante. Imediatamente após o pico de densidade de corrente, a solução apresenta flotação intensa, tornando-se límpida quando a densidade de corrente atinge seu valor constante. A partir daí, o aspecto visual da solução

não se altera com o aumento da voltagem aplicada. A Tabela 12 mostra os parâmetros da qualidade das águas obtidos após o término do processo de eletrocoagulação / eletroflotação. A turbidez da solução cai de 53,7 para 31,9 NTU após o experimento. O pico de densidade de corrente da curva i - V não ocorre sempre nos mesmos valores de voltagem ou densidade de corrente. Nessas condições de alta densidade de corrente, o eletrolisador apresenta um comportamento bastante complexo e aleatório. Ao final do experimento, a solução apresenta coloração ligeiramente amarelada, indicando a presença de Fe^{3+} . A cor aumenta de 210 para 346 em unidades de Pt-Co imediatamente após a eletrólise. Com o passar do tempo, a solução vai gradualmente intensificando a coloração amarela. Isso pode ser atribuído à oxidação adicional de espécies de Fe^{2+} a Fe^{3+} pela ação do oxigênio atmosférico (Kobya et al., 2011). A solução fica com coloração mais intensa à medida que

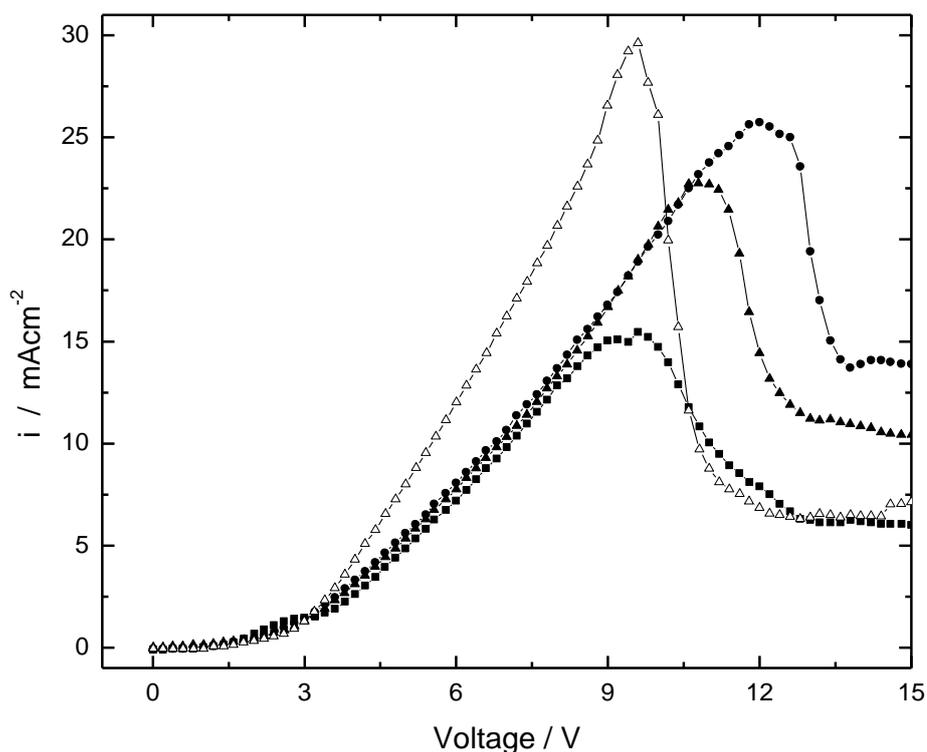


Figura 3 – Curvas de polarização da célula unitária usando Fe como ambos cátodo e ânodo. Espaçamento entre eletrodos 1,0 cm (-●-, -▲-, -■-) e 0,5 cm (-△-).

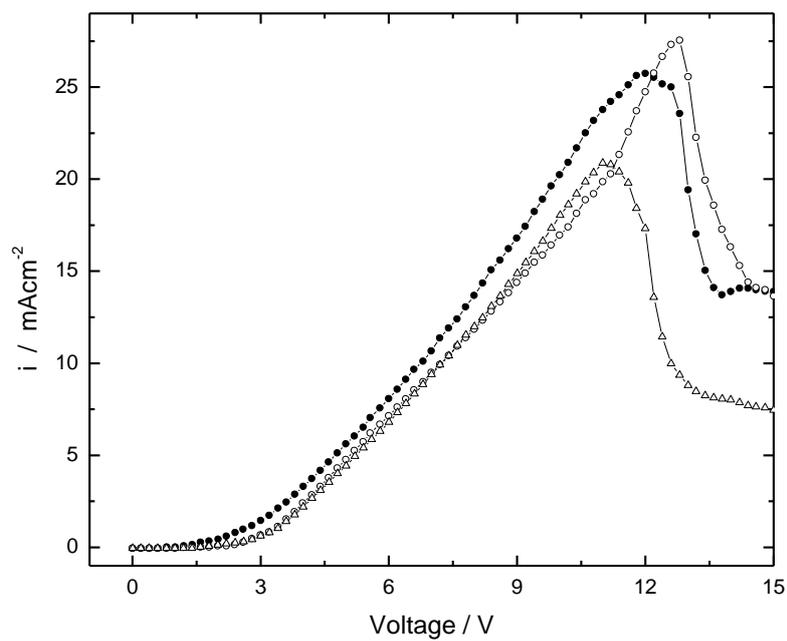
a solução vai ficando saturada com os gases do ambiente, atingindo 396 Pt-Co 2h após o tratamento (ver Tabela 12). Este processo também está associado com o aumento da turbidez.

Substituindo o cátodo de Fe por Al, não leva a alterações significativas na curva de polarização (i-V), como pode ser observado na Figura 4. Em todos os casos, foi observada a mesma sequência de eventos descrita para os eletrodos de Fe / Fe 1,0 cm, o que mostra a reprodutibilidade do comportamento do sistema e a pouca influência do material do cátodo no processo.

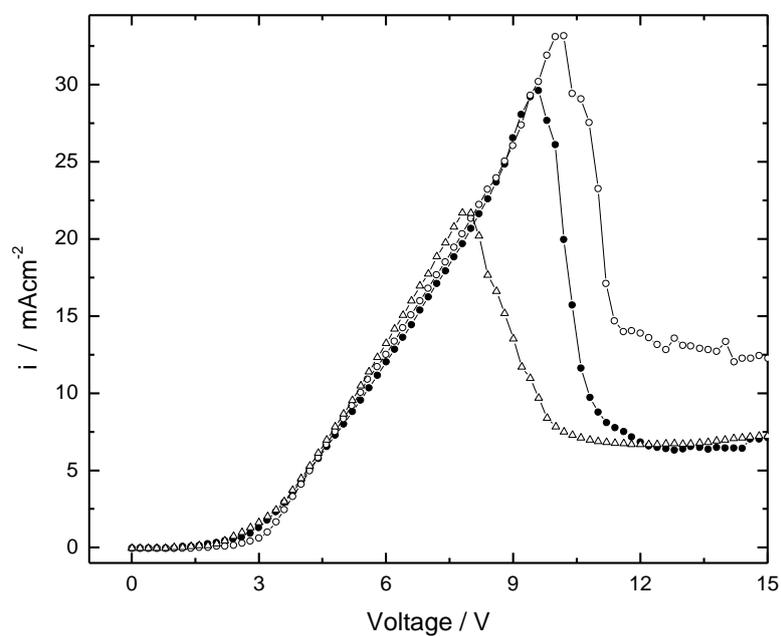
Tabela 12 - Parâmetros de qualidade da água antes e depois do tratamento eletroquímico com eletrodos de Fe. Espaçamento entre eletrodos de 1,0 cm.

	início	final	após 1h	após 2h
pH	10,1	11,4	11,3	11,2
Condutividade/ μScm^{-1}	1956	2840	2640	2530
Cor / Pt-Co	210	346	365	369
Turbidez / NTU	53,7	31,9	36,8	37,5
DQO / mgL^{-1}	608	135		
ST / mgL^{-1}	1730	1198		
STF / mgL^{-1}	1280	1045		
STV / mgL^{-1}	450	152		

As características de funcionamento da célula unitária i-V com eletrodos de Al, podem ser observadas na Figura 5, que apresenta dois ensaios para cada espaçamento entre eletrodos. A reprodutibilidade das curvas de polarização é bastante pobre no caso de eletrodos de Al: o início dos processos ativos do eletrodo (CAÑIZARES et al., 2005; MOUEDHEN et al.,



(a)



(b)

Figura 4 – (a) Curvas de polarização da célula unitária usando Fe como ânodo e cátodos de Fe (-●-) e Al (-△-, -○-). Espaçamento entre eletrodos 1,0 cm. (b) mesmo que em (a), para espaçamento de 0,5 cm.

2008), pode diferir em até 1,5 V sob as mesmas condições. A densidade máxima de corrente atingível ficou entre 10 e 25 mA.cm⁻² nos diversos experimentos. De modo geral, o início dos processos de transferência de carga se dá a partir de 3 V, como no caso de eletrodos de Fe. Da mesma forma, as curvas i-V apresentam perfil estável até 9 V, e, apesar da falta de reprodutibilidade, o sobrepotencial por queda ôhmica parece contribuir bastante na voltagem total da célula nessa região. Evidência desse fato é obtida da comparação das curvas para os diferentes espaçamentos entre os eletrodos.

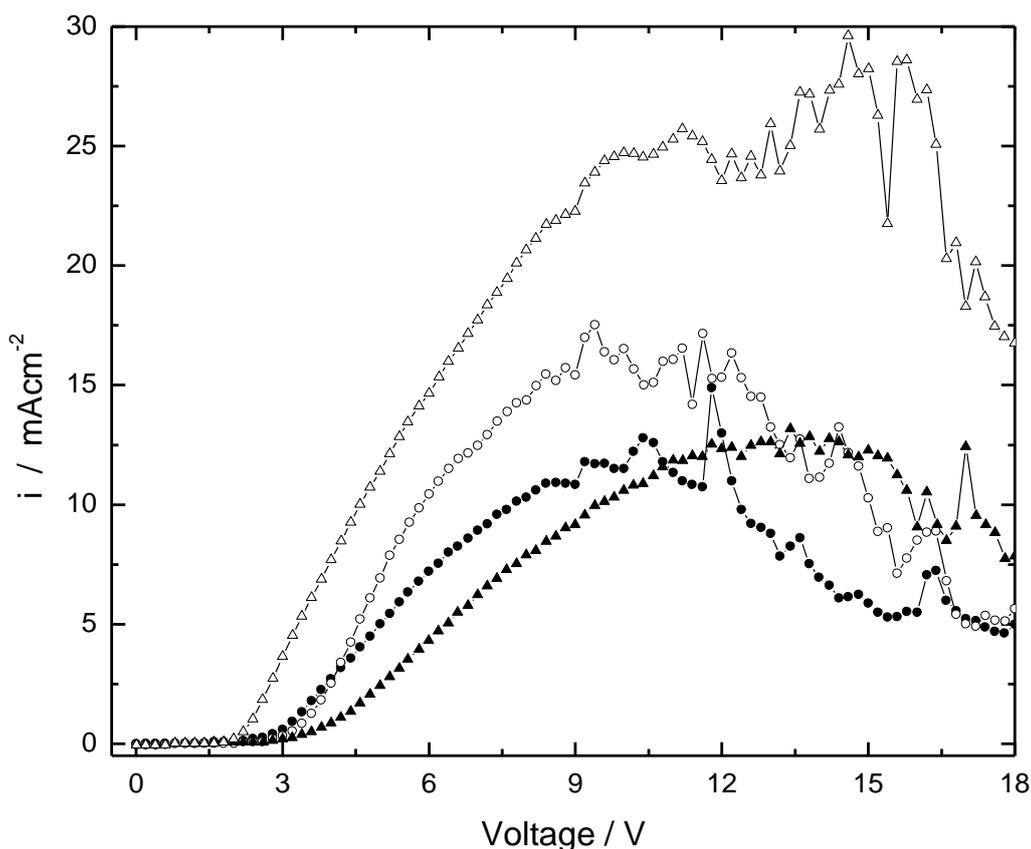


Figura 5 – Curvas de polarização da célula unitária usando Al como ambos cátodo e ânodo. Espaçamento entre eletrodos 1,0 cm (-●-, -▲-) e 0,5 cm (-○-, -△-).

Acima de 9 V o eletrolisador apresenta comportamento oscilatório, já observado anteriormente para a eletrodissolução de Al (LI et al., 2007; MOUEDHEN et al., 2008). Isso pode estar relacionado com a falta de reprodutibilidade das curvas de polarização. Na faixa entre 12 a 15 V, a densidade de corrente atinge um máximo (não bem definido) e depois diminui. A queda da densidade de corrente não é tão acentuada como no caso dos eletrodos de Fe, se estendendo ao longo de uma faixa de tensão mais ampla. No caso dos ânodos de Fe, essa queda de corrente foi acompanhada de uma visível clarificação da solução tratada, o que não foi observado para os ânodos de Al. Dessa forma, a turbidez aumenta após a eletrólise. A Tabela 13 mostra os parâmetros da qualidade das águas obtidos após o término do experimento. A turbidez da solução aumenta de 53,7 para 72,6 NTU após o experimento, e depois começa a diminuir com o passar do tempo devido à lenta sedimentação do material suspenso.

Tabela 13 - Parâmetros de qualidade do efluente antes e depois do tratamento eletroquímico com eletrodos de Al. Espaçamento entre eletrodos de 1,0 cm.

	início	final	após 1h	após 2h
pH	10,1	10,2	10,1	10,0
Condutividade/ μScm^{-1}	1956	1887	1809	1802
Cor / Pt-Co	210	114	114	114
Turbidez / NTU	53,7	72,6	70	65
DQO / mgL^{-1}	608	212		
ST / mgL^{-1}	1730	1650		
STF / mgL^{-1}	1280	1310		
STV / mgL^{-1}	450	340		

5.2 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA TRATADA POR ELETROCOAGULAÇÃO/ELETROFLOTAÇÃO

No tratamento de água para fins de reúso, a maior preocupação é o aspecto visual, odor e aspectos sanitários (LI et al., 2009), portanto, a quantidade de turbidez, cor, DQO e sólidos é um conjunto de parâmetros apropriados para avaliar a eficiência do método empregado. Os dados de turbidez e cor foram discutidos no item anterior em conjunto com as mudanças observáveis na aparência da solução tratada durante a eletrólise. Os demais parâmetros das Tabelas 12 e 13 são discutidos nos parágrafos seguintes.

Após o tratamento por eletrocoagulação e eletroflotação, a DQO diminuiu substancialmente de 608 mg / L para 135 e 212 mg / L, após os experimentos eletroquímicos com eletrodos de Fe e Al, respectivamente. Estes indicadores de eficiência de remoção de DQO se encontram dentro das faixas observadas nas demais tecnologias de tratamento mostrados nas Tabelas 6 a 9, no entanto uma comparação mais precisa com demais tecnologias seria arriscada, considerando a grande variabilidade das eficiências de remoção de DQO relatadas, mesmo utilizando-se da mesma tecnologia. Na água cinza sintética usada nestas experiências, a DQO é oriunda de surfactantes e aditivos como enzimas, corantes, amaciantes, etc. Os ânodos de Fe e Al são praticamente inativos para eletrooxidação direta de moléculas orgânicas (Chen, 2004), de forma que esse mecanismo contribuiria de forma insignificante para a remoção de DQO no sistema considerado.

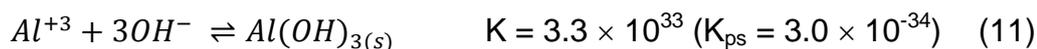
As análises de sólidos, não mostram a mesma tendência observada no caso da DQO. Os teores de sólidos totais diminuíram apenas cerca de 30% no caso dos eletrodos de Fe (de 1730 para 1198 mg/L) e mantiveram-se praticamente inalterados no caso de eletrodos de Al (de 1730 para 1650 mg/L). Esses resultados estão relacionados com os dados de turbidez obtidos. Os resultados das Tabelas 12 e 13 revelam eficiências pífias de remoção de sólidos se comparadas com as eficiências de remoção de sólido dissolvidos pela aplicação de outros métodos de tratamento (Tabelas 6-9).. No entanto convém lembrar que uma quantidade considerável de sólidos foi introduzida pelo processo de eletrocoagulação. A determinação precisa da quantidade do

ânodo introduzida na solução não pode ser diretamente obtida da Lei de Faraday, como exposto na seção 3.4.1. Entretanto, uma estimativa pode ser feita de forma a se obter a quantidade mínima introduzida de coagulante (limite inferior) no caso do Al. O Al é um “metal-válvula” (“valve metal”) e durante sua anodização, o filme formado na superfície do eletrodo é condutor iônico apenas (não conduz elétrons) (Dyer, 1974). Isso impede a ocorrência que qualquer processo anódico paralelo. O único processo anódico possível é a eletrodissolução, quer na forma de Al(III) ou Al(I). Admitindo-se que toda carga resultou na dissolução na forma de Al(III), obtemos a quantidade mínima de Al que foi oxidado (uma vez que a mesma quantidade de carga resulta na dissolução como Al^+ em quantidade 3 vezes maior). A adoção deste procedimento resulta numa estimativa de que ao menos 930 mg/L de $Al(OH)_3$ foram formados na solução. Assim, o processo de eletroflotação foi responsável pela remoção de ao menos 1010 mg/L de sólidos totais. O mesmo procedimento permite estimar que 440 ml(N)/L de H_2 foi produzido no cátodo, ou seja, uma eficiência de remoção de 2,3 mg/ml(H_2) na eletroflotação.

As duas análises anteriores permitem propor o seguinte mecanismos de remoção de DQO e sólidos nesse sistema: os sólidos originais presentes na solução de trabalho, os quais são ativos para DQO (os de natureza orgânica) foram removidos no processo. No entanto, a eletrocoagulação supriu a solução com uma quantidade equivalente, ou apenas ligeiramente inferior, de sólidos residuais na forma de óxidos/hidróxidos de Fe ou Al que não puderam ser efetivamente removidos pela eletroflotação. Estes sólidos não devem resultar em DQO por já estarem no seu estado máximo de oxidação (considerando-se que o Ferro no estado III). O mecanismo proposto elucidava uma característica importante do método de eletrocoagulação/eletroflotação aplicado ao tratamento de águas cinzas de lavanderia. Essa proposta é ainda corroborada pelo fato de, no caso do tratamento com Fe, a quantidade de sólidos voláteis cai para 1/3 do seu valor original (de 450 para 152 mg/L). Os óxidos/hidróxidos compõem sólidos essencialmente fixos se comparados com os de natureza orgânica, embora a possibilidade de perda de águas de hidratação oclusas no retículo destes óxido/hidróxidos mistos nas temperaturas de 550 °C pode tornar essa análise menos conclusiva. A variação na proporção entre sólidos fixos e

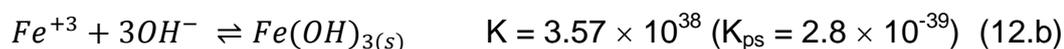
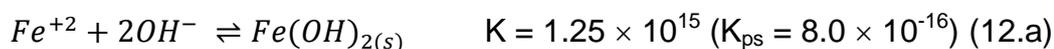
voláteis é mais modesta no caso do tratamento com Al, mas segue a tendência esperada pela interpretação proposta, ou seja, diminuição dos sólidos voláteis (de 450 para 340 mg/L) e aumento dos sólidos fixos (de 1280 para 1310 mg/L). Como último comentário sobre os mecanismos de remoção de DQO e sólidos, convém mencionar que a possibilidade de remoção de DQO por um mecanismo paralelo por oxidação indireta por espécies fortemente oxidante formado no ânodo não pode ser completamente descartado no caso do Fe. Entretanto, tal mecanismo é muito pouco provável já que, na ausência de íons cloreto no meio investigado, a única espécie oxidante que poderia ser formada no ânodo seria espécie OH radical, a qual é produzida de maneira desprezível em ânodos de Fe (Chen, 2004). No caso do Al, essa possibilidade pode ser completamente descartada, pois não há ocorrência de nenhum outro processo anódico paralelo, como discutido anteriormente.

Os resultados das medidas de pH e condutividade são bastante relacionados, já que variações de pH implicam em variações na concentrações de íons H^+/OH^- , e podem ser discutidos em conjunto. Quanto a esses parâmetros, os resultados finais divergem significativamente em função do material do ânodo. No caso do tratamento eletroquímico com ânodos de Al, os valores de pH permanecem praticamente inalterados e a condutividade mostra uma tímida redução na de 1950 $\mu S/cm$ para 1800 $\mu S/cm$ após 2 horas, indicando alguma redução na quantidade de sólidos solúveis ionizáveis. Essa constância do pH/condutividade é esperada quando o único processo anódico ocorrente é a dissolução de Al (Eq. 2.a-c) e o único processo catódico é a evolução de hidrogênio (Eq. 3). Observe que para cada Al^{+3} (por qualquer rota) formado no ânodo, são produzidos exatamente 3 íons OH^- . Isso deveria aumentar o pH, não fosse pelo fato de essas hidroxilas serem removidas no seio da solução pela coagulação, na mesma proporção que são formadas:

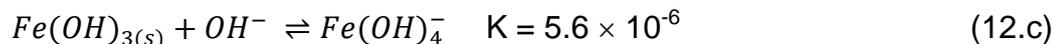


Desse modo, não há acúmulo de hidroxilas ou alteração de pH após o produto de solubilidade do $Al(OH)_3$ ser atingido, o que ocorre para concentrações muito baixas de Al^{3+} considerando o valor do seu K_{ps} . Parte do hidróxido de alumínio pode ficar solubilizado na forma complexa $Al(OH)_4^-$, mas a solubilidade nessa

forma é da ordem de 1.0×10^{-5} Mol/L em pH 10 (Zhang et al.,2009), ou seja, uma ordem de magnitude inferior à concentração de íons hidroxila. No caso dos ânodos de Fe, os valores de pH aumentaram em mais de uma unidade (10,1-11,2). Paralelamente, a condutividade aumenta de 1950 $\mu\text{S/cm}$ para 2500 $\mu\text{S/cm}$ após a 2 h do tratamento, refletindo o aumento na concentração de íons hidroxila para 1.0×10^{-3} mol/L e a seu respectivo contra-íon. O processo de evolução de hidrogênio (Eq. 3), produz íons hidroxila no cátodo, no entanto, as reações de dissolução do ânodo (Eq 1.a-b) produzem Fe(II) ou Fe(III) no ânodo que removem estequiometricamente as respectivas hidroxilas formadas pelas reações de coagulação, análogo ao exposto anteriormente para o caso do alumínio,



Também nesse caso, a forma mais estável de íons Fe(III) acima de 10 é o hidroxocomplexo, pela reação:



Mesmo assim, a concentração do complexo seria ainda muito baixa para interferir significativamente no balanço de OH^{-} . De qualquer forma, o processo da Eq 12.c teria efeito de abaixar o pH e não aumentá-lo. Os óxidos de ferro formados no ânodo são condutores eletrônicos, de forma que reações paralelas podem ocorrer no ânodo. Em particular, a evolução de gás observada indica que a reação de evolução de oxigênio (Eq. 4) toma lugar neste eletrodo. Entretanto, esta reação não explica o aumento de pH observado, pois consome hidroxilas na proporção exata que são formadas no cátodo. Há duas explicações plausíveis para o aumento do pH (i. e., íons OH^{-}): 1) a presença de espécies complexantes no meio, e. g. halogenetos, que estabilizam os íons Fe(II) e ou Fe(III), impedindo que hidroxilas sejam removidas pela reações das Equações 12.a-b ou, 2) A presença na solução de alguma espécie eletroativa que possa ser oxidada sem consumo de íons hidroxila. Neste último caso, bastaria que esse processo envolvesse a transferência de aproximadamente 29 $^{\circ}\text{C}$ de carga (3,8 % do total no experimento) para elevar o pH de 10 para 11. Tal processo também contribuiria com a redução da DQO da solução, no

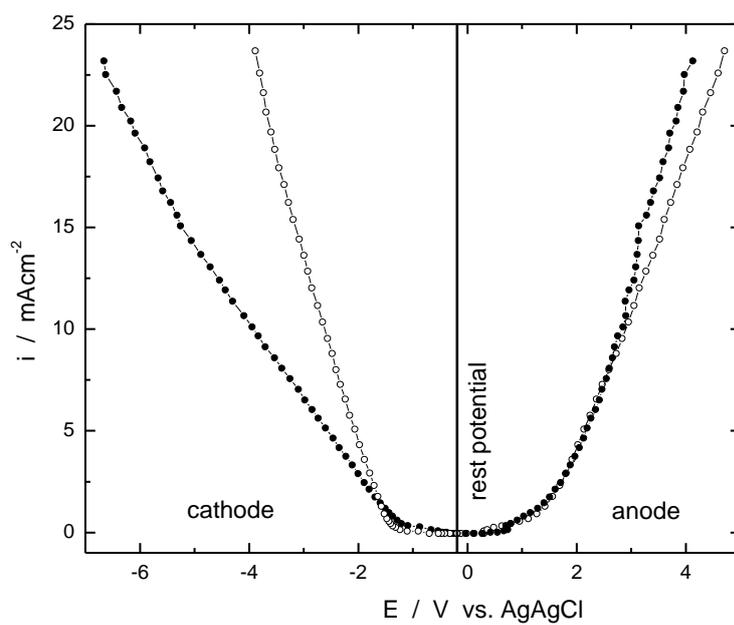
entanto, a produção de 1mM de OH^- corresponde à diminuição de apenas 8 mgO_2/L de DQO (ver estequiometria da Eq. 4) e assim o mecanismo de remoção de DQO proposto anteriormente não seria significativamente comprometido por esta observação.

5.3 ANÁLISE DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS INDIVIDUAIS NO ELETROLISADOR

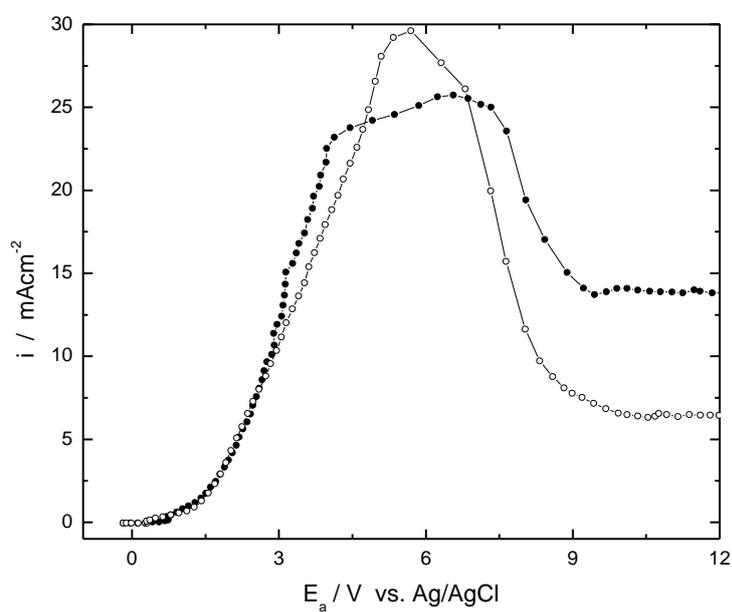
Determinar as contribuições relativas de cada fonte de sobrepotencial na célula unitária do eletrolisador é fundamental para se viabilizar o tratamento eletroquímico em termos de sua eficiência econômica. Cada sobrepotencial, a saber, do cátodo, do ânodo por queda ôhmica, representa maior consumo de energia no tratamento. Os potenciais do ânodo e do cátodo em relação ao eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ foram medidos em função da densidade de corrente. As curvas de polarização do cátodo e ânodo de Fe são mostradas na Figura 6.

O potencial do ânodo foi registrado com o eletrodo de referência colocado na parte de traz do eletrodo ânodo. Neste arranjo, os valores do potencial do ânodo não incluem, a princípio, a queda ôhmica na solução. O potencial do cátodo foi obtido subtraindo-se o potencial do ânodo da voltagem total aplicada. Como consequência, a queda ôhmica é integralmente incluída no potencial do cátodo por este procedimento. Isso fica bem evidente observando-se a Figura 6.a, que mostra o efeito da queda ôhmica apenas nas curvas de polarização do cátodo da célula unitária quando usando espaçamentos de 0,5 e 1,0 cm entre os eletrodos. A queda ôhmica no caso do espaçamento de 0,5 cm deve ser exatamente a metade daquela com espaçamento de 1 cm. A resistividade do eletrólito é estimada em $270 \Omega \cdot \text{cm}$, a partir da Figura 6.a, o que é perfeitamente consistente com os dados de condutividade das Tabelas 11 e 12, em termos de ordem de magnitude.

O valor de queda ôhmica estimado acima pode ser subtraído da curva de polarização catódica, deixando apenas a contribuição real do cátodo.



(a)



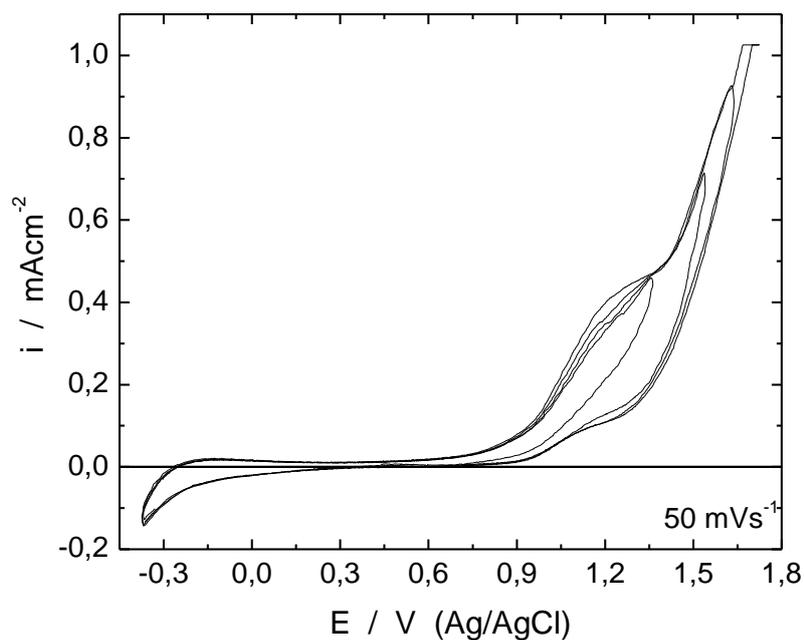
(b)

Figura 6 - (a) Curvas de polarização dos ânodos e cátodos de Fe. Espaçamento entre eletrodos de 1,0 cm (-●-) e 0,5 cm (-○-). (b) Região estendida da curva de polarização do ânodo de Fe mostrando as regiões de instabilidade e de passivação.

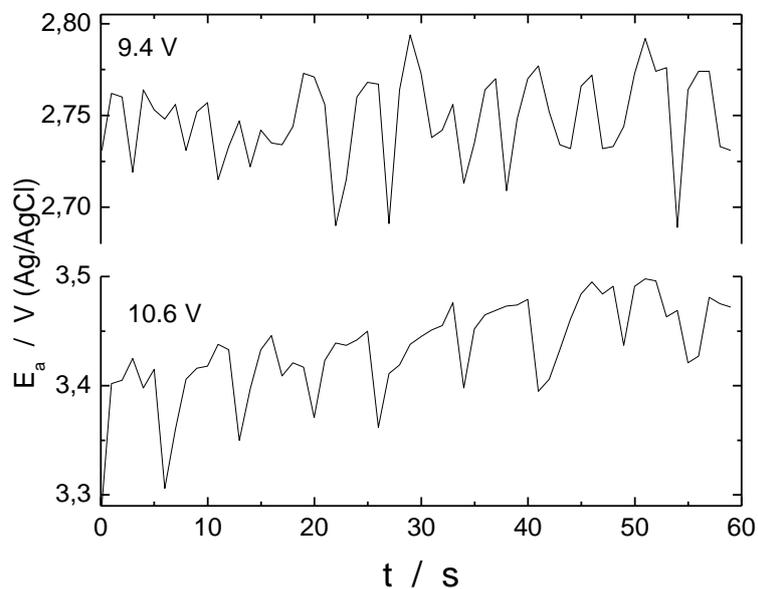
Pela Figura 6.a, fica claro que os processos puramente catódicos não necessitam de maior diferença de potencial além de 1,5 V para sustentar altas densidades de corrente. Isso corresponde a um sobrepotencial de cerca de 0,7 V para reação de evolução de hidrogênio (HER, $E^0 = -0,84 \text{ V vs Ag / AgCl}$, em pH 10). Este é um sobrepotencial pequeno comparado ao demais e sua origem é exclusivamente oriundo da cinética da reação catódica (polarização por ativação). A queda ôhmica, por outro lado, contribui bastante para o potencial da célula, com valor de 2,5 V para a densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} .

Uma grande parte da voltagem total é devida à contribuição do sobrepotencial dos processos anódicos, como pode ser melhor observado na Figura 6.b. Os processos anódicos se inicia para potenciais acima de 1,5 V. Abaixo desse valor de potencial, a superfície esta passivada pela presença de um filme superficial (BEGUM et al., 2008). Os processos de passivação e depassivação na região de baixos potenciais, podem ser melhor observados nos experimentos de voltametria cíclica.

A Figura 7.a. apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo de Fe na solução de trabalho, que reflete o comportamento do eletrodo coberto por filme de óxidos, proveniente da passivação natural produzidas pela exposição ao ar atmosférico. Os processos relacionados com a redução catódica da superfície do filme (EL-NAGGAR, 2004), ocorrem em potenciais abaixo de -0,2 V. Nenhum processo de transferência de carga ocorre na faixa de potenciais entre 0 a 0,9 V. O voltamograma mostra um pico anódico entre 0,9 a 1,2 V, pouco antes do início dos processos de alta corrente em 1,3 V. O perfil deste pico é característico de um processo de eletrooxidação irreversível controlado pela difusão da espécie do doador de elétrons em solução (ver, por exemplo BARD e FAULKNER, 2000). Este pré-pico pode estar relacionado com o processo de eletrooxidação paralela que resulta no aumento do pH. A grande diversidade de compostos presentes na solução de trabalho, faz com que seja difícil atribuir esse pico a um processo em particular. Acima de 1,3 V processos faradaicos de dissolução ativa de Fe e a reação de evolução de oxigênio tomam lugar de maneira expressiva.



(a)



(b)

Figura 7 - (a) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Fe na solução na água cinza siintética. (b) Oscilações de potencial do ânodo no regime instável para altas voltagens na célula unitária. Espaçamento 1,0 cm.

Com o aumento do potencial (Figura 6.b), a densidade de corrente apresenta um comportamento linear, que pode ser atribuída à presença de filmes na superfície do eletrodo. Os processos de transporte iônico e eletrônico através do filme resultam em um comportamento ôhmico, exceto que estes processos impõem um máximo de corrente (corrente limite) que pode fluir através de célula unitária, no caso entre 7,0 e 13,0 mAcm^{-2} (Figura 6.b).

As curvas da Figura 6.b, mostram o uma região de alta densidade de corrente (pico), antes da corrente se estabilizar no seu valor limite. Este regime de densidade de corrente acima do valor limite é instável e não corresponde a um estado estacionário real. Esse regime transiente instável apresenta oscilações de corrente e potencial que podem ser observadas na Figura 7.b. Esse fenômeno é frequentemente observado na eletrodissolução de metais em altas densidades de corrente, principalmente em meio ácido (KEDDAM et al., 1981; FERREIRA et al., 1994). Oscilações de pequena amplitude no potencial são observadas no ânodo a partir de 2,2 V (voltagem total aplicada 7,0 V). Com o aumento do potencial do ânodo a amplitude das oscilações aumenta para 100 mV no potencial do ânodo de 2,8 V o potencial do ânodo (voltagem aplicada 9,4 V), como pode ser observado na Figura 7.b. As oscilações de potencial são acompanhadas por oscilações de corrente de amplitude de 1 mA.

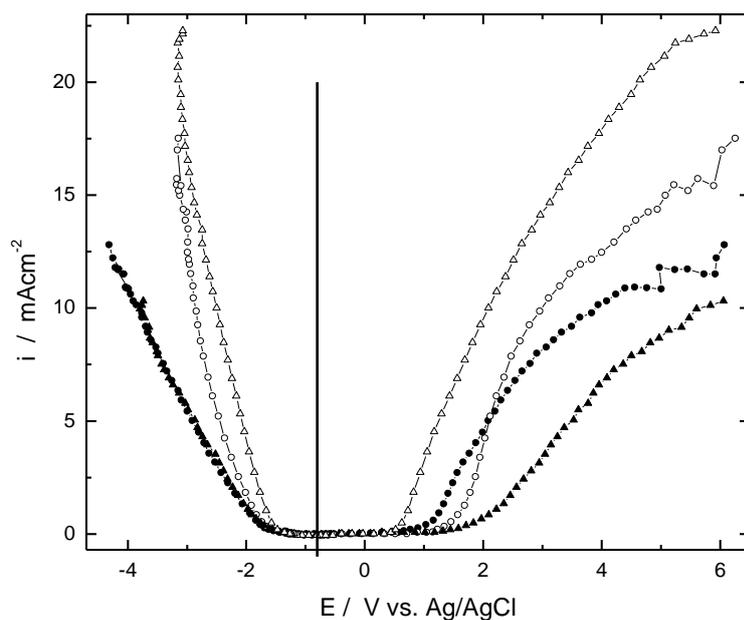
As oscilações com amplitude de 100 mV seriam de pouca relevância quando se considera os elevados valores de voltagem na célula unitária. No entanto, este comportamento é a manifestação de um forte acoplamento não-linear entre passivação/desp passivação (KEDDAM et al., 1981). As altas densidades de correntes observadas são apenas situações transitórias. O regime oscilatório transiente após algum tempo de vida, acaba num estado estável de passivação, com menor densidade de corrente (seu valor limite). Este é o único estado estacionário final (platô inferior de densidade de corrente limite) para toda a gama potencial do ânodo acima de 3,0 V (oscilações). A dinâmica não-linear complexa do regime oscilatório transiente tem características estocásticas e assim, o tempo de duração desse estado e as amplitudes de potencial/corrente variam a cada experimento. Isso explica a falta de reprodutibilidade na forma do pico de corrente e no potencial onde ocorre nas curvas de polarização das Figuras 3 e 4. Essa observação é

bastante relevante, pois limita as condições de operação estável e controle de eletrolisadores práticos em escala real ou piloto de tratamento de águas cinzas.

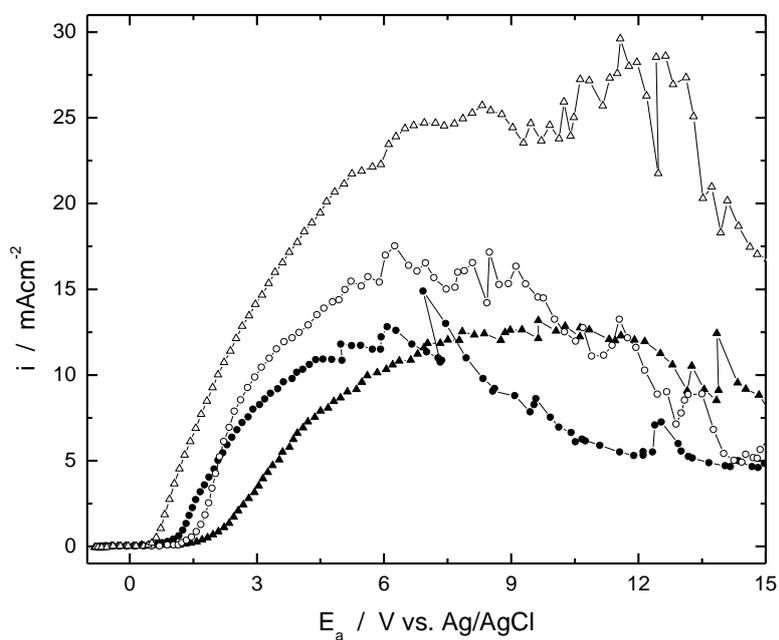
As curvas de polarização de cátodos e ânodos de Al são mostradas na Figura 8. A queda ôhmica representa a diferença da inclinação das curvas de potencial do cátodo para a célula unitária, com espaçamento de 0,5 e 1,0 cm entre os eletrodos. Após descontar a contribuição ôhmica da curva de polarização catódica do Al, torna-se claro que os processos catódicos não exigem polarização acima de 1,5 V para sustentar altas densidades de corrente, como no caso do Fe. Isso leva a duas importantes conclusões a respeito dos processos catódicos: 1) estes processos são as menores fontes de sobrepotencial, e portanto contribuem de forma minoritária na demanda de energia para operação do eletrolisador; e 2) O material do cátodo não influencia no comportamento eletroquímico do eletrolisador de forma que a escolha do material do cátodo mais adequado, em termos de viabilidade econômica do método eletroquímico, pode seguir critérios apenas relacionados com o custo e disponibilidade do material.

As curvas de polarização da célula unitária global (Figura 5) mostraram comportamento bastante irreprodutível, como discutido anteriormente, porém, quando as contribuições dos processos anódicos, catódicos e queda ôhmica são separados, observa-se que as partes catódicas e de queda ôhmica da curva de polarização, são bastante reprodutíveis. Conseqüentemente, o comportamento complexo das curvas globais de polarização é exclusivamente devido aos processos anódicos. Isto é particularmente evidente na faixa estendida de potencial (Figura 8.b). A origem da fraca reprodutibilidade da curva de polarização anódica para os eletrodos de Al, pode ser melhor compreendida através de uma análise dos voltamogramas cíclicos (Figura 9.a)

O eletrodo de Al mostrou um comportamento voltamétrico interessante na solução de água cinza sintética. Os processos anódicos, devido à oxidação do Al e crescimento do filme superficial ocorrem acima de 0,25 V na varredura de potencial crescente. A varredura iniciada a partir de potenciais mais



(a)



(b)

Figura 8 - (a) Curvas de polarização dos ânodos e cátodos de Al. Espaçamento entre eletrodos de 1,0 cm (-●-) e 0,5 cm (-○-). (b) Região estendida da curva de polarização do ânodo de Al mostrando as regiões de instabilidade.

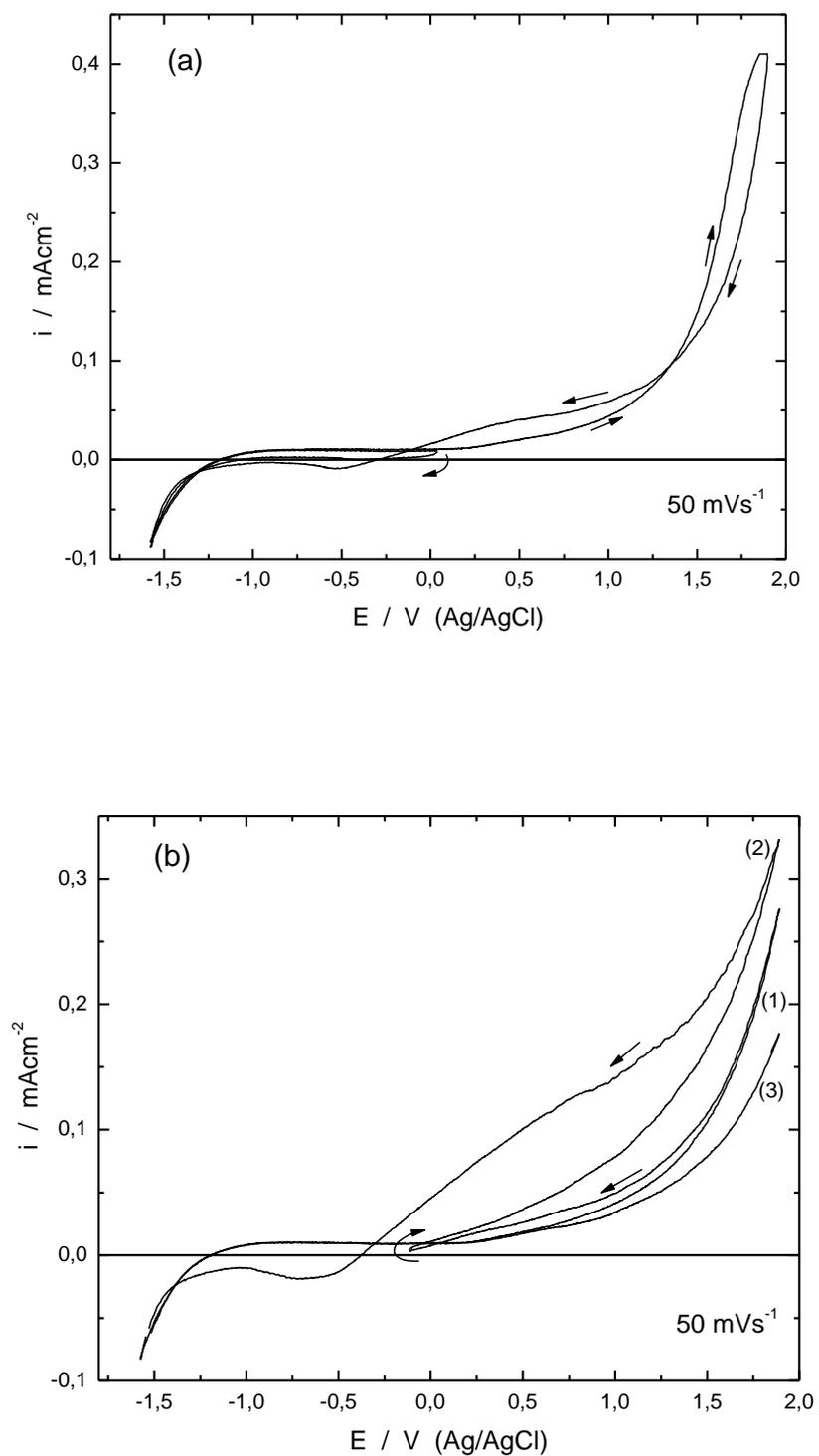


Figura 9 - (a) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Al na solução na água cinza siintética com diferentes potenciais de inversão de varredura. Em (b), os sucessivos ciclos são numerados.

negativos, por exemplo abaixo de $-0,8\text{ V}$, resulta numa densidade de corrente que aumenta lentamente até $1,3\text{ V}$ e só a partir deste ponto passa a aumentar rapidamente com o potencial. A corrente anódica é devido essencialmente à dissolução de Al sob a forma trivalente (Al^{3+}), que pode ser acompanhada por evolução de hidrogênio, resultante da redução de moléculas de água por intermédio de espécies do Al^+ (LI et al., 2007). Contudo, na varredura inversa de potencial decrescente, os processos anódico continuam em taxas ainda mais elevadas, indicando que a superfície tornou-se ativada pela anodização (após ser submetida a elevados potenciais). Quando o potencial passa abaixo de $-0,25\text{ V}$, ocorre a redução da superfície, o que resulta no pico catódico observado em $-0,7\text{ V}$ (Figura.9.a). Ao ser reduzida, a superfície restaura seu estado menos ativo. O pico catódico em $-0,7\text{ V}$ é certamente devido à redução do filme superficial formado em potenciais elevados, uma vez que este não é observado se a varredura no sentido positivo é invertida em potenciais mais baixos (inferiores a 0 V).

O efeito ativador de superfície oxidada sobre a dissolução anódica do Al, pode ser melhor apreciada por inspeção da Figura. 9.b: quando a varredura no sentido positivo é revertida antes da redução da superfície (acima de $-0,1\text{ V}$), a densidade de corrente anódica aumenta a cada varredura sucessiva ao entrar na região de elevado potencial onde a superfície se oxida em maior extensão a cada incursão. Essa maior grau de oxidação é evidenciado pelo maior pico de redução, quando a varredura negativa vai até potenciais mais negativos. Por fim, quando a superfície completamente reduzida, o perfil de baixa densidade de corrente característico da superfície menos ativa é recuperado.

O comportamento descrito acima é típico de processos autocatalíticos, que por sua vez conferem ao sistema uma complexa dinâmica de eletrodissolução de Al. Esta é a origem da falta de reprodutibilidade da parte anódica das curvas de polarização do Al nesta solução. Quando há processos autocatalíticos ocorrente, ligeiras diferenças no estado inicial da superfície podem gerar comportamento muito distinto ao longo da tempo (Scott, 1993) num mesmo sistema. Mesmo a menor diferença no estado inicial de um ensaio efetuado para outro, pode conduzir a grandes diferenças nas densidades de

corrente nos passos subseqüentes potenciais. A origem destas pequenas diferenças pode ser devido por fatores fora do controle experimental, como por exemplo o tempo de exposição da superfície com a solução antes da polarização ser aplicada, como também o tempo necessário para a montagem da célula unitária, durante o qual a superfície é exposta à atmosfera, além de muitos outros detalhes. O comportamento autocatalítico é indicativo da presença de processos fortemente não lineares e, nestes casos, instabilidades e comportamento oscilatório é também esperado para a eletrodissolução de Al nesta solução, como já observado em outros meios (CHEN et al., 1999; LI et al., 2004, LI et al., 2007). Nesse caso, como também no caso do ânodo de Fe, esse comportamento é importante no que toca a operação estável e controle de eletrolisadores práticos para tratamento de águas cinzas.

5.4 APRECIÇÃO GERAL DO PROCESSO EM TERMOS DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETROLISADOR

Os parâmetros de qualidade da água para fins de reúso mais importantes a serem aprimorados estão relacionados com seu aspecto visual e odor: turbidez, cor, DQO e sólidos. A redução nestes parâmetros da água tratada eletroquimicamente pode ser entendida em termos do comportamento eletroquímico da célula unitária apresentado nas seções anteriores. Em particular, tomando por base o mecanismo de remoção de DQO e sólidos proposto na seção 5.2, há uma estreita correlação entre as mudanças nos parâmetros de qualidade da água pela eletrólise e os processos de passivação e instabilidades observadas no comportamento eletroquímico dos ânodos de Fe e Al, como será exposto a seguir.

As curvas de polarização de Fe e Al na região de elevadas densidades de corrente, posicionam o eletrolisador em um estado ativo de eletrodissolução do ânodo que é ao mesmo tempo instável e transiente. Neste estado há elevada taxa de influxo de coagulante (sólidos) para o efluente tratado. Mais cedo ou mais tarde, este regime transiente instável acaba quando o filme fica

suficientemente espesso, de forma que o ânodo estabiliza-se em um estado passivo da baixa densidade de corrente. No caso do Fe em estado final passivo, os principais processos anódicos estão relacionados com a reação de evolução oxigênio. Neste estado, a eletroflotação da solução é preponderante à eletrocoagulação, uma vez que a eletrodissolução do ânodo fica dificultada. A entrada de coagulante para a solução diminui consideravelmente nesta condição. A transição de estado ativo para passivo ocorre abruptamente e de forma eficaz durante a polarização. Como resultado, a eletroflotação é o único processo que ocorre daí em diante. Isto explica melhor o desempenho para a remoção de turbidez, DQO e sólidos (Tabela 12) e a aparência clara da solução de água cinza tratada com eletrodos de Fe.

Os ânodos de Al são apenas parcialmente passivados, porque a transição para o estado passivo ocorre de um modo suavizado. Além disso, a passivação do Al não corresponde à ocorrência de outros processos anódicos paralelos. Nesse caso, a transição de estado ativo para passivo não leva à preponderância da eletroflotação em relação à eletrocoagulação: a eletroflotação não pode competir com a taxa de formação de partículas coloidais causada pelo elevado influxo de coagulante para a solução. Como consequência, a solução torna-se muito turva no final do tratamento, e os sólidos totais são pouco alterados (Tabela 13). Os sólidos originais na solução de água cinza foram simplesmente substituído por $\text{Al}(\text{OH})_3$ coloidal enquanto a DQO diminui para um terço do valor de partida pela flotação dos sólidos originais, conforme o mecanismo proposto na seção 5.2.

A discussão acima leva a uma conclusão importante quanto à característica geral dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação quando aplicados simultaneamente no tratamento de águas cinzas: a flotação é sempre sobrepujada pela coagulação se são movidas pela mesma densidade de corrente (i. e. se são simultâneas). Mesmo no caso de ânodos de Fe, antes da passivação tomar lugar e inibir a coagulação, a solução de água cinza sintética fica visivelmente com elevada carga de sólidos e turbidez, em relação a solução de partida.

No que diz respeito a consumo de energia da célula eletrolítica, as curvas de polarização das Figuras. 6.a e 8.a permitem identificar as contribuições relativas dos sobrepotenciais na composição da voltagem total aplicada. A Tabela 14 mostra a divisão da voltagem da célula entre os processos catódico e anódico, e a queda ôhmica na solução para valores selecionados de densidades de corrente de operação do eletrolisador. A contribuição de processos catódicos é geralmente abaixo de 25%, exceto no caso de cátodos de Al com a célula operando em baixas densidades de corrente.

As contribuições mais significativas para a tensão da célula são provenientes dos processos anódicos e da queda ôhmica na solução em altas densidades de corrente. A queda de potencial do ânodo é cerca de 60% da voltagem de operação da célula unitária com ânodos de Al para densidades de corrente entre 5 a 10 mAcm⁻². No caso de ânodos Fe, esta contribuição é um pouco menor, representando cerca de 50% da voltagem total da célula.

A contribuição ôhmica varia diretamente em função da densidade de corrente, naturalmente, sendo responsável por pouco mais que 8% em baixas densidades de corrente e eletrodos próximos (0,5 cm) chegando a 50% em altas densidades de corrente e elétrodos mais espaçados (1,0 cm). Esta análise queda de potencial na célula unitária eletrolisador é importante quando se trata com a otimização das condições de funcionamento e desenho de eletrolisadores para o tratamento de águas cinzas.

Tabela 14 – Contribuição relativa das quedas de potencial no cátodo, no ânodo e na solução para a voltagem total aplicada na célula.

% da Voltagem Total	Fe		Al	
	0,5 cm	1,0 cm	0,5 cm	1,0 cm
Cátodo	25 ⁽¹⁾ – 15 ⁽²⁾	25 ⁽¹⁾ – 12 ⁽²⁾	29 ⁽¹⁾ – 21 ⁽³⁾	20 ⁽¹⁾ – 13 ⁽³⁾
Ânodo	56 ⁽¹⁾ – 56 ⁽²⁾	56 ⁽¹⁾ – 40 ⁽²⁾	63 ⁽¹⁾ – 64 ⁽³⁾	63 ⁽¹⁾ – 65 ⁽³⁾
Queda Ohmica	19 ⁽¹⁾ – 29 ⁽²⁾	19 ⁽¹⁾ – 48 ⁽²⁾	8 ⁽¹⁾ – 15 ⁽³⁾	17 ⁽¹⁾ – 22 ⁽³⁾

(1) estimado a 5 mAcm⁻²
(2) estimado a 20 mAcm⁻²
(3) estimado a 10 mAcm⁻²

Como considerações finais, as curvas de polarização para a célula unitária nas Figuras 4 e 5 para ânodos de Fe e Al, respectivamente, fornecem informações técnicas úteis sobre o funcionamento da unidade de tratamento eletroquímico. Por exemplo, destas curvas pode ser aprendido que a densidade de corrente de 20 mAcm^{-2} usada comumente no tratamento de efluentes por eletrocoagulação só é obtida sob condições transientes e instáveis no caso de águas cinzas. A fim de garantir que o sistema de tratamento seja mantido sob controle, deve-se operar o eletrolisador com densidades de corrente abaixo de 10 mA.cm^{-2} , de modo a evitar a região instável. Isto também garante que o ânodo será polarizado na faixa de potencial em que as reações que ocorrem no ânodo são aquelas esperadas no processo de eletrocoagulação. Tentar impor densidades de corrente maiores que 10 mAcm^{-2} em eletrolisadores para tratamento de águas cinzas pode levar a resultados imprevisíveis quando o ânodo fica passivado: pode conduzir o potencial anódico para valores elevados onde outras reações eletroquímicas indesejadas/imprevisíveis ocorrem para sustentar densidade de corrente demandada.

6 CONCLUSÃO

As curvas de polarização para ânodos e cátodos de Al e Fe do eletrolisador, para os processos eletrocoagulação / flotação foram investigados e forneceu a base para compreender o comportamento da célula unitária para o tratamento de águas cinzas sintéticas que mimetizam efluentes de lavanderia.

A escolha do material do cátodo é irrelevante do ponto de vista eletroquímico. Os processos catódicos são os fatores limitantes menores, uma vez que o potencial de ativação para esses processos é atingido, o que ocorre já em baixas densidades de corrente. A material do cátodo para eletrolisadores de tratamento de águas cinzas de lavanderia pode ser definida por critérios de preço e disponibilidade destes materiais sem prejuízo do desempenho do tratamento eletroquímico.

Os sobrepotenciais devido à ativação dos processos anódico e da queda ôhmica, são a maior contribuição para a voltagem total aplicada ao eletrolisador, representando até 75% deste último, para valores de densidade de corrente comumente usada em eletrolisadores práticos.

Os processos anódicos determinam a densidade de corrente limitante que pode ser aplicada no eletrolisador. Para o caso do tratamento de águas cinzas de lavanderia, o eletrolisador deve operar com densidades de corrente inferiores a 10 mA.cm^{-2} , a fim de assegurar o regime de funcionamento estável.

A eficiência do tratamento eletroquímico de remoção de cor, DQO e turbidez da água cinza de lavanderia é determinada pelo compromisso entre a capacidade da eletroflotação em eliminar o excesso de influxo de coagulante a partir do processo anódico. No desenho usual de eletrolisadores, tanto a eletrocoagulação e eletroflotação ocorrem concomitantemente com taxas definidas pelo valor da densidade de corrente. Este desenho não é apropriado para o tratamento de água cinza de lavanderia, porque, neste caso, a taxa de eletroflotação não é suficiente para suplantar a taxa de formação de sólidos resultante do influxo de coagulante. Isso reduz grandemente a eficiência de remoção de sólidos.

7 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13969. Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997. 60 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); **WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF)**. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21.ed., Washington, 2005

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2nd Ed. New York: Wiley, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 25 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial (da) República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2011.

BUKHARI, A. A. Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. **Bioresource technology**. v. 99, p. 914-921, mai. 2008.

CHANG, Y; CORNEL, M.W.P. Treatment of grey water for urban water reuse. **Technische Universität Darmstadt, Institut WAR, Petersenstr. 13, 64287 Darmstadt**, Germany, 2007.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation purification technology**. v. 38, p. 11-41, 2004.

CHIN, W.H; RODDICK, F.A; HARRIS, J.L. Greywater treatment by UVC/H₂O₂. **Water research**. v. 43, n. 8, p. 3940-3947, jun. 2009.

DYER, C. K. Electrolytic rectification and cathodic charge reversibility of some valve metals. **Electrocomponent Science and Technology**. v. 1, p. 121-127, 1974.

GONÇALVES, R.F; BAZZARELLA, B.B; PETERS, M.R; PHILLIPPI, L.S.
Gerenciamento de águas cinzas. In: GONÇALVES, R.F. et al. **Uso racional de águas em edificações**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 153-222.

GONÇALVES, R.F. e BAZZARELLA, B.B. Reúso de águas cinzas e gerenciamento alternativo das águas amarelas (urina) em áreas urbanas. **Anais eletrônicos do Workshop sobre Reúso**. Campina Grande, PB, 2005.

GONÇALVES, R.F.; JANUZZI, E.P.J. Introdução. In: GONÇALVES, R.F. et al. **Conservação de águas e energia em sistemas prediais e públicos de abastecimento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p.21-35.

HOLT, P.K; BARTON, G.W; MITCHELL, C.A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**. v. 59, p. 355-367, 2005.

JIANG, J-Q; GRAHAM, N; ANDRÉ, C; KELSALL, N.B. Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment. **Water research**. v. 3, p. 4064-4078, mar. 2002.

LI, L.; WANG, C.; CHEN, S., Investigation into designed current oscillations during anodic dissolution of Al in NaCl + NaNO₂ solutions, **Electrochimica Acta**, 53, 1655–1662, 2007.

LIN, C.J; LO, S.L; KUO, C.Y; WU, C.H. Pilot scale electrocoagulation with bipolar aluminium electrodes for on-site domestic greywater reuse. **Journal of environmental engineering**. v. 131, n. 3, p. 491-495, mar. 2005.

MAY, S. Caracterização, tratamento e reúso de águas cinzas e aproveitamento de águas pluviais em edificações. 223f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

Nações Unidas. 2010. 2009 Revision of World Urbanization Prospects. Nova York: **Divisão de População do Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais**. Nova York.

NSW HEALTH. (2002). Greywater reuse in Sewered single domestic premises., Sidney, 2002. **NSW HEALTH**. Disponível em: <http://www.health.nsw.gov.au/public_health/ehb/general/wastewater/greywater_policy.pdf>. Acesso em: 13 de mar. 2012

PIDOU, M; MEMON, F.A; STEPHENSON, T; JEFFERSON, B; JEFFREY, P. Greywater recycling: treatment options and applications. **Engineering sustainability**. v. 160, n. 13, p. 119-131, jul. 2007.

PIO, A.A.B; DOMINGUES, A.F; SARROUF, L; JÚNIOR, U.G. Conservação e reúso de água em edificações. São Paulo: Prol Editora Gráfica, 2005. 152p.

ROSE, J.B; SUN, G; GERBS, C.P; SINCLAIR, N.A. Microbial and persistence of enteric pathogens in graywater from various household source. **Water research**. v. 25, n. 1, p. 37-42, 1991.

SANTOS, D. C. Os sistemas prediais e a promoção da sustentabilidade ambiental. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 2, n. 4, p. 7-18, 2002.

SCOTT, S. K. **Chemical Chaos**, Oxford: Oxford University Press, 1993.

TERPSTRA, P.M.J. Sustainable water usage systems – Models for the sustainable utilization of domestic water in urban areas. **Water Science & Technology**, v. 39, n.5, p. 65–72, 1999.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R., Eletroquímica: Princípios e Aplicações, 1ª Ed. São Paulo: EdUSP, 1998.

Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. (Eds.), Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, **Technology and Applications**, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, , 2003.

WIENDL, W.G.; “**Processos eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários**”.Rio de Janeiro: ABES,1998; 368p

Zhang,J.; Klasky, M.; Letellier, B. C. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions, **Journal of Nuclear Materials**, v. 384, p. 175–189, 2009.