



**UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
COMPANHIA PERNAMBUCANA DE
SANEAMENTO**

**RELATÓRIO FINAL DE AVALIAÇÃO DO PROJETO
“REMEDIÇÃO ELETROQUÍMICA DE REJEITO DO
DESSALINIZADOR PARA GERAÇÃO DE SOLUÇÃO OXIDANTE”**

Valderice Pereira Alves Baydum

Dra. Valderice Pereira Alves Baydum
Bolsista de Pós-Doutoramento RENORBIO

Leonie Asfora Sarubbo

Profa. Dra. Leonie Sarubbo Asfora
Coordenadora do projeto

**RECIFE
2021**

SUMÁRIO

1. RESUMO DO PROJETO	3
2. DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES	4
PROJETO DE PESQUISA	5
3. INTRODUÇÃO	5
3.2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	6
3.2.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA	7
3.3 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA	7
3.4 SOLUÇÃO OXIDANTE	9
3.5 OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	14
3.6. JUSTIFICATIVA	16
3.7. OBJETIVOS E METAS	17
3.7.1 Objetivo Geral.....	17
3.7.2 Objetivos Específicos.....	17
3.7.3 Metas	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 PRIMEIRA ETAPA:	19
4.1.2 Célula eletrolítica.....	19
4.1.3 Caracterização do rejeito de dessalinizadores	20
4.1.4 Planejamento Fatorial	21
4.2 SEGUNDA ETAPA:	22
4.2.1 Célula eletrolítica.....	22
4.2.2 Caracterização do rejeito	23
5. RESULTADOS.....	24
5.1 PRIMEIRA ETAPA.....	24
5.1.2 Célula eletrolítica.....	24
5.1.3 Análises químicas	25
5.1.4 Planejamento Fatorial	26
5.2 SEGUNDA ETAPA	34
5.2.2 Célula eletrolítica.....	34
5.2.3 Análises químicas	34
5.2.4 Geração de Solução Oxidante.....	36
6. CONCLUSÕES.....	44
7. REFERÊNCIAS	47

1. RESUMO DO PROJETO

O processo de dessalinização para a produção de água potável a partir da água do mar produz, por osmose reversa (OR), dois tipos de efluentes: água potável e rejeito. O rejeito carrega consigo a maior parte dos sais dissolvidos. O maior desafio do tratamento de água por dessalinização está na disposição final do concentrado sob o ponto de vista ambiental. Diante disso, este projeto propõe a remediação de rejeito de dessalinizador transformando-o em insumo para produção de solução oxidante, visando a sua utilização como desinfetante no Arquipélago de Fernando de Noronha. O experimento foi realizado em escala de laboratório e dividido em duas etapas: na primeira etapa, a solução oxidante foi gerada eletroliticamente, a partir de rejeitos de dessalinizadores de água do mar concentrações de $3,8$ a $4,0 \times 10^4$ mg de $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$. O experimento investigou a produção de hipoclorito de sódio, quatro fatores principais foram investigados: tipos de eletrodos, distância entre eletrodos e concentração da amostra. O processo de eletrólise durou 60 minutos. O planejamento fatorial indicou que a geração de solução oxidante será favorecida quando utilizado o anodo de titânio e catodo de titânio ou aço, solução do rejeito diluída e distância de eletrodo de 20 mm. Foi observado que o teor máximo de cloro da solução oxidante gerada foi de $0,8 \text{ mgL}^{-1}$, nas condições avaliadas. Na segunda etapa, foram avaliadas a cinética de reação para obtenção de maior concentração de solução oxidante a partir do rejeito. O processo de eletrólise com gerador estático foi avaliado em até 24 horas e os seguintes parâmetros foram monitorados: pH, condutividade elétrica, temperatura e cloro. Obteve-se ao final da reação hipoclorito de sódio com concentração de 2,27% e 3,61% m/m. As soluções oxidantes foram testadas em efluentes domésticos com eficiência de remoção de coliformes termotolerantes de 99,99% e mantendo a concentração de organoclorados abaixo do limite previsto na legislação para descarte de efluentes. O reaproveitamento e melhor disposição da salmoura é uma alternativa sustentável, proporcionando a produção in loco de hipoclorito de sódio no arquipélago de forma segura, eficaz e confiável comparável a outros oxidantes.

Palavras-chave: eletrólise, rejeito do dessalinizador, solução oxidante.

2. DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES

ETAPA 1 – Coleta e análise do rejeito do dessalinizador;

ETAPA 2 – Planejamento, montagem e realização do experimento de geração de cloro;

ETAPA 3 – Elaboração de relatório do projeto.

PROJETO DE PESQUISA

3. INTRODUÇÃO

A escassez de água tornou-se um dos maiores desafios do ser humano na atualidade. A dessalinização tornou-se amplamente usada para fornecer água limpa e segura em muitos países. Os resíduos gerados pelos dessalinizadores, provém, essencialmente, da água não permeada pelas membranas e pelo processo de retrolavagem. Os efluentes gerados (rejeito) pelo processo de dessalinização ameaçam o meio ambiente da região, pois são águas com elevados teores de sais, e cujo método atual de disposição, geralmente, é o uso de um corpo receptor ou simplesmente o despejo indiscriminado no solo, contribuindo para contaminar mananciais, solo e até a fauna e flora (AMORIM et al., 2000). A depender do equipamento de dessalinização usado e da qualidade da água do poço, a quantidade de rejeito gerado é da ordem de 30 a 70% do total de água que passa pelo equipamento (PORTO et al., 2000). Apesar do significativo impacto ambiental causado pela instalação de dessalinizadores, as águas salobras podem e devem ser aproveitadas, como alternativa de suprimento de água potável, nas regiões de escassez (AMORIM et al., 2000).

O rejeito de usinas de dessalinização tem uma alta salinidade e inclui substâncias e produtos químicos usados na lavagem que contêm sais, produtos químicos anti-incrustantes e também produtos químicos de pré-tratamento incrustação. O descarte do concentrado rejeitado é considerado a principal preocupação econômica e ambiental, especialmente em regiões que dependem de dessalinização para água potável (EL-NAAS, 2011). O devido tratamento do rejeito da dessalinização vem preocupando e instigando os cientistas, que propõem soluções, tais como criação de crustáceos ou plantas capazes de se desenvolverem em um meio salino.

O concentrado de unidades de dessalinização próximas à costa do mar, normalmente é lançado ao mar, o tipo de dispersão e a diluição natural da salmoura depende de vários fatores, como a localização do tubo de descarga, as ondas, marés, profundidade da água, correntes marítimas e batimetria, são fatores que podem explicar a natureza e a forma da mistura da salmoura com o mar no ponto de disposição do emissário (MICKLEY M., 2000). Entretanto, o maior problema se encontra em unidades de dessalinização de águas salobras instaladas no interior do continente, onde o concentrado chega a possuir uma concentração até 10 vezes a da água bruta original. (RIFFEL, 2005).

Alguns métodos conhecidos de remediação do concentrado do dessalinizador consistem na redução do volume de efluentes e sua transformação em um produto sólido, através da evaporação solar, com aproveitamento dos sais cristalizados pelo setor humano e animal (AMORIM et al, 2000). Neste método, a salmoura é bombeada para lagoas e evaporada à secura para disposição final. Estas lagoas de de evaporação são geralmente mais eficazes em climas áridos e semiáridos, que têm taxas de evaporação constantes e relativamente rápidas, uma vez que dependem da energia solar para evaporar a água do fluxo de salmoura, Ahmed, et al., (2000) estudaram a literatura relacionada às lagoas de evaporação e sugeriram o melhor design para as lagoas de evaporação. Porto et al (2001) cultivaram durante 1 ano, nos campos da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Agropecuária) a *Atriplex numulária*, uma planta halófito, estas plantas foram irrigadas com rejeito proveniente do processo de dessalinização. Mota et al. (2005) e Matos et al (2006) utilizaram o concentrado na geração de solução oxidante para desinfecção, utilizando um eletrolisador, que produzia em 8 horas, 25 litros da solução oxidante por batelada. Outras pesquisas envolvem a criação de crustáceos, tilápias, capazes de se desenvolverem em um meio salino (MONTENEGRO et al, 2001).

Apesar de existirem vários métodos para tratamento e disposição dos resíduos gerados pelos dessalinizadores, é extremamente importante encontrar métodos alternativos, visando a proteção do meio ambiente e menores custos envolvidos nos processos e operações. Esta pesquisa investigou um método de tratamento de salmoura utilizando tecnologia de geração local de hipoclorito de sódio objetivando assim, reduzir a quantidade de salmoura descartada no mar.

3.2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Os tipos de técnicas utilizadas na recuperação de resíduos podem ser *in situ*, quando a técnica é empregada diretamente no local e *ex situ*, quando são removidas para um local onde será feito o tratamento.

Dentre as técnicas de remediação ambiental *in situ*, pode se estacar a Remediação Eletrocinética. Na técnica de remediação eletrocinética utiliza-se eletrodos inseridos na matriz a ser remediada e aplica-se eletricidade de corrente contínua de baixa intensidade. O campo elétrico acionado induz vários processos físico-químicos, provocando o transporte de contaminantes para os eletrodos, de onde são retirados e tratados.

3.2.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica é um equipamento utilizado para as reações eletroquímicas. Ela é composta basicamente por um recipiente (cuba eletrolítica) contendo eletrólitos em contato com os eletrodos.

Os eletrodos são materiais condutores de eletricidade responsáveis por fornecer ou retirar elétrons de uma célula eletroquímica. As células eletroquímicas podem ser galvânicas e eletrolíticas. A primeira gera corrente elétrica, como as pilhas, em decorrência dos processos de oxirredução. Na segunda, como as utilizadas neste trabalho, aplica-se energia elétrica de uma fonte externa, que faz com que os íons em solução migrem para os eletrodos. Esta célula pode ter forma cilíndrica ou paralelepipedal.

3.3 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

A remediação eletrocínética, técnica também conhecida como “eletrorremediação”, “eletrorrecuperação” ou “remediação eletroquímica” tem sido amplamente utilizada (BARAUD, 1997; KIM, 2002). Na última década o tratamento eletroquímico tem sido frequentemente aplicado para a remoção de compostos orgânicos e de metais tanto de resíduos líquidos quanto de resíduos sólidos (PAMUKCU, 1992).

As técnicas eletrocínéticas baseiam-se na aplicação in situ de um campo elétrico entre eletrodos para extração e migração de elementos por mecanismos de transporte eletrocínético. O campo elétrico induz o transporte de elétrons através dos eletrodos, e na técnica ocorre três principais mecanismos de transporte, a eletromigração (movimento de espécies iônicas), a eletrosmose (circulação de fluido intersticial) e a eletroforese (movimento de partículas carregadas e coloides) (IANNELLI et al., 2015).

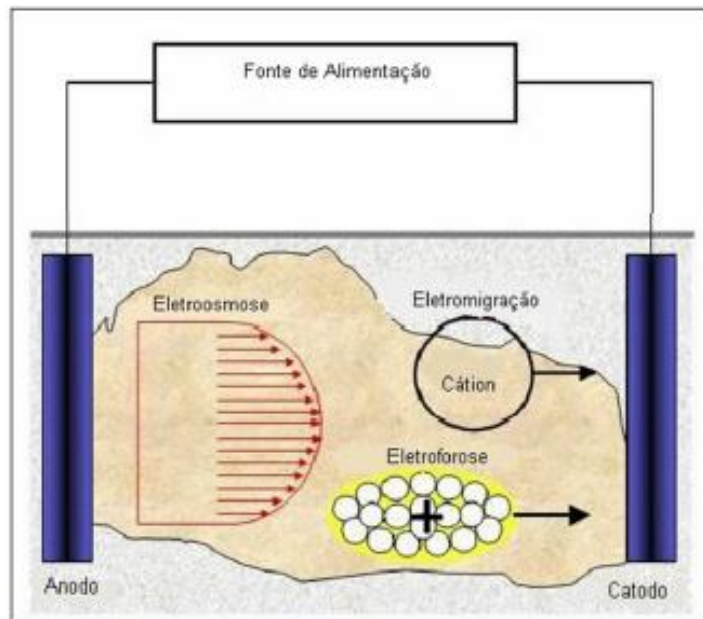


Figura 1 - Tipos de fenômenos eletrocinéticos (GUARACHO, 2015)

- a) A **eletromigração** constitui-se na migração de espécies iônicas, no campo elétrico criado, movendo os cátions em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo (GUARACHO, 2005). O grau de eletromigração depende da mobilidade de espécies iônicas. A eletromigração é o principal processo de transporte para metais iônicos, Moléculas orgânicas polares, micelas iônicas e eletrólitos coloidais. O transporte de íons H^+ e OH^- gerados por reações de eletrólise também é atribuído a eletromigração. A extensão da eletromigração de um determinado íon depende da condutividade, pH, potencial elétrico aplicado, concentração inicial e a presença de íons competitivos.
- b) Na **eletroforese**, são partículas de íons maiores, como moléculas de proteínas ou partículas coloidais que migram. Se uma força elétrica for aplicada, os coloides carregados serão atraídos eletrostaticamente a um dos eletrodos (FONINI, 2008). Eletroforese se refere ao transporte de partículas carregadas sob a influência corrente elétrica (PAMUKCU, 1992).
- c) **Eletrosmose** refere-se ao movimento do fluido contínuo, ou seja, água induzido pelo campo elétrico aplicado (GRAY, 1967). Esse processo pode ser considerado como um capilar genérico, obtendo-se desta forma a pressão osmótica ou o volume do líquido transportado por unidade de tempo. Além disto, a migração se torna mais eficaz quando os compostos transportados estão carregados ionicamente (ASSIS, 2010).

d) **Eletrooxidação** refere-se aos elementos destruídos tanto por processo de oxidação direto ou indireto. Segundo Cenkin (1985), citado por Will (1999), através da oxidação eletroquímica as moléculas de vários materiais se decompõem em produtos como dióxido de carbono, água, amônia e outros. Em alguns casos a oxidação anódica de compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de produtos orgânicos mais simples, não tóxicos ou menos tóxicos, e oxidáveis biologicamente. No processo de oxidação indireto, oxidantes fortes tais como hipoclorito/cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio são gerados eletroquimicamente. Os poluentes são então destruídos em solução pela reação de oxidação do oxidante gerado. Todos os oxidantes são gerados in situ e utilizados imediatamente. A geração eletroquímica de hipoclorito/cloro em uma solução que contém íons cloreto pode ser dada pela seguinte reação (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004):



A proposta desta pesquisa é a aplicação da técnica eletroquímica de remediação de rejeito do dessalinizador de ETA na geração de solução oxidante como viabilidade de uso para desinfecção, visando o atendimento a uma necessidade de alternativas que eliminem ou minimizem o impacto ambiental causado por esse tipo de resíduo.

3.4 SOLUÇÃO OXIDANTE

A solução obtida, produto da reação eletrolítica do sal, contém, principalmente, hipoclorito de sódio (NaOCl), além do cloro livre e outros oxidantes. Essa tecnologia é mais vantajosa, visto ser mais conveniente trabalhar com misturas de soluções oxidantes do que com misturas de gases oxidantes (REIFF e WITT, 1995).

Acredita-se que o principal agente desinfetante em soluções de hipoclorito produzidas pela eletrólise de soluções de cloreto seja o ânion hipoclorito como mostra (KRAFT et al., 1999). Entretanto, o termo “hipoclorito” é utilizado na literatura para representar a soma do ácido hipocloroso e do ânion hipoclorito enquanto o termo “cloro

ativo” refere-se à somatória das substâncias cloro, ácido hipocloroso e o ânion hipoclorito como mostra (KRAFT et al., 1999).

Na oxidação eletrolítica de soluções aquosas de cloreto de sódio, cloro é produzido no anodo e hidrogênio gasoso é produzido no catodo. Em reações secundárias na fase líquida, o cloro produzido no anodo reage com água produzindo o ácido hipocloroso que se dissocia formando o ânion hipoclorito. Estas reações podem ser representadas pelas equações químicas seguintes:

Anodo:



seguida pela reação em fase aquosa



O ácido hipocloroso se dissocia, a extensão da reação de dissociação aumenta com o aumento do pH da água,



Catodo:



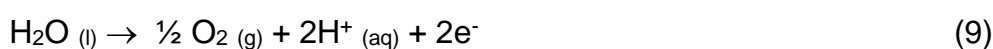
A formação de hidroxilas no catodo aumenta o pH na superfície da reação catódica. Em meio alcalino, os íons hidroxila e o cloro formado no anodo reagirão formando o ânion hipoclorito:



Uma vez que o potencial de equilíbrio do eletrodo de oxigênio é menos positivo do que o do eletrodo de cloro, no processo eletrolítico de geração do hipoclorito, a reação

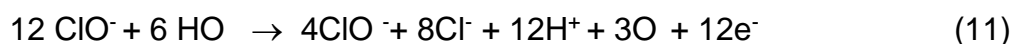
anódica de oxidação do oxigênio é termodinamicamente favorecida em relação à reação de oxidação do cloreto como mostram (BASHTAN et al., 1999 e PLETCHER et al., 1993). Entretanto, quando um eletrodo apresentando sobretensão baixa para a reação de formação do cloro é utilizado, a reação anódica predominante é a reação de formação do cloro. Mesmo neste segundo caso, dependendo do pH, a reação de formação de oxigênio pode ocorrer concorrentemente com a de formação do cloro. A reação anódica de formação de oxigênio pode ser representada pelas equações

Anodo



À medida que a concentração de hipoclorito aumenta na superfície de reação do anodo, também pode ocorrer nesse eletrodo a seguinte reação indesejável:

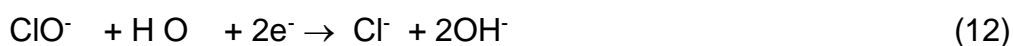
Anodo

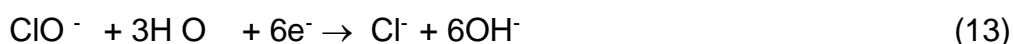


A reação anódica indesejável representada pela equação acima é especialmente favorecida pelo aumento na densidade de corrente aplicada à célula eletrolítica e pelo uso de células eletrolíticas com eletrólito estagnado como mostram (GRINBERG et al., 2001 e QIN et al., 2002).

Se o ClO^- e o ClO_3^- formado no anodo migram para o catodo, eles poderão ser reduzidos a Cl^- . A reação catódica de redução dessas espécies pode ser representada pelas equações:

Catodo:





As reações secundárias de produção do hipoclorito Eq. (5) e (8) liberam calor como mostra (QIN et al., 2002). Quando a temperatura da célula eletrolítica alcança valores maiores do que 75 °C, a reação indesejável representada pela equação abaixo ocorre em extensão apreciável como mostram (QIN et al., 2002 e VIJAYARAGHAVAU et al., 2001).



Para uma adaptação adequada da célula eletrolítica às qualidades desejadas para um processo de desinfecção considerado, é necessário conhecer a dependência da velocidade de produção do cloro ativo com a natureza do material dos eletrodos utilizados, concentração de cloreto no eletrólito, temperatura, densidade de corrente elétrica, distância entre catodos e anodos na célula eletrolítica, etc, como mostra (KRAFT et al., PART I, 1999).

Na Tabela 1 são apresentados resultados de estudos já realizados para investigar a dependência da eficiência da produção eletrolítica do hipoclorito com esses fatores.

A perda de eficiência de corrente, por ocorrência de reações indesejadas, é minimizada por:

1. Utilização de anodos constituídos por materiais que apresentam sobretensão baixa para a reação de formação do Cl₂. Nesse sentido, a utilização de anodos de Ti recoberto com RuO₂ é recomendada por apresentar maior seletividade para a reação de oxidação do Cl⁻.
2. Manutenção da temperatura do reator num valor abaixo de 25 °C, o que pode ser feito através do fluxo da solução eletrolítica através do compartimento anódico.

Tabela 1 - Melhores condições para a produção eletrolítica de hipoclorito utilizando células com eletrodos separados por membranas com fluxo contínuo de eletrólito e células com eletrodos num único compartimento e eletrólito estagnado.

Tipo de Célula	Materiais utilizados	Melhores condições	Referência
Célula eletroquímica com fluxo contínuo da solução eletrolítica e compartimento anódico/catódico separado por membrana	Eletrodos: Anodo: Ti/CoO; Ti/Pt/CoO; Ti/Pt; Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Catodo: aço inox Membrana: Tubo de material cerâmico - óxido de alumínio e zircônio;	Eletrodos: Anodo – Ti/RuO ₂ Conc. NaCl: 25 -40 g/l Distância entre eletrodos (x): 2 - 5 mm Dens. de corrente (j): 40 - 70 mA cm ⁻² Fluxo do eletrólito (φ): 5 ml s ⁻¹ Temperatura = 23 °C	Bashtan et al., 1999; Kraft et al., Part I 1999; Kraft et al., Part II, 1999; Qin et al., 2002 e Vijayaraghavau et al., 2001)

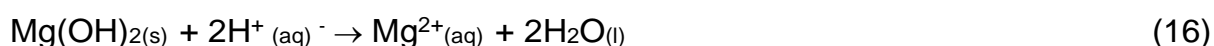
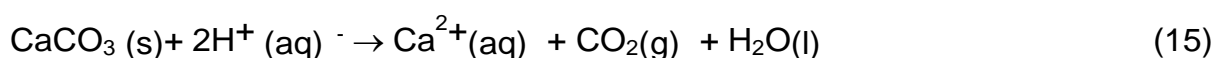
Células com solução eletrolítica estagnada	Nafion®, Membrana tubular de Nylon	grafite, de	Eficiência de corrente: $\eta = 77 - 82\%$	Khelifa et al., 2004 e Rengarajan et al., 1996)
	Eletródos: Anodo: Ti; Grafite, Ti/RuO ₂ Catodo: grafite, aço inox, Ni, Ti	Ti/Pt,	Eletródos: Anodo:Ti/RuO ₂ Catodo:Natureza do catodo tem efeito pequeno sobre a eficiência do processo Área do anodo (Sa)/ Área do catodo (Sc): 1,33 Distância entre os eletrodos (x): 5 mm Conc. NaCl: 170 g/l Dens. de corrente (j): 100 - 300 mA m ⁻² Temperatura = 35 °C Tempo= 150 min Eficiência de corrente: $\eta = 56 - 59 \%$	

Em células eletrolíticas com um único compartimento de eletrodos, a reação representada na Eq. (11) ocorre em maior extensão, por causa do aumento da concentração do hipoclorito na superfície de reação do anodo. Neste tipo de célula, as contribuições das reações representadas pelas Eq. (10) e (12) também são maiores por causa da migração dos íons OH⁻, gerados na reação catódica Eq. (4), para a superfície de reação do anodo e da migração dos íons ClO⁻, gerados na solução na vizinhança do anodo, para a superfície da reação catódica, o que diminui a eficiência de corrente do processo. Além disso, a eficiência do processo não pode ser significativamente melhorada porque a densidade de corrente não pode ser aumentada apreciavelmente. A quantidade de calor gerada na formação do hipoclorito Eq. (5) e (8) provoca um superaquecimento da solução, o que favorece a oxidação do hipoclorito a clorato Eq. (14), como mostra (GRINBERG et al., 2001).

Apesar da eficiência de corrente de células eletroquímicas com fluxo contínuo da solução eletrolítica e compartimento anódico e catódico separado por membrana ser mais elevada Tab. 1, o processo de geração eletroquímica de hipoclorito utilizando esse tipo de célula ainda apresenta problemas. Um dos problemas apresentados é o risco de explosão. Por isso, sistemas de geração de hipoclorito devem ser munidos de um sistema de segurança que além de realizar a diluição do hidrogênio gasoso, mantendo sua concentração no ar em valores do que 1 %v/v, desliga automaticamente o sistema de geração quando o limite inferior de sua concentração no ar é alcançado, como mostra (Leite et al.). Outro problema desses sistemas é a formação de um filme fino de calcário na superfície do catodo, como mostram (KRAFT et al., PART I, 1999 e KRAFT et al., PART II, 1999). Este

filme é constituído essencialmente de CaCO_3 e de Mg(OH)_2 e é produzido na superfície do catodo como resultado do aumento do pH na superfície de reação desse eletrodo.

A inversão da polaridade dos eletrodos pode ser realizada para a remoção desta crosta calcária. Quando da inversão da polaridade dos eletrodos, o catodo passa a ser o anodo. À medida que a eletrólise avança, o pH na superfície de reação do anodo diminui e isso leva à dissolução da crosta calcária, o que pode ser representado pelas Eq. (15) e (16).



Quando o método de polarização reversa é aplicado para a limpeza dos eletrodos, é necessário que toda a superfície do substrato do eletrodo esteja revestida com um filme eletroquimicamente ativo (por exemplo, IrO_2 , Pt ou RuO_2), caso contrário não passará corrente elétrica quando da inversão da polaridade dos eletrodos. Isso acontece porque a grande maioria dos substratos metálicos utilizados como catodo é apassivada quando da inversão da polaridade (quando são forçados a funcionar como anodo) e a corrente que flui pelo circuito elétrico é muito pequena. Desta forma, o decréscimo do pH na superfície de reação do anodo é muito pequena e não é suficiente para a dissolução completa da crosta calcária, que passará a funcionar como centros de nucleação para o crescimento da crosta calcária quando a polaridade dos eletrodos for invertida novamente.

O processo eletrocinético possui uma abordagem interessante, pois é potencialmente capaz de permitir resultados semelhantes em laboratório e/ou em campo, mas com níveis substancialmente mais elevados de sustentabilidade e aceitabilidade (ROSESTOLATO et al, 2015)

3.5 OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

A otimização de parâmetros experimentais de relevância torna-se uma das etapas mais críticas do trabalho científico, principalmente daqueles que objetivam o desenvolvimento de

processos tecnológicos aplicáveis em grande escala (PERALTA-ZAMORA et al., 2005). Assim, a necessidade crescente da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES et al., 2009).

Dentre as várias alternativas existentes, destacam-se os sistemas de planejamento fatorial, os quais permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais. Em essência, esta metodologia consiste em estimar coeficientes de regressão polinomial para a geração de um modelo empírico que aproxime uma relação (inicialmente desconhecida ou até mesmo conhecida, porém complexa) entre os fatores e as respostas de um processo. A técnica de superfície de resposta está se tornando popular e sendo usada em conjunto com técnicas de otimização (RODRIGUES et al., 2009).

De acordo com Teófilo e Ferreira (2006), em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (por exemplo, concentrações de uma substância, valores de pH, etc.) são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Para fatores qualitativos (por exemplo, tipos de ácidos, tipos de catalisadores, etc.), como não existem valores altos ou baixos, fica a critério do investigador nomear os seus níveis.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, e n_k do fator k , o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ de experimentos. Este é o número mínimo para se ter um planejamento fatorial completo. Pode-se desejar repetir ensaios para se ter uma estimativa do erro experimental e, nesse caso, o número total de experimentos será maior. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis há de exigir a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k (SARAMAGO, 2008).

De acordo com Barros Neto et al.(1995) o método mais utilizado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a análise de variância.

Nos últimos anos, os sistemas multivariados de otimização têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento. Dentro deste contexto, destaquem-se os estudos envolvendo processos biotecnológicos, sínteses orgânicas, psicologia, processos químicos e, o que nos parece mais importante, otimização de processos industriais e de tratamentos de resíduos (PERALTA-ZAMORA et al., 2005).

Diante das questões levantadas, buscou-se, neste trabalho, soluções que minimizem, conjuntamente, os impactos ambientais causados pelo lançamento do rejeito. Assim, o objetivo deste trabalho consistiu no estudo do aproveitamento do rejeito, com a finalidade de produzir, pelo processo de eletrólise, solução oxidante para promover a desinfecção.

3.6. JUSTIFICATIVA

A escassez de água se tornou um dos maiores desafios para o ser humano hoje em dia. Fornecer água potável limpa é um confronto de alta prioridade. Nos últimos 20 anos, uma evolução tem gradualmente acelerado a implantação de usinas de dessalinização para suprir a escassez de abastecimento de água para as pessoas ao redor do mundo (BOHISSI & MOGHEIR, 2015).

A dessalinização da água do mar é um método que separa a água salina em um fluxo de água pura com baixa concentração de sais denominada "Água Doce" e outro fluxo de solução salina concentrada chamada "rejeito". A salmoura é água salgada, é responsável por cerca de 60% da água residual de usinas de dessalinização (ALAZAIZA & MOGHEIR, 2013), geralmente a salmoura tem um alto concentração de sais (TDS).

A geração de hipoclorito de sódio é um dos métodos usados para aproveitamento do rejeito sem descartar na praia, este método está focando em dois diferentes focos, o primeiro é tratar a salmoura e, assim, aliviar o lançamento de efluentes ao mar, a segunda é fornecer uma substância que é considerada como base para esterilizar a água, e assim sair do processo de tratamento com um material significativo e importante no mercado.

Esta pesquisa vai estudar a viabilidade do uso de rejeito para a produção de Hipoclorito (NaOCl), que é um forte agente desinfetante para desinfetar água.

Existem técnicas de produção de oxidante in loco, que se baseia na eletrólise de uma solução de cloreto de sódio, produzindo in loco misturas de gases oxidantes para a desinfecção de águas. As vantagens da geração de cloro frente à tecnologia convencional, que requer o uso de produtos à base de cloro, vão desde eliminação e dificuldades no

transporte, armazenamento, acondicionamento manuseio, dosagem, além dos perigos de toxidez, corrosividade e agressividade ambiental dos derivados de cloro e cloro tradicionais (BOLLMANN, 1995).

A geração do hipoclorito de sódio in situ, via oxidação eletrolítica de soluções aquosas de cloreto de sódio, pode ser um método eficiente para ser aplicada em processos de desinfecção.

Levando em consideração os problemas com a geração/transporte de cloro, os problemas relacionados com a geração de hipoclorito de sódio a partir da reação do cloro gasoso com soluções de hidróxido de sódio, mostradas nos parágrafos anteriores, para ser aplicado em processos de desinfecção, a geração do hipoclorito de sódio in situ, via oxidação eletrolítica de soluções aquosas de cloreto de sódio, pode ser uma solução para evitar os gastos e riscos envolvidos na geração/transporte/armazenagem do cloro e do hipoclorito de sódio a partir da reação direta entre cloro gasoso e hidróxido de sódio como mostram (GRINBERG et al., 2001; RENGARAJAN et al., 1996 e VIJAYARAGHAVAU et al., 2001).

Assim, o presente trabalho visa contribuir para estudo de aproveitamento do rejeito de dessalinizador na geração de cloro que poderá ser aproveitado no Arquipélago de Fernando de Noronha para desinfecção local, através do método de remediação eletrocinética, visando dar melhor destino e aproveitamento ao rejeito, e minimizando um problema ambiental com o lançamento deste rejeito no mar.

3.7. OBJETIVOS E METAS

3.7.1 Objetivo Geral

O principal objetivo desta pesquisa é estudar a viabilidade da técnica eletroquímica para a geração de solução oxidante a partir do rejeito do dessalinizador da água do mar utilizado no tratamento de água de Fernando de Noronha para fins de desinfecção e para contribuir na minimização de quantidades de rejeito despejadas no mar.

3.7.2 Objetivos Específicos

1. Determinar os principais parâmetros físico-químicos do rejeito;

2. Estudar as características de produção de hipoclorito de sódio usando o rejeito do dessalinizador; avaliando os efeitos de quatro parâmetros na produção de solução oxidante;
3. Realizar o planejamento fatorial para definição das condições ótimas de geração de solução oxidante;
4. Aplicar o método de superfície de resposta para a otimização dos fatores significativos ao processo de remediação.
5. Realizar o estudo cinético e aplicação da técnica de remediação eletrocinética em bancada e em campo na geração de solução oxidante;
6. Testar o poder bactericida da solução oxidante gerada;
7. Estudar o resíduo sólido formado durante a eletrólise e possibilidades de aproveitamento;

3.7.3 Metas

- 1 Otimização das condições ideais de produção de solução oxidante utilizando o planejamento fatorial;
- 2 Geração de solução oxidante a partir do rejeito em escala de bancada e testar o potencial bactericida;
- 3 Estudar o aproveitamento do precipitado produzido no processo de eletrólise para a higienização de lodo de ETE.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As principais características dos equipamentos, bem como as propriedades dos materiais utilizados nos experimentos deste estudo, serão apresentadas a seguir:

4.1 PRIMEIRA ETAPA:

4.1.2 Célula eletrolítica

Para os estudos de eletrorremediação serão utilizadas uma célula eletroquímica de construção própria, em vidro, com capacidade para determinar os potenciais de eletrodo no interior de amostras.

Os ensaios de eletrólise serão executados com uma fonte, com capacidade de produção oxidante por batelada.

Nos ensaios de eletrorremediação, será utilizada uma célula eletroquímica em vidro (Figura 2). Os eletrodos terão como ânodo e como cátodo o titânio e aço, o tipo de eletrodo foi estudado para utilização do rejeito. E por fim, liga-se a célula à fonte de energia através de pinças “crocodilo” presas aos elétrodos.

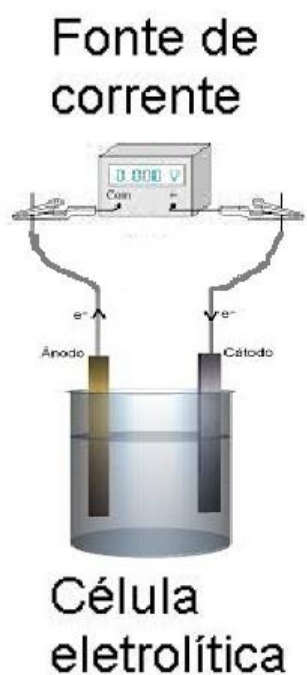


Figura 2 - Desenho esquemático do arranjo experimental. Fonte: Autor.

A fonte de energia elétrica será promovida com gerador de corrente contínua com tensão. O equipamento possui uma fonte de corrente com alimentação de 220 V/2A e saída de 30 V/5A; uma célula eletrolítica constituída por um par de eletrodos, formado por duas placas paralelas, com espessuras de 0,6 mm e áreas de 7,5 cm², com 250 cm³ de volume livre, em que ocorre a reação de transformação do rejeito em solução oxidante; as placas em estudo são de titânio e aço, dois cabos de alimentação, um vermelho conectado ao eletrodo positivo, e o cabo preto, ao eletrodo negativo.

4.1.3 Caracterização do rejeito de dessalinizadores

Neste trabalho serão utilizadas amostras de rejeito oriundo do processo de dessalinização do Arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco, provenientes do tratamento de água do mar, estocadas a 4^o C até o uso.

O dessalinizador tem uma capacidade de produção atual de 48 m³/h, produzindo em média 15 m³/h de rejeito. O dessalinizador opera 24 h/dia. Sendo atualmente todo o rejeito produzido devolvido para o mar.

Foram coletados cerca de 30 litros do rejeito, em recipientes de 5 litros e armazenados em recipientes plásticos para a realização dos ensaios de eletrólise.

Os ensaios foram realizados em duplicata para cada amostra coletada, totalizando 4 ensaios. As amostras foram caracterizadas para parâmetros físicos químicos e metais. O rejeito do dessalinizador foram analisadas quanto aos parâmetros: pH, turbidez, cor aparente, condutividade elétrica, alcalinidade total, dureza total, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato, nitrato e metais. Foram seguidos padrões estabelecidos no CONAMA 430/11 para efluentes e 357/05 para classes de água.

Para determinar o cloro residual, empregou-se o método reflectométrico por meio de um colorímetro portátil DR 300 HACH, utilizando cubeta com percurso ótico de 1,0 cm e reagente DPD (N,N-dietil-P-Fenilenodiamino). A escolha desse método justifica-se pelo fato de o equipamento apresentar alta sensibilidade, obtendo-se valor de cloro em baixas concentrações (de 0,05 mg a 2,00 mg de Cl₂/L).

Para determinação do pH foi utilizada sonda HQ 40 d Multi HACH.

Para cada batelada foi colocado 250 mililitros do rejeito na câmara eletrolítica e, logo a seguir, a fonte de corrente do eletrolisador foi ligada à rede elétrica, dando início ao processo de eletrólise. O tempo total da reação de eletrólise será de 60 minutos. No final da reação será determinado o cloro residual, pH e temperatura. Para garantir um bom

desempenho da célula eletrolítica os eletrodos eram lavados após cada batelada; o ânodo lavado com água e o cátodo com solução de ácido acético comercial (CH_3COOH) para a retirada das incrustações.

Para o desenvolvimento dos experimentos foi utilizada uma fonte 5 A e 30 V, modelo PS-305D YANXUN. O equipamento possui uma fonte de corrente com alimentação de 220 V/2A. Após finalizar experimento em tempos de estudo variáveis serão avaliados o comportamento do pH, concentração de cloro, temperatura e demais parâmetros físico químicos.

4.1.4 Planejamento Fatorial

Para alcançar os objetivos propostos neste trabalho a metodologia utilizada será um experimento estatisticamente planejado, do tipo fatorial completo em dois níveis (2^k), em que k é o número de parâmetros ou variáveis de entrada estudadas.

Sendo as variáveis selecionadas para o processo: Eletrodos de titânio e aço, distância entre eletrodos e diluição do rejeito. Considerando um tempo de reação de 60 minutos. Portanto, o planejamento fatorial completo resultaria em uma configuração 2^4 .

A Tabela 2 apresenta os níveis das variáveis estudadas. Os experimentos foram realizados de forma aleatória como forma de minimizar os efeitos de erros devido à repetição dos experimentos (BARROS NETO et al., 1995).

Tabela 2 Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^4

Variáveis	Fatores	Níveis	
		Inferior (-)	Superior (+)
Anodo	Material do eletrodo	Aço	Titânio
Catodo	Material do eletrodo	Titânio	Aço
Diluição	Fator de diluição do rejeito	1	250
Distância	Distância entre eletrodos (mm)	10	20

A escolha dos níveis dos fatores foi feita com base na revisão de artigos e na literatura aplicáveis a geração de cloro.

Foram realizados 16 ensaios em duplicata. Totalizaram 32 ensaios nos tempos de 60 minutos, ver Tabela 3. A estimativa do erro pode ser obtida pela réplica.

Tabela 3 Planejamento Fatorial 2⁴ com tempo de contrato de 60 minutos.

Ensaio	Códigos				Níveis de variáveis			
	Anodo	Catodo	Diluição	Distância	Anodo	Catodo	Diluição	Distância
1	-1	-1	-1	-1	aço	titânio	1	10
2	+1	-1	-1	-1	titânio	titânio	1	10
3	-1	+1	-1	-1	aço	aço	1	10
4	+1	+1	-1	-1	titânio	aço	1	10
5	-1	-1	+1	-1	aço	titânio	250	10
6	+1	-1	+1	-1	titânio	titânio	250	10
7	-1	+1	+1	-1	aço	aço	250	10
8	+1	+1	+1	-1	titânio	aço	250	10
9	-1	-1	-1	+1	aço	titânio	1	20
10	+1	-1	-1	+1	titânio	titânio	1	20
11	-1	+1	-1	+1	aço	aço	1	20
12	+1	+1	-1	+1	titânio	aço	1	20
13	-1	-1	+1	+1	aço	titânio	250	20
14	+1	-1	+1	+1	titânio	titânio	250	20
15	-1	+1	+1	+1	aço	aço	250	20
16	+1	+1	+1	+1	titânio	aço	250	20

Os dados foram analisados usando o programa Statistica Experimental Design. A validação estatística foi determinada com um nível de 95% de confiança.

Os dados foram analisados através de gráficos, tabelas e intervalos de confiança. Foi utilizada a técnica de Análise de Variância para fazer a comparação de cada parâmetro, entre os rejeitos utilizados ao longo do tempo. Utilizou-se o teste de Tukey para comparação de médias.

Para otimizar as condições do processo de geração de cloro, será utilizado o planejamento fatorial completo 2⁴. Os fatores independentes analisados serão o anodo, catodo, distância e diluição do rejeito, fixando o potencial aplicado e o tempo de eletrólise. A montagem da matriz experimental, bem como o tratamento de dados será realizada com o auxílio do software Statistica 8.

Através da análise de variância ANOVA será validado o modelo, ou seja, verificando se o modelo apresenta significância ou não para a produção de desinfetante.

4.2 SEGUNDA ETAPA:

4.2.1 Célula eletrolítica

Para os estudos de eletrorremediação foi utilizada uma eletrólise de fabricação nacional, modelo Hidrogeron, gerador estático, com capacidade de produção de 150 L de solução oxidante em 24 horas. O equipamento possui uma fonte de corrente alternada com

alimentação de 220V/6A. Os testes de eletrólise foram realizados em batelada. Nos testes de eletrorremediação deste experimento foi utilizado um reator adaptado com capacidade de 8 L (Fig. 1). Os eletrodos terão ânodo e cátodo de titânio espaçados de 3 mm. E, finalmente, a célula é conectada à fonte de energia.

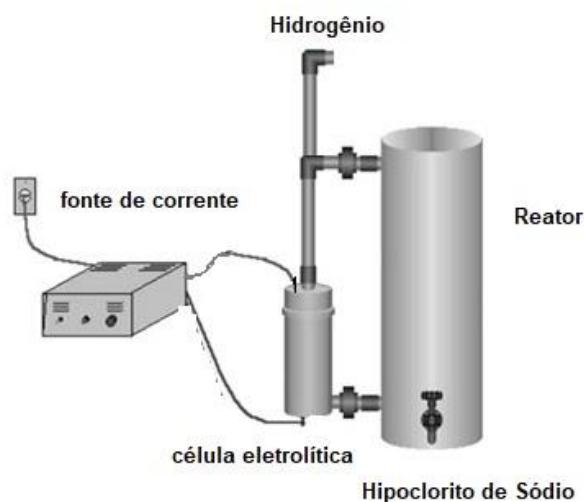


Figura 3. Esquema do arranjo experimental. Adaptado de Matos, 2014.

A célula eletrolítica é composta por eletrodos, formados por sete placas paralelas, com espessura de 1 mm e área de 84 cm². As placas de eletrodos foram conectadas aos cabos de força, uma vermelha conectada ao eletrodo positivo e o cabo preto ao eletrodo negativo. Foi utilizado um volume de salmoura de 8 L para cada batelada no reator e, logo em seguida, a fonte de corrente foi conectada à rede elétrica, iniciando o processo de eletrólise onde ocorre a reação de transformação da salmoura em solução oxidante. A eletrólise da solução de salmoura que resulta na produção de hipoclorito de sódio, hidrogênio e outros depósitos. O único subproduto, o hidrogênio, gerado pelo ânodo, é liberado com segurança na atmosfera.

4.2.2 Caracterização do rejeito

Nesta pesquisa, as amostras de rejeitos de salmoura utilizadas para realizar este estudo foram obtidas de uma usina local de dessalinização de água localizada no Arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco, Brasil, que utiliza um processo de dessalinização da água do mar utilizada para consumo humano e abastecimento. As amostras foram coletadas durante o ano de 2021, armazenadas a 4^o C até o uso. O dessalinizador tem

capacidade de produção de 48 m³/h, produzindo em média 15 m³/h de resíduos. O dessalinizador funciona 24 h/dia. Atualmente, toda a salmoura produzida é devolvida ao mar.

Amostras de salmoura foram coletadas, armazenadas em recipientes plásticos até a realização dos testes de eletrólise. Os testes foram realizados em Recife, Pernambuco, Brasil, no Laboratório de Ensaios de Tratabilidade da Companhia Pernambucana de Saneamento - COMPESA. Foram realizados testes experimentais de bancada. As amostras foram caracterizadas quanto aos parâmetros físico-químicos, orgânicos, microbiológicos e metálicos. A salmoura do dessalinizado foi analisada de acordo com a metodologia recomendada por Eaton et al. As concentrações de todos os principais cátions e ânions foram determinadas usando espectroscopia de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) Varian (Agilent) Spectra 220 FS modelo GTA 110 e cromatografia de íons Metrohm 850 Professional (IC), respectivamente. O orgânico semivolátil foi determinado por GC/MS TRACE 1300 Thermo Scientific. As normas brasileiras estabelecidas no CONAMA 430/11 [28] para efluentes e CONAMA 357/05 [29] para classes de água foram adotadas como referência.

Para determinação do cloro residual, utilizou-se o método reflectométrico por meio de colorímetro portátil DR 300 HACH, utilizando uma cubeta com caminho óptico de 1,0 cm e reagente DPD (N,N-dietil-P-Fenilenodiamino). A escolha deste método justifica-se pelo fato do equipamento possuir alta sensibilidade, obtendo um valor de cloro em baixas concentrações (de 0,05 a 2,00 mg/L). Para determinar o pH, temperatura e condutividade, foi utilizada uma sonda HQ 40 d Multi HACH. O tempo total da reação de eletrólise foi de 24 horas. Amostras foram retiradas ao longo do tempo e ao final da reação foram determinados o cloro residual, pH, condutividade, temperatura e outros parâmetros físico-químicos. A técnica de análise de variância ANOVA foi utilizada para comparar cada resíduo utilizado. O teste de Tukey foi utilizado para comparar as médias.

5. RESULTADOS

5.1 PRIMEIRA ETAPA

5.1.2 Célula eletrolítica

Na célula eletroquímica foram utilizados elétrodos de aço inox inoxidável e titânio, combinados de acordo com os ensaios planejados na Tabela 3. A escolha do potencial de

trabalho seguiu as diretrizes estabelecidas em trabalhos de investigação de âmbito similares já existentes na literatura (Tabela 1).

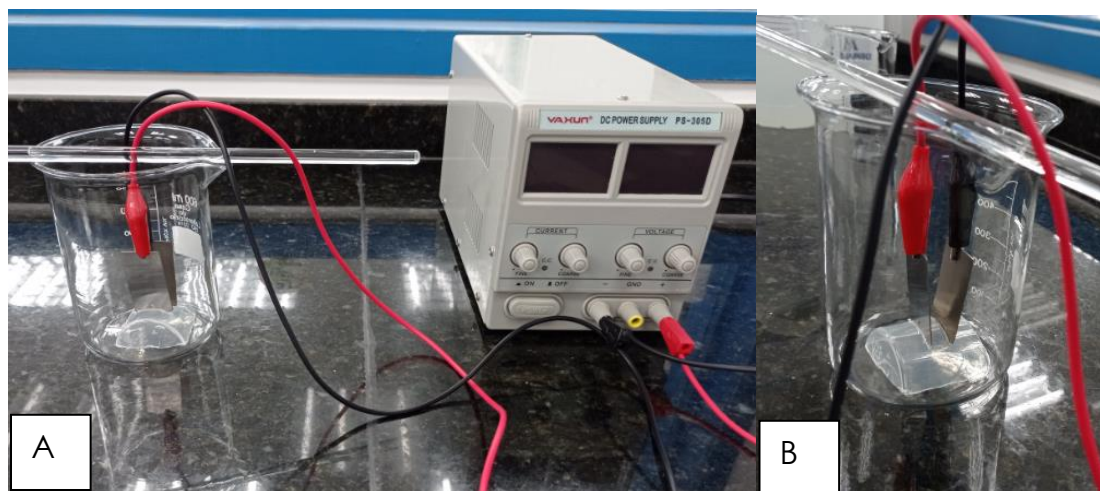


Figura 4 – (A) Montagem experimento (B) Detalhe do eletrodo

5.1.3 Análises químicas

Foi feita a caracterização do rejeito oriundo do processo de dessalinização da água do mar de duas amostras. O resultado está apresentado na tabela 4 e em paralelo está sendo mostrado o resultado obtido em outros estudos de caracterização de rejeito de dessalinizadores a partir de outras matrizes:

Tabela 4 – Características do rejeito 1 e 2 da ETA Boldró e estudos comparativos.

Parâmetro	Rejeito 1 ETA Boldró	Rejeito 2 ETA Boldró	Rejeito Rabah, (2017)	Rejeito Silva (2019)	Rejeito 1 Mota et al. (2005)	Rejeito 2 Mota et al. (2005)	Rejeito 3 Mota et al. (2005)
pH a 25° C	8,0	7,9	7,53	8,54	6,88	7,2	7,7
Turbidez (uT)	0,2	0,2		2,71	0,60	0,95	0,70
Cor aparente (uH)	<0,1	2		0	6	5	12
Condutividade elétrica (µS/cm)	57.900	65.800	95.000	116500	3.800	5.400	24.500
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	221,1	227,1	216		240,6	245,5	55,7
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	13.308,8	12.911,2	19.800	11.300	1.325,5	1.386	10.977
Cálcio (mg Ca/L)	837,3	838,1	700		160,0	165,6	1.407,4
Magnésio (mg Mg/L)	2725,9	2628,2	2926		224,9	236,2	1.812,0
Cloreto (mg Cl/L)	38.308,6	40.598,9	37.562,0	33.376	480,0	488,0	10.200
Sulfato (mg SO ₄ /L)	5359,8	5427,0	5850,4		41,0	38,6	71,1
Nitrato (mg N-NO ₃ /L)	<0,001	9,6	5,4		0,1	< 0,1	2,0
Al (mg/L)	0,620	0,350					
B (mg/ L)	4,346	5,638	7,1				
Ba (mg/ L)	<0,02	<0,02					
Cu (mg/ L)	<0,005	0,010					
Fe (mg/ L)	<0,1	<0,1			<0,1	<0,1	<0,1
K (mg/L)	505,400	611,000	625,0		38,6	123,2	251,0
Li (mg/ L)	0,466	0,536					
Mn (mg/ L)	0,058	<0,02					
Na (mg/L)	15316,800	16087,400			488,0	1.440,0	1.480,0
P (mg/L)	0,384	0,556					
V (mg/ L)	0,142	1,204					
Zn (mg/ L)	<0,05	<0,05					

As águas dos rejeitos da ETA Boldró apresentaram pH maior quando comparado ao rejeito produzido a partir de captação subterrânea salobra, sendo em função principalmente dos elevadores teores de cálcio e magnésio observados, de forma geral os parâmetros dureza total, sulfato e cloretos do rejeito é bastante elevado, comparativamente da ordem de dez vezes mais concentrados que os observados por Mota et al (2005) e acima dos padrões previstos no CONAMA 430/11 e 357/05. Maior concentração de cloreto foi registrado para o Rejeito 2 da ETA Boldró.

Esta característica do rejeito da dessalinização da água do mar, de elevada dureza provavelmente será um limitante na geração de cloro, tendo em vista que, como apresentado por Kraft et al., Part I, 1999 e Kraft et al., Part II, 1999, haverá a formação de um filme fino de calcário na superfície do catodo, constituído essencialmente de CaCO_3 e de Mg(OH)_2 como resultado do aumento do pH na superfície de reação desse eletrodo. Sendo assim, na condução do planejamento fatorial foi considerado como variável o efeito de diluição da amostra.

5.1.4 Planejamento Fatorial

Inicialmente foi feita a análise de variância para os dados obtidos no experimento, para verificação da validade das suposições obtidas.

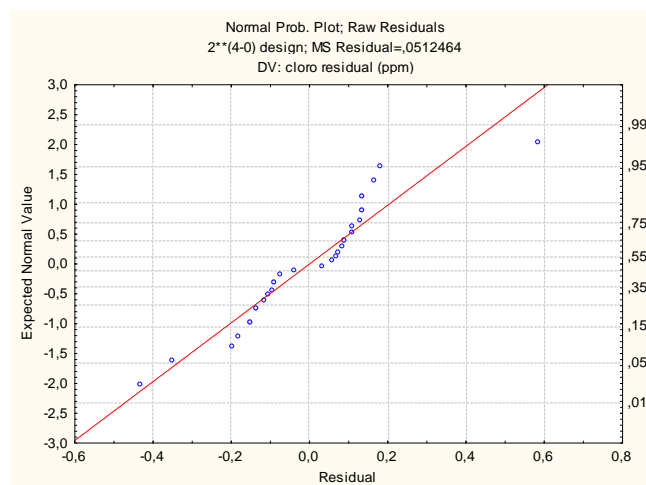


Figura 5 Gráfico da probabilidade normal dos resíduos com 60 minutos.

Quanto mais próximo os pontos experimentais estiverem da linha contínua, mais será válida a suposição de normalidade dos resíduos. Com relação à Figura 5, pode-se dizer que os resíduos seguem uma distribuição normal.

A Tabela 5 apresenta o resultado do planejamento fatorial com os valores médios obtidos a partir da duplicata.

Tabela 5 Planejamento Fatorial 2⁴ em 60 minutos.

Ensaio	Códigos				Níveis de variáveis				Geração media de Cloro (ppm) 60 minutos
	Anodo	Catodo	Diluição	Distância	Anodo	Catodo	Diluição	Distância	
1	-1	-1	-1	-1	aço	titânio	1	10	0
2	+1	-1	-1	-1	titânio	titânio	1	10	0,26
3	-1	+1	-1	-1	aço	aço	1	10	0,08
4	+1	+1	-1	-1	titânio	aço	1	10	0,43
5	-1	-1	+1	-1	aço	titânio	250	10	0,09
6	+1	-1	+1	-1	titânio	titânio	250	10	0
7	-1	+1	+1	-1	aço	aço	250	10	0,14
8	+1	+1	+1	-1	titânio	aço	250	10	0,18
9	-1	-1	-1	+1	aço	titânio	1	20	0,31
10	+1	-1	-1	+1	titânio	titânio	1	20	0,43
11	-1	+1	-1	+1	aço	aço	1	20	0,12
12	+1	+1	-1	+1	titânio	aço	1	20	0,34
13	-1	-1	+1	+1	aço	titânio	250	20	0
14	+1	-1	+1	+1	titânio	titânio	250	20	0,20
15	-1	+1	+1	+1	aço	aço	250	20	0,01
16	+1	+1	+1	+1	titânio	aço	250	20	0,83

Observou-se experimentalmente que a maior concentração de cloro gerada foi no ensaio 16, na condição de: anodo (titânio), catodo (titânio), distância (20 mm) e diluição 250.

Fazendo-se a interpretação através do gráfico de Pareto (Figura 6).

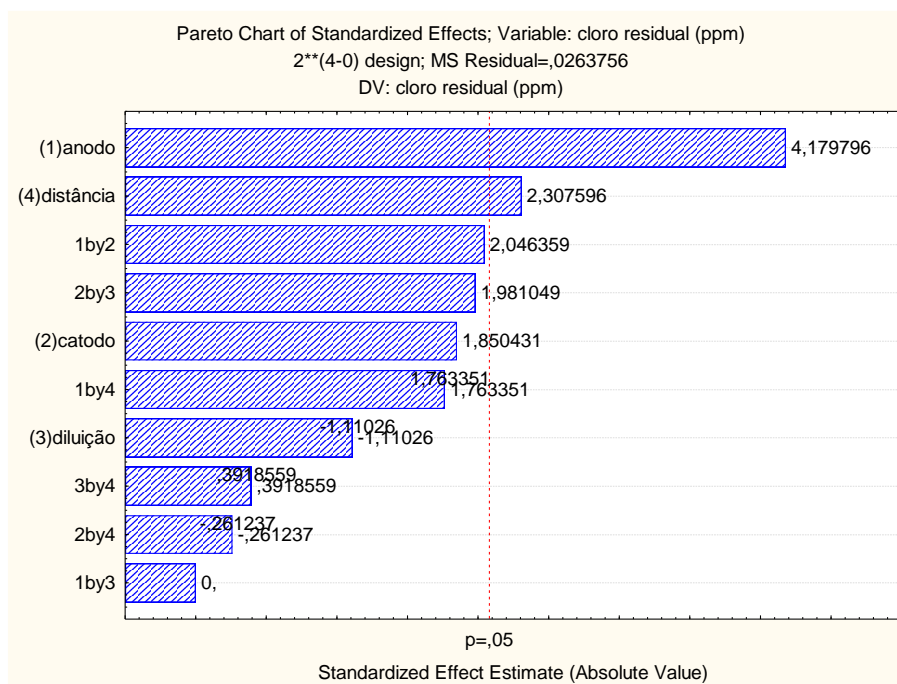


Figura 6 Pareto dos efeitos das variáveis e suas interações no fatorial 2⁴ com 60 minutos.

São considerados significativos todos os valores situados à direita do ponto p (0,05), os efeitos anodo e a distância foram significativos, sendo assim, nas condições experimentais o tipo de anodo e a distância entre os eletrodos influenciam na produção de solução oxidante e precisam ser avaliados individualmente.

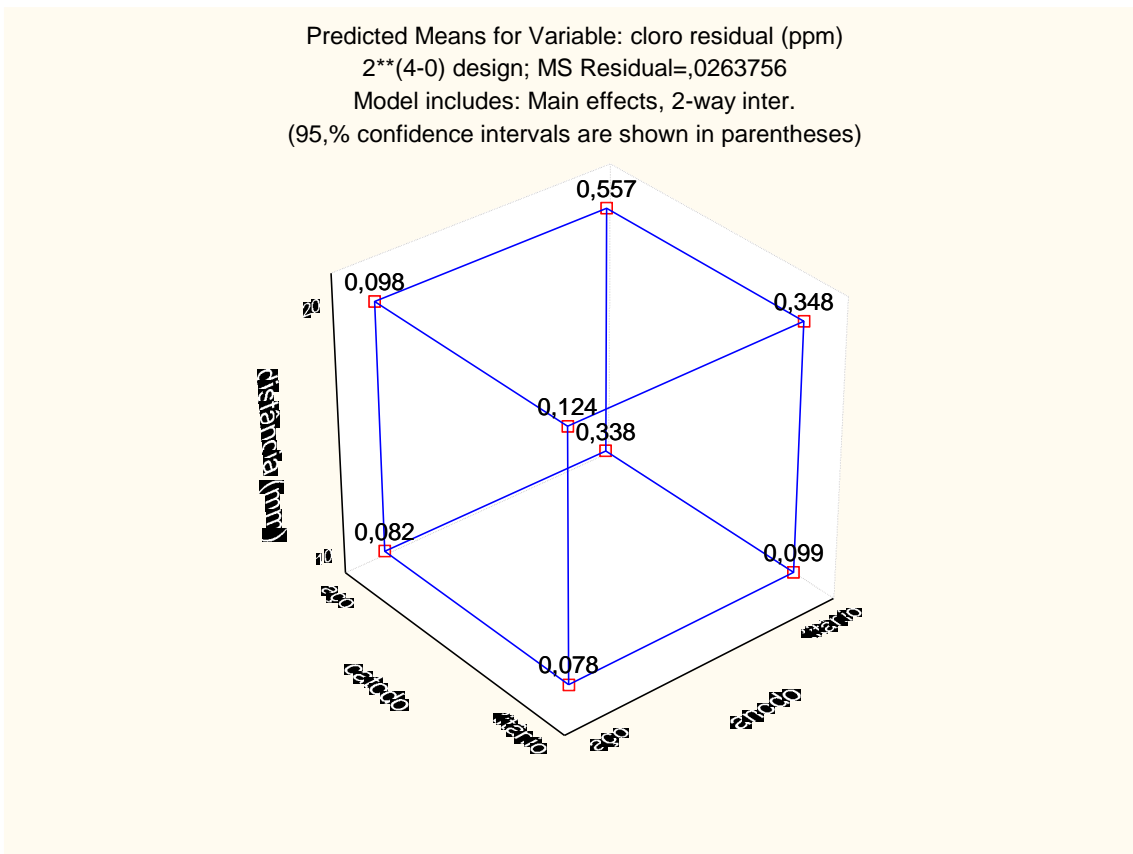


Figura 7 – Representação em 3D para a geração de solução oxidante em 60 minutos.

Observa-se, assim como demonstrado na tabela 5, que as maiores concentrações de solução oxidante foram obtidas nas condições onde o anodo era titânio, independente do catodo ser titânio ou aço, foi observada condição favorável para a geração de cloro.

Nas condições de distância do eletrodo de 20 mm, sendo o anodo titânio, houve maior geração de concentração de cloro residual, ao aproximar os eletrodos não houve uma boa geração de solução oxidante, embora, na distância de 10 mm, sendo o anodo de titânio ainda se observa maior concentração gerada de cloro residual.

Uma análise da superfície de contorno para as interações dos efeitos principais mostram que:

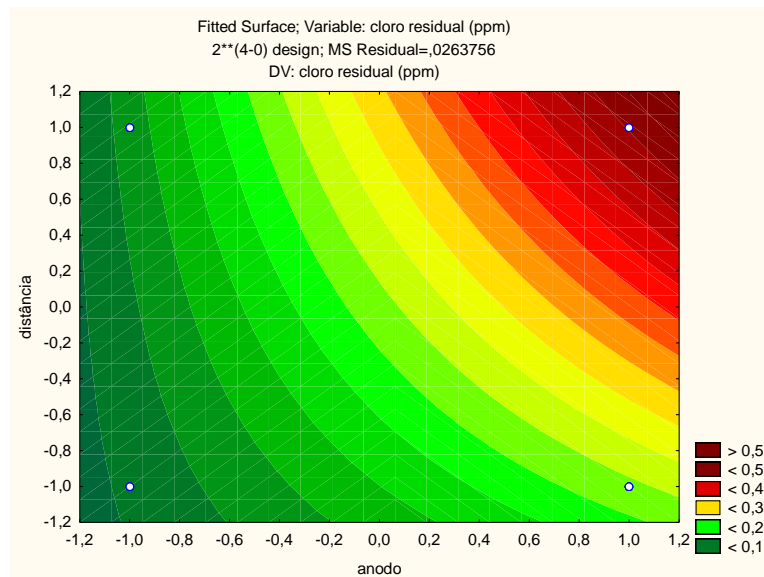


Figura 8 Superfície de contorno para o efeito de interação anodo e distância (mm).

Como visto nos exemplos anteriores a superfície de maior geração de cloro é quando se caminha para o afastamento dos eletrodos e o anodo sendo de titânio.

Quando é feita a análise de superfície e se compara o efeito diluição para a geração de cloro, mais uma vez se reforça que sendo o anodo de titânio a geração de cloro será maior estando preferencialmente a solução mais diluída.

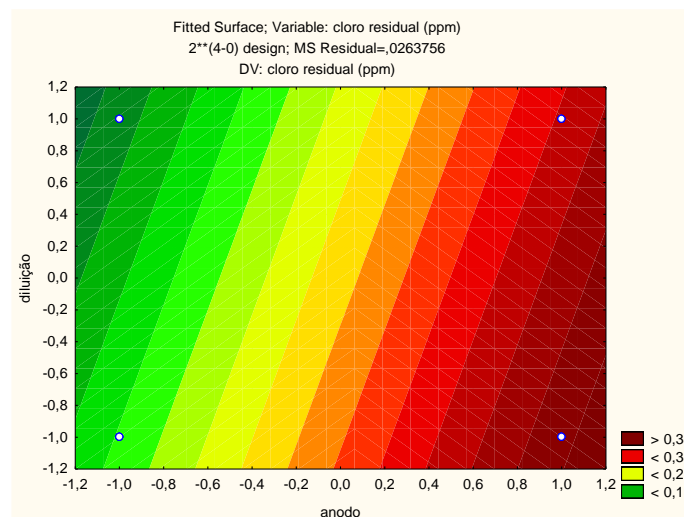


Figura 9 Gráfico de superfície de contorno para a interação diluição e anodo

Os resultados já apontam um caminho de escolha do anodo sendo de titânio, onde foram observadas a superfície de maior probabilidade de geração de solução oxidante.

Tabela 6 Análise de variância (ANOVA) para a geração de cloro com 60 minutos. R-sqr=0,64939; Adj:0,48243 ; MS Residual=0,0263756 DV: cloro residual (ppm)

Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)anodo	0,460800	1	0,460800	17,47070	0,000423
(2)catodo	0,090313	1	0,090313	3,42409	0,078372
(3)diluição	0,032512	1	0,032512	1,23267	0,279439
(4)distância	0,140450	1	0,140450	5,32500	0,031300
1 by 2	0,110450	1	0,110450	4,18758	0,053444
1 by 3	0,000000	1	0,000000	0,00000	1,000000
1 by 4	0,082013	1	0,082013	3,10941	0,092388
2 by 3	0,103513	1	0,103513	3,92456	0,060832
2 by 4	0,001800	1	0,001800	0,06824	0,796454
3 by 4	0,004050	1	0,004050	0,15355	0,699113
Error	0,553888	21	0,026376		
Total SS	1,579788	31			

^{SS}soma quadrática; ^{df}graus de liberdade; ^{MS}média quadrática; ^Ffator F; ^pgrau de confiança.

Os dados apresentaram coeficiente de correlação (R^2) com 64,93% de variância, indicando que o modelo explica 64,93% da variabilidade. Um valor de p menor que 0,05 na tabela ANOVA (Tabela 6) indica que o efeito é estatisticamente significativo a 95% do nível de confiança, neste caso, o anodo e distância de eletrodos foram significativos, ou seja, estas variáveis influenciaram no resultado de geração de cloro a partir do rejeito.

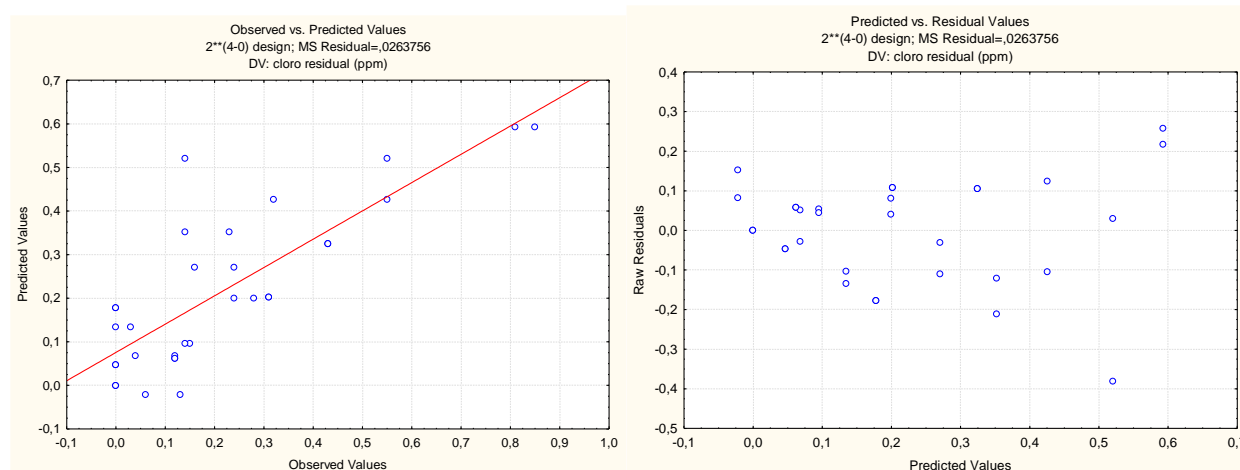


Figura 10 Análise residual dos valores obtidos para o planejamento fatorial 2^4 para avaliação da geração de solução oxidante. (A) Valores previstos versus valores observados e (B) Resíduos versus respostas previstas.

Os valores previstos versus os valores observados visualizados na Figura 9 confirmam que o modelo proposto descreve de forma satisfatória os dados experimentais, visto que os pontos estão localizados próximos à linha reta e quanto mais próximo a linha mais satisfatório o ajuste. O gráfico de dispersão dos resíduos, acima, indica normalidade

quando os dados plotados situam-se entre os pontos, no eixo dos resíduos, -2 e 2; neste caso, também se verifica a normalidade dos dados. Os valores dos resíduos ficaram distribuídos aleatoriamente caracterizando uma variância constante simetricamente ao redor de zero mostrando a confiabilidade nos pontos experimentais.

Observou-se experimentalmente que no ensaio 16, condição que apresentou maior concentração de cloro, a temperatura permaneceu em 25 °C ao longo do experimento e houve a turvação e formação de precipitado branco em pequena quantidade, como ilustrado na Figura 10 . Nesta condição segundo Abdul-Wahab e Al-Weshahi, (2009) que estudaram os problemas associados a águas residuais geradas a partir do processo de produção de dessalinização, os resultados dos experimentos estavam produzindo hipoclorito de sódio, o hidrogênio também foi gerado no ânodo e sais de carbonatos e hidróxidos que se depositam nos eletrodos e na célula eletrolítica. Mota et al (2005) observou a formação de sais precipitados nas soluções oxidantes de todos os rejeitos testados, e em sua caracterização indicou a presença de sulfato de magnésio (CaSO_4), sulfato de cálcio (CaSO_4), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio (MgCl_2) e cloreto de cálcio (CaCl_2).

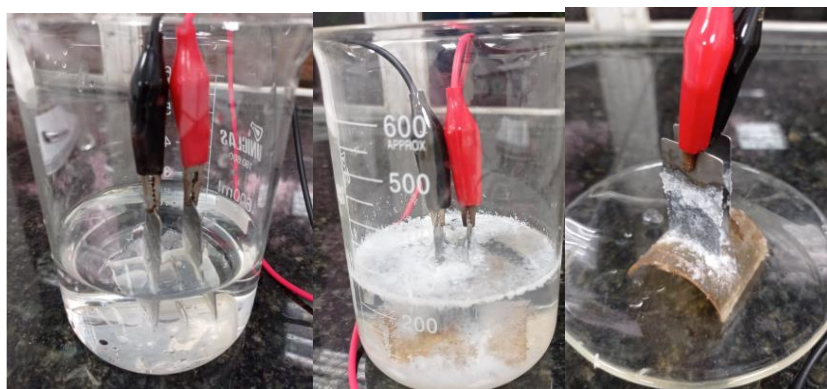


Figura 11 Formação de precipitado após reação de eletrólise com anodo Titânio e catodo aço nas condições ótimas do experimento após 60 minutos.

Observa-se que a geração de sais carbonatos e hidróxidos podem limitar a geração de solução oxidante, motivo pelo qual Rabah (2017) procedeu a remoção de dureza do rejeito com hidróxido de sódio antes de iniciar o experimento de eletrólise.

Serão realizados estudos cinéticos para avaliar a geração de cloro em função do tempo, Abdul-Wahab & Al-Weshahi (2009) indicaram que a quantidade de hipoclorito gerado depende do tempo de reação e da tensão DC fornecida.

Os experimentos foram conduzidos a 30 V, observou-se que quanto maior a corrente ocorre a elevação da temperatura variando de 55 a 60 °C e se percebe a

instabilidade no experimento. E sempre que ocorre a elevação da temperatura foi observado menor geração de cloro. Quanto maior a temperatura, menor a condutividade e, portanto, mais energia é necessária para gerar a mesma quantidade de cloro. Normalmente a temperatura da solução aumenta em função da corrente variando. O processo de eletrólise deve ser realizado em temperatura ambiente na qual uma concentração máxima de NaOCl pode ser gerada a 25 ° C (Rabah, F., 2017).

Dos eletrodos testados (aço inox e titânio), observou-se que o anodo quase sempre sofria oxidação, preferencialmente quando era de aço inox. O aço inox como anodo funcionava bem no início do experimento, mas era destruído pela corrente muito rápida, era perceptível que sofriam corrosão durante a operação (Figura 11).



Figura 12 – Nível de oxidação do eletrodo de aço ao final do experimento.

A passivação do eletrodo, foi extensamente observada e reconhecida como prejudicial ao desempenho do reator (OSIPENKO E POGORELYI, 1977; NOVIKOVA et al., 1982 citados por HOLT et al., 2005). Esta formação de uma camada inibidora, geralmente um óxido, na superfície do eletrodo impede a transferência de elétrons, com o tempo, a espessura desta camada aumenta (MAMERI et al., 1998), reduzindo a eficácia do processo como um todo, pois haverá perda da eficiência devido ao aumento da resistividade do eletrodo. De acordo com Xu et al. (2003), uma medida direta da composição deste filme passivo é bastante difícil pois esta camada é tão fina que qualquer medida química ou eletroquímica poderia alterar sua estrutura e propriedades. Geralmente, para retardar este efeito, faz-se a inversão periódica da polaridade (FERREIRA, 2006).

O anodo e o catodo podem ser compostos do mesmo ou de diferentes materiais (Mollah, 2004). Grafite, cobre, aço inoxidável e alumínio foram estudados como materiais

candidatos para investigação de seleção do melhor material de eletrodo por Rabah (2017) na produção de hipoclorito associado ao uso de diferentes tipos de material de eletrodo, a produção de hipoclorito foi insignificante quando utilizou alumínio e cobre. Eletrodo de aço inoxidável e grafite mostrou-se mais eficiente do que cobre e alumínio, no entanto, houve um consumo maior do eletrodo de aço inoxidável.

Outro aspecto avaliado foi a distância ente as placas (eletrodos), neste planejamento, observou-se que os melhores resultados na geração de cloro, se deram quando os eletrodos eram afastados. Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a ddp aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. De acordo com as características do efluente, a eficiência do processo pode ser melhorada variando-se a distância dos eletrodos (CRESPIELHO E REZENDE, 2004). É uma importante variável quando se deseja otimizar os custos de operação da unidade, por isso se recomenda, de acordo com Crespilho e Rezende (2004), que quando a condutividade do efluente for relativamente elevada, como foi o caso das soluções de rejeito utilizadas, adotar um maior espaçamento entre os eletrodos. Já em situações de valor moderado, recomenda-se usar um menor distanciamento, pois isto reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de separação, pois neste caso, a corrente não seria alterada. Como especificado no Planejamento foram adotadas as distâncias de 10 e 20 mm (Figura 12).

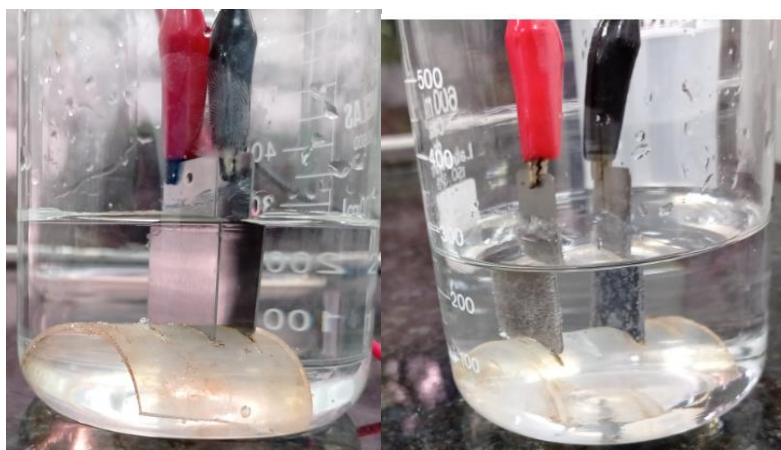


Figura 13 Distância entre eletrodos 10 e 20 mm.

Na condição de maior geração de cloro, foi observado o pH da amostra final de 8,4, Mota et al (2005) chegou a atingir valores superiores a 8 para os rejeitos testados, este aumento pode ser justificado pela ocorrência das reações de oxirredução e formação de produtos alcalinos, como o NaOCl.

5.2 SEGUNDA ETAPA

5.2.2 Célula eletrolítica

A montagem do experimento foi montada no laboratório de ensaios de tratabilidade, ilustrado na Figura 14, seguindo as diretrizes estabelecidas em investigações de abrangência semelhante já existentes na literatura. Alíquotas da solução oxidante gerada foram coletadas ao longo do tempo e os parâmetros de pH, condutividade, temperatura e cloro residual foram determinados e, ao final do tempo de experimento, foram realizadas análises de caracterização das amostras.



Figura 14. Montagem do experimento.

5.2.3 Análises químicas

As amostras de salmoura rejeitada foram coletadas do processo de dessalinização da água do mar e as características da salmoura rejeitada obtida são fornecidas na Tabela 7.

Tabela 7 – Características do rejeito do dessalinizador

Parametros	Rejeito 1	Rejeito 2
pH a 25° C	7.9	8.0
Turbidez (uT)	0.2	0.6
Cor Aparente (uH)	2	<0.1
Condutividade (μ S/cm)	65800	30665
Alcalinidade (mg/L)	227.1	240.9
<u>Dureza</u> (mg/L)	12911.2	13934.8
Calcio (mg/L)	838.1	963.84

Magnésio (mg/L)	2628.2	2800.71
cloreto (mg/L)	40598.9	40931.3
Sulfato (mg/L)	5427.0	6068.8
Nitrato (mg/L)	9.6	11.5
Alumínio (mg/L)	0.4	0.6
Boro (mg/L)	5.6	9.1
Bário (mg/L)	<0.02	<0.02
Cobre (mg/L)	0.010	0.147
Ferro (mg/L)	<0.1	0.2
Potássio (mg/L)	611.0	1932.9
Lítio (mg/L)	0.5	0.2
Manganês (mg/L)	<0.02	0.07
Sódio (mg/L)	16087	22277
Fósforo (mg/L)	0.6	0.9
Zinco (mg/L)	<0.05	0.13

Outros estudos sobre a caracterização de salmoura a partir de dessalinizados, citados por Baydum e Asfora, Silva e Baydum e Mahmud et al. , apresentaram características semelhantes aos resultados apresentados na Tabela 2. Observa-se que a caracterização da salmoura da dessalinização de Noronha possui um pH alcalino, sendo principalmente devido aos altos teores de cálcio e magnésio observados, em geral a parâmetros dureza total, sulfato e cloretos da salmoura apresentam uma concentração muito alta da ordem de dez vezes mais concentrada do que as observadas por Matos et al. (2006) e acima das normas brasileiras. As concentrações de cloreto nas salmouras estão acima de 40.000 mg/L. A água do mar contém grandes quantidades de vários minerais, dos quais alguns são raros e caros em suas formas terrestres (MAVUKKANDY et al. 2019). Esses minerais presentes na dessalinização da salmoura podem ser reutilizados para mitigar a escassez de minerais até certo ponto e reduzir significativamente o preço da água dessalinizada. Além disso, os impactos ambientais associados à descarga de salmoura também podem ser evitados. A dessalinização é uma das principais fontes de salmoura do mundo. Além da alta salinidade, a salmoura pode conter substâncias tóxicas como chumbo, zinco, cobre Ahmad e Baddour (2014).

Essa característica das salmouras de dessalinização da água do mar de alta dureza pode ser um fator limitante na geração de cloro, visto que, conforme apresentado por Kraft et al. (1999), haverá a formação de um filme fino de calcário na superfície do cátodo, constituído essencialmente por CaCO_3 e Mg(OH)_2 como resultado do aumento do pH na superfície de reação deste eletrodo. Os metais alcalino-terrosos representam um desafio significativo para as tecnologias de tratamento de água e processos eletroquímicos devido à sua propensão a precipitar como hidróxidos metálicos, que podem se depositar em membranas e/ou eletrodos e reduzir sua eficiência (MAHMUD et al., 2022). Na condução do experimento, optou-se por não realizar o pré-tratamento na remoção da dureza e avaliar esse efeito na geração da solução oxidante e na formação do precipitado.

5.2.4 Geração de Solução Oxidante

Experimentos de triagem foram realizados para observar a produção de cloro (Cl_2) e hipoclorito de sódio (NaClO) ao longo do tempo de eletrólise. O resíduo de salmoura foi transferido para o reator, a eletrólise foi iniciada e uma amostra foi coletada ao longo do experimento, conforme mostrado na Figura 15.

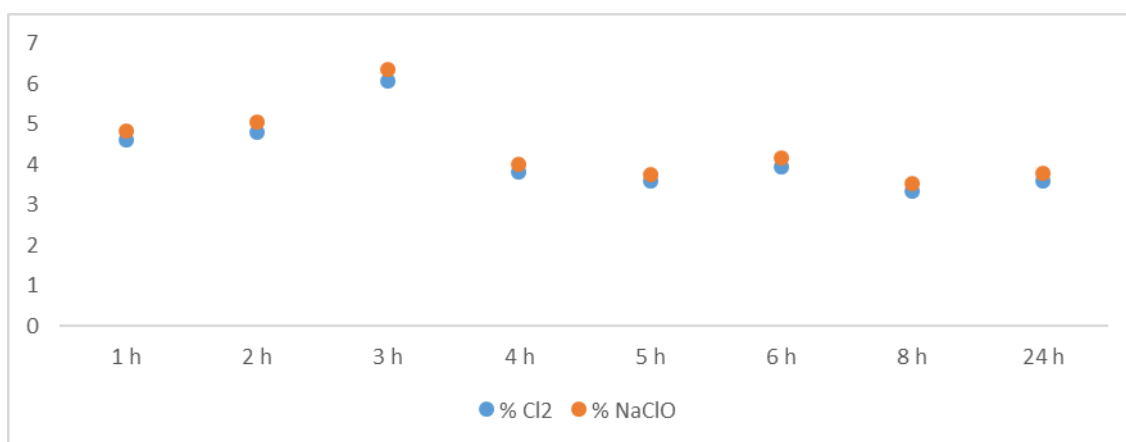


Figura 15. Produção média de Cl_2 e NaClO .

Para cada corrida experimental, cerca de 100 mL de salmoura rejeitada foram transferidos para um frasco e analisados. Onde se observa que após 4 h de funcionamento do gerador, o teor de cloro ativo e na forma de hipoclorito está praticamente estabilizado.

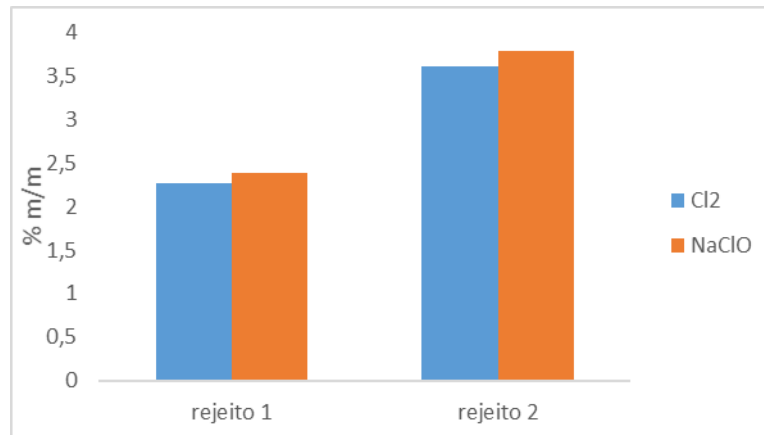


Figura 16. Produção média de Cl₂ e NaClO gerados a partir de salmouras no final da reação de eletrólise.

Quanto à produção de cloro total, a Figura 16 mostra que para todos os rejeitos, há uma tendência de estabilização nos tempos de operação mais longos da célula eletrolítica. O mesmo comportamento da produção de cloro, ao longo do tempo da reação de eletrólise, pode ser observado, com maior produção de cloro para o resíduo 2. Este fato está associado a uma maior concentração de sais do que no resíduo 1. A concentração de cloreto no resíduo 1 é de 40.598 mg/L de cloreto e no resíduo 2 foi de 40.951 mg/L de cloreto.

Os valores médios de produção de cloro total ao final das vinte e quatro horas foram 2600 mg/L e 3050 mg/L para os rejeitos 1 e 2, respectivamente, para o mesmo tempo de reação, como esperado.

Os compostos ativos de cloro e NaOCl das soluções oxidantes obtidas com as salmouras foram determinadas ao final da eletrólise. Assim, como observado no cloro total, o maior teor médio de cloro ativo foi de 2,27% e 3,61% m/m para as soluções oxidantes obtidas das salmouras 1 e 2, respectivamente; e o menor teor foi o resíduo da solução oxidante 1. Na análise estatística houve diferença significativa ($p < 0,05$) do hipoclorito de sódio gerado pelas salmouras utilizadas. O teste de Turkey mostrou que não há diferença entre as concentrações médias de hipoclorito gerado pela salmoura 1 e hipoclorito de sódio comercial com 2,5% m/m.

A Figura 16 representa o valor médio de cloro ativo e NaOCl para as soluções oxidantes obtidas das salmouras 1 e 2. Em escala real, conforme verificado in loco, as unidades de eletrólise da Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA) produzem solução oxidante com teor de cloro ativo igual a 0,6% m/m, da água do mar com

1,69% m/m de cloretos, ou seja, 16900 mg/L de cloreto. Solsona e Mendez (2002) relatam que o NaOCl produzido por eletrólise deve ter um teor de cloro ativo de 0,1% a 0,6%, porém observa-se experimentalmente que o teor de cloro ativo aumenta proporcionalmente ao teor de cloreto, para o concentrado do dessalinizador com 4,0% m/m de cloreto, foi possível produzir uma solução oxidante com cerca de 2 a 3,5% de cloro ativo após 24h.

Considerando a produção de 8 L da solução oxidante a partir da salmoura rejeitada 1 e 2, com dosagem de 5,0 mg/L de cloro, por exemplo, é possível desinfetar, em média, 29 a 35 m³ de água.

Experimentos de triagem foram realizados para determinar os efeitos de vários parâmetros do processo, pH, temperatura, condutividade e tempo de reação (T) na eficiência da geração de cloro residual. A Tabela 8 mostra o resultado dos parâmetros monitorados obtidos dos testes de eletrólise, realizados para cada salmoura rejeitada, representando o resultado para cada parâmetro.

Tabela 8 - Características da salmoura rejeitada obtida ao longo do teste de eletrólise.

Tempo Reação (h)	Rejeito 1				Rejeito 2			
	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (mS/cm)	residual cloro (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (mS/cm)	residual cloro (mg/L)
6	5.5	58	66.9	1950	7.0	45	99.3	4350
8	6.5	52	130.6	2200	6.9	48	98.6	3900
24	6.7	54	127	2600	7.0	55.5	101.2	3050

Observou-se na tabela 9 que, experimentalmente, a variação do pH para a salmoura 1 tem uma leve tendência a crescer, ao longo do tempo, atingindo valores próximos a 7,0. O crescimento pode ser explicado pela ocorrência de reações de oxidação-redução e formação de produtos alcalinos como o NaOCl. Na salmoura 2, observa-se um comportamento menos estável, sem grandes variações, que podem ter sido causadas por flutuações no medidor de pH ou mesmo pela presença de espécies químicas ácidas nas salmouras. Observou-se que ao longo do experimento houve turbidez e pequena quantidade de formação de precipitado branco, conforme ilustrado na Figura 17. Nesta condição, segundo Abdul-wahab et al. (2009), que estudaram os problemas associados às águas residuais geradas no processo de produção de dessalinização, os resultados dos experimentos foram a produção de hipoclorito de sódio e sais de carbonatos e hidróxidos

que são depositados nos eletrodos e na célula eletrolítica. Baydum e Asfora (2021) observaram a formação de sais precipitados nas soluções oxidantes de todas as salmouras testadas, Matos et al. (2006) em sua caracterização indicaram a presença de sulfato de magnésio (CaSO_4), sulfato de cálcio (CaSO_4), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio (MgCl_2) e cloreto de cálcio (CaCl_2). Ao final do experimento, o resíduo precipitado da solução oxidante e aderido aos eletrodos foi quantificado, sais de salmoura (carbonatos e hidróxidos) foram depositados no fundo, os resíduos foram secos e pesados, resultando em 18,1256 g de precipitado, considerando o volume inicial de amostra de 8 L das salmouras e o volume final após o experimento de 6,5 L.

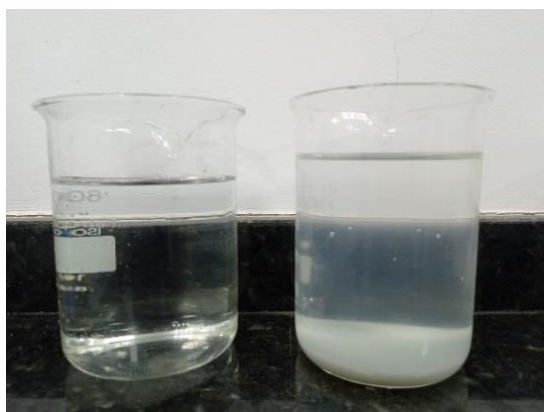


Figura 17. Solução oxidante e solução de sedimentação após reação de eletrólise ao final do experimento.

Em relação ao comportamento da temperatura da amostra ao longo do experimento, a variação foi crescente, atingindo ao final do experimento, uma temperatura próxima a 55°C para ambas as amostras de salmoura. E sempre que a temperatura aumenta, observa-se menos geração de cloro. Quanto maior a temperatura, menor a condutividade e, portanto, mais energia é necessária para gerar a mesma quantidade de cloro. Normalmente, a temperatura da solução aumenta em função da variação da corrente. Segundo Rabah (2017) o processo de eletrólise deve ser realizado em temperatura ambiente em que uma concentração máxima de NaOCl pode ser gerada a 25°C . quando comparado com a salmoura 2. Observou-se redução do volume inicialmente experimentado, por evaporação, em cerca de 18% do volume inicial, nas condições do experimento.

A variação média da condutividade elétrica durante a eletrólise do resíduo 1 foi de 66 mS/cm a 127 mS/cm; com salmouras 2 e de 99 mS/cm a 101 mS/cm. A análise da condutividade elétrica é apresentada na tabela 8. Verificou-se que a condutividade foi estável para as salmouras 2 ao final da reação de eletrólise. Para o rejeito 1, observou-se

um comportamento instável nas primeiras horas da reação, e somente no final ocorreu um comportamento mais estável.

Quanto à produção de cloro total, a tabela 8 mostra que para a salmoura 1 há uma tendência a crescer em tempos mais longos de operação da célula eletrolítica, enquanto a salmoura 2 é mais estável e apresentou maiores concentrações, este fato está associado a maior concentração de sais nas salmouras 2, como visto na tabela 2. A solução oxidante gerada a partir das salmouras do dessalinizado da água do mar era clarificada, como visto na Figura 17, com uma cor aparente abaixo de 2 uH e turbidez abaixo de 0 teor de ferro abaixo de 0,1 mg/ L e manganês abaixo de 0,06 mg/L.

Dos eletrodos testados (titânio), observou-se que não houve desgaste ou oxidação, ao utilizar o resíduo para geração de cloro após 24 h de experimento, apenas a formação de precipitado nas extremidades do eletrodo, como visto na Figura 18. É importante avaliar a continuidade de uso e o momento de saturação do eletrodo, com maior incrustação.

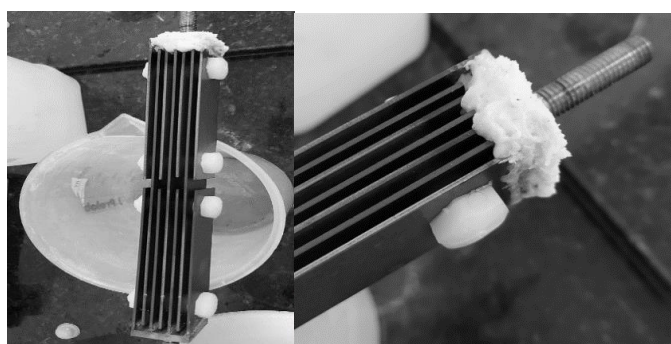


Figura 18. Eletrodo de titânio ao final do experimento.

A dessalinização da água do mar está se tornando o principal processo de produção de água doce em muitos países. Resíduos de salmoura ou rejeitos concentrados são sobras do processo de dessalinização e podem ter um impacto adverso no meio ambiente devido à sua alta salinidade. Lalia and Hashaikeh (2021) mostram um processo fácil para reduzir a salinidade da salmoura concentrada e ao mesmo tempo produzir um produto de valor agregado, ou seja, óxidos de cálcio e magnésio. Um sistema eletroquímico é usado para precipitar sais inorgânicos disponíveis na salmoura da água do mar. O potencial aplicado reduz a água a íons hidroxila, o que reduz as espécies iônicas na salmoura residual. Com um potencial aplicado na faixa de 2,5-4,0 V por 3 h de intervalo, o TDS da solução de salmoura reduz de 47.000 mg/L para 42.000 mg/L. Sais inorgânicos disponíveis na água do mar, salmoura da água do mar e hipoclorito de sódio gerado e hipoclorito de sódio comercial foram observados, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação da concentração de sais inorgânicos em diferentes amostras.

Amostras	Dureza	Cloreto	pH
Água do mar	6700	16900	8.0
Rejeito 1	12911	40599	7.9
Hipoclorito de sódio gerado 6h para rejeito 1	11769	26236	5.5
Hipoclorito de sódio gerado 8h para rejeito 1	11852	20497	6.5
Hipoclorito de sódio gerado 24h para rejeito 1	13602	14042	5.5
Brine 2	13934	40931	8.0
Hipoclorito de sódio gerado 6h para rejeito 2	11760	36740	7.0
Hipoclorito de sódio gerado 8h para rejeito 2	12080	35161	6.9
Hipoclorito de sódio gerado 24h para rejeito 2	13360	18036	7.0
Hipoclorito de sódio comercial	270	24603	11.2

Observou-se em relação à presença de sais, que houve um leve aumento de 5% na Dureza e uma redução de 65% no Cloreto. Lucca (2000) observou que cerca de 85% do Cloreto inicial da salmoura utilizada permaneceu como tal ao final do processo de eletrólise. Matos et al. (2006) observaram a produção de uma solução oxidante com 75% de Cloreto remanescente. Neste experimento realizado, apenas 35% do Cloreto permaneceu no hipoclorito de sódio gerado após 24 horas, mostrando uma eficiência e rendimento de conversão do cloreto existente. A concentração de cloretos remanescentes nas 24h, nas salmouras de ambas as amostras, foi inferior ao cloreto presente na solução comercial de hipoclorito. Assumindo uma dosagem de 5 mg/L da solução oxidante gerada a partir da salmoura rejeitada 2, por exemplo, 23 mg/L de cloreto e 22 mg/L de dureza seriam adicionados à água tratada, estando dentro dos limites permitidos em legislações vigentes.

Para avaliar o poder bactericida da solução oxidante gerada, foi testada a desinfecção de esgoto sanitário secundário de processos biológicos anaeróbios, considerando que os efluentes possuem maiores concentrações de patógenos e condições mais resistentes como alta e baixa DQO (Demanda Química de Oxigênio). A Tabela 10 mostra as características do afluente testado e o resultado após a desinfecção, considerando o tempo de contato de 30 minutos, as dosagens de cloro variando de 5 a 30 mg/L, foram

utilizadas para obter efluentes com concentração de coliformes termotolerantes de 10^3 MPN/100mL, ou menos.

Tabela 10 - Caracterização de efluentes domésticos e resultado após desinfecção com solução oxidante

Amostra	pH	Alcalinidade (mg/L)	DQO (mg/L)	Coliformes	Clorofórmio
				Termotolerantes (MPN/100mL)	($\mu\text{g/L}$)
Afluente 1	6.5	238	957	1.04E+6	-
Efluente 1	7.3	568	640	30.4E+4	0.945
Efluente 1 após 10 mg/L cloreto	-	-	-	34.2E+4	287.38
Efluente 1 após 20 mg/L cloreto	-	-	-	<1	596.51
Efluente 1 após 30 mg/L cloreto	-	-	-	<1	862.08
Afluente 2	7.0	263	803	1.22E+6	-
Efluente 2	7.5	92	163	3.54E+3	-
Efluente 2 após 5 mg/L cloreto	-	-	-	<100	-
Efluente 2 após 10 mg/L cloreto	-	-	-	<1	-

A eficiência de remoção de coliformes nos efluentes 1 e 2 foi de 99,99%, com dosagens de 20 e 5 mg/L, respectivamente. Considerando que o Efluente 1 possui 640 mg/L de DQO, alta alcalinidade causando efeito tamponante sendo menos afetado quando se adiciona algo ácido, decidiu-se iniciar o experimento com dosagens mais altas da solução oxidante, e verificou-se que a inativação completa do bactéria termotolerante, foi possível remover quatro ciclos logarítmicos, enquanto o Efluente 2 possui baixa carga orgânica, com 163 mg/L de DQO foi possível remover três ciclos logarítmicos comprovando o poder bactericida da solução gerada, conforme mostrado na Figura 20 abaixo.



Figura 20 Remoção de coliformes, em sequência, afluente 1, efluente 1, efluente 1 com 10, 20 e 30 mg/L de solução oxidante.



Figura 21. Remoção de coliformes, em sequência, afluente 2, efluente 2, efluente 2 com 5 e 10 mg/L de solução oxidante.

É possível verificar o poder bactericida da solução oxidante, no entanto é importante avaliar se nas maiores doses de cloro pode haver formação de organoclorados. Aissi et al. (2003) mostrou que a concentração de compostos organoclorados em efluentes domésticos clorados de processos biológicos secundários não foi muito significativa, foi adicionado 15 mg/L de hipoclorito no efluente com DQO 15 mg/L, com a formação de 19 ug/L de trihalometanos. Neste experimento foram adicionados 10, 20 e 30 mg/L de hipoclorito em efluente com DQO 640 mg/L, com a formação de 287, 596 e 862 ug/L de compostos organoclorados expressos em clorofórmio, respectivamente. Apesar da concentração inicial maior de DQO observada neste experimento, a concentração de organoclorados formada ficou ainda abaixo do limite de 1000 ug/L estabelecido na legislação para disposição de efluentes.

São poucos os trabalhos que relatam a geração de solução oxidante a partir do resíduo da dessalinização da água do mar, como pode ser observado na tabela 11 abaixo. Trabalhos semelhantes de caracterização de salmouras apresentados nos estudos de Matos et al. (2006) que utilizaram as salmouras dos dessalinizadores de águas subterrâneas salobras Ceará, Rabah (2017) e Alazaiza (2013) que utilizaram salmouras dos dessalinizadores da água do mar de Gaza e este projeto de pesquisa que utilizou salmouras dos dessalinizadores de água do mar de Fernando de Noronha.

Observa-se que algumas condições de geração de cloro a partir do rejeito foram otimizadas com o pré-tratamento na remoção da dureza presentes no rejeito. Pode ser observada na Tabela 11 que neste estudo, houve a geração de cloro com maior concentração, comparada as demais pesquisas, sem o pré-tratamento para a remoção de dureza.

Tabela 11- Estudos para geração de solução oxidante a partir de resíduos dessalinização.

Matriz	[cloretos]	Anodo	Catodo	[cloro]	Tempo de reação	Referencia
Rejeito de dessalinizador de águas subterrâneas	1.7 x 10 ³ mg/L; 5.5 x 10 ³ mg/L e 10.2 x 10 ³ mg/L	Titânio/ Rutênio	Titânio	0.10%; 0.24 % e 0.27 % m/m.	480 min	Matos, 2006 *
Rejeito de dessalinizador de água do mar	3.7 x 10 ⁴ mg/L	Cobre, Grafite, aço e alumínio	Cobre, Grafite, aço e alumínio	1.9%	120 min	Rabah (2017) e Alazaiza (2013) [†]
Rejeito de dessalinizador de água do mar	3.7 x 10 ⁴ mg/L	Titânio/aço	Titânio/aço	0.00008 %	60 min	Este trabalho ***
Rejeito de dessalinizador de água do mar	4.06 x 10 ⁴ mg/L	Titânio	Titânio	3%	1440 min	Este trabalho****

* 30 V

** 12 V, distância 5 a 40 mm, removeu a dureza antes do iniciar o experimento com Na(OH).

*** 30 V distância 10 e 20 mm, sem remoção de dureza

**** 7 V distância 3 mm, sem remoção de dureza.

6. CONCLUSÕES

Na primeira etapa do estudo, o planejamento experimental demonstrou que nas condições estudadas a maior geração de solução oxidante ocorre quando aplicado o anodo de titânio, catodo de aço ou titânio e distância entre eletrodos de 20 mm, solução diluída e com tempo de reação de 60 min, partindo de uma concentração inicial de cloretos de 38.000 mgL⁻¹.

A análise estatística dos resultados obtidos dos ensaios de eletrólise mostrou um nível de confiança de 95% para todos os parâmetros estudados. Foram significativos o efeito anodo e distância entre eletrodos, não houve diferença significativa na combinação dos efeitos.

Na segunda etapa dos estudos, com base nos resultados obtidos, nas condições estudadas, pode-se inferir que o experimento demonstrou a condição de estabilidade na formação de uma solução oxidante a partir da água do mar após 6h de reação, atingindo uma concentração máxima de 3000 m/L em 24h, a partir de uma concentração inicial de cloreto de 40.000 mgL/L. O estudo de viabilidade, comparando o sistema de desinfecção da água com uma solução oxidante, produzida in loco, pelo processo de eletrólise, a partir de salmoura, é possível.

O processo de eletrólise apresentou 35% do cloreto remanescente em solução oxidante, destaca-se a vantagem deste processo, pois o resíduo foi transformado em solução oxidante, o que resultará em melhor aproveitamento e descarte.

A solução oxidante apresentou poder desinfetante, comprovado na remoção de coliformes termotolerantes em efluentes domésticos, sendo importante investigar a possibilidade de utilização da solução oxidante na desinfecção de água para uso humano.

A concentração de organoclorados nos efluentes clorados com a solução de hipoclorito de sódio gerada a partir da salmoura manteve-se abaixo do limite previsto na legislação vigente.

Ressalta-se que a prática do uso de rejeitos de dessalinizadores minimiza os impactos ambientais, principalmente no que se refere à salinização do solo e contaminação das águas.

Dentre as contribuições científicas e tecnológicas esperadas com os dados e resultados do Projeto, destacam-se:

- A simulação da produção de desinfetante a partir de rejeito do dessalinizador.
- A difusão dos resultados em meios científicos e tecnológicos com publicações em Congressos e Periódicos Nacionais com política científica e recomendados pela CAPES e/ou Internacionais.
- A contribuição com a área tecnológica identificando a condição ótima na produção de solução oxidante em rejeito.
- Fornecimento de alternativa de remediação eletrocinética para as companhias de saneamento do país e demais órgãos que utilizem dessalinização.
- A formação de um Banco de Dados sobre remediação eletroquímica.
- O desenvolvimento de experimentos com repercussão nas empresas de saneamento.
- A contribuição com os avanços científicos e tecnológicos na área ambiental.
- A redução dos impactos para o meio ambiente;
- O desenvolvimento de perspectivas de redução da poluição ambiental provocada pelos rejeitos através da remediação eletroquímica;
- A utilização de técnicas eficientes e com um menor grau de impacto negativo ao ambiente;
- Contribuir para o aprimoramento das atuais técnicas de remediação eletrocinética.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os autores sugerem para futuros trabalhos de aprofundamento da investigação o potencial de utilização dos subprodutos, hidrogênio e sais, formados na eletrólise, respectivamente, para aproveitamento energético no arquipélago e caracterização de resíduos sólidos para estudos de viabilidade de aproveitamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) e da Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP) no desenvolvimento desta pesquisa, a empresa pernambucana de saneamento (COMPESA) pelo fornecimento da salmoura e ao grupo Hidrogeron pelo fornecimento do hipoclorito equipamentos geradores.

7. REFERÊNCIAS

- AISSE, M. M.; LOBATO, M. B; JÜRGENSEN, D,. Disinfection of Effluents using hypochlorite generated in loco.. In: 23º Brazilian Congress of Sanitary and Environmental Engineering, Campo Grande. <https://docplayer.com.br/17102731-li-378-desinfeccao-de-efluentes-utilizando-hipoclorito-gerado-in-loco.html>, (2005)
- ALAZAIZA, M. Y., & MOGHEIR, Y. K. (2013). Development of Safety Plan for Desalinated Water Use in Gaza Strip. Gaza.
- ABDUL-WAHAB, S., & AL-WESHAHI, M. (2009). Brine Management: Substituting Chlorine with On-Site Produced Sodium Hypochlorite for Environmentally Improved Desalination Processes. *Water Resour Manage*, 23, 2437–2454.
- AHMED, M., SHAYYA, W. H., HOEY, D., MAHENDRAN, A., MORRIS, R., & A1-HANDALY, J. (2000). Use of evaporation ponds for brine disposal in desalination plants. *Desalination*, 130, 155-168.
- AMORIM, M. C. C.; de; PORTO, E. R. SILVA JNIOR, L. G. de A.; LIBERAL, G. de S. Efeito de sais no solo provenientes de rejeitos da dessalinização por osmose inversa no semiárido pernambucano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRICOLA, 26. 1997, Campina Grande. Anais... Campina Grande: SBEA; UFPB, 1997. 1 CD-ROM.
- ASSIS, O. B. G.; SILVA, E. R. O uso de técnica eletroquímica para a descontaminação de estruturas cerâmicas vítreas porosas. *Cerâmica*, São Paulo, v. 56 p. 355-359, 2010.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e Otimização de Experimentos. 2. Ed. Campinas, Editora UNICAMP, 1995.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM Nº 357, 2005. Classificação de Corpos de água.
- BARAUD, F., TELLIER, S., ASTRUC, M., Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation, *J. Hazard. Mater.* 56 (1997) 315–332.
- BASHTAN, S. YU., GONCHARUK, V. V., CHEBOTAREVA, R. D., BELYAKOV, V. N., LINKOV, V. M., 1999, Production of sodium hypochlorite in an electrolyser equipped with ceramic membrane, *Desalination*, 126, 77-82.
- BOLLMANN, H.A. Desenvolvimento de um equipamento simplificado de desinfecção de águas de abastecimento público pela geração de gases oxidantes produzidos no local. In:

18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL. Salvador. ABES 1995.

BOHISSI, N. A., & MOGHEIR, Y. (2015). Optimal Management of Brine from Seawater Desalination Plants in Gaza Strip: Deir AL Balah STLV Plant as Case Study. *Journal of Environmental Protection*, 6, 599-608.

FONINI, A. Uso da técnica de Eletrocinética para estabilização de um solo arenoso. 2008. Dissertação (pós-graduação) – Eng. Civil, Universidade Federal Rio Grande do Sul, 2008.

CRESPILHO, F.N. & RESENDE, M.O.O. Eletroflotação. Princípios e Aplicações. RiMa Editora. São Paulo. 2004, 74 p.

EATON, A.D, RICE, E.W., Baird, R.B., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017.

EL-NAAS, M. H. (2011). Reject Brine Management. In M. Schorr (Ed.), *Desalination, Trends and Technologies* (pp. 237-252).

GRINBERG, V A., SKUNDIN, A. M., TUSEEVA, E. K., 2001, Electrochemical Production of Medicinal Sodium Hypochlorite Solutions in a Flow-through Electrolyzing Cell, *Russin Journal fo Electrochemistry*, 37 (4), 431-434.

GUARACHO, V. Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de Landfarming de refinaria. 2005. Dissertação (pós-graduação) – Eng. Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GRAY, D.H. MITCHELL, J.K. Fundamental aspects of electroosmosis in soils, *J. Soil Mechanics and Foundation Engineering ASCE* 93 (SM6) (1967) 209–236.

HOLT, P. K. et al. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* 59 (2005) 355-367. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 26 out. 2008.

IANNELLI, R.; MAIS, M.; CECCARINI, A.; OSTUNI, M.B.; LAGEMAN, R.; MUNTONI, A.; SPIGA, D.; POLETTINI, A.; MARINI, A.; POMI, R. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochimica Acta*, v. 181, p. 146-159, 2015.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and H₂O₂/UV processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1134–1140, 2009.

KHELIFA, A., MOULAY, S., HANNANE, F., BENSLIMENE, S., HECINI, M., 2004, Application of an experimental method to study the performance of electrochlorination cells, *Desalination*, 160, 91-98.

KRAFT, A., STADELMANN, M., BLASCHKE, M., KREYSIG, D., SANDT, B., SCHRODER, F., RENNAU, J., 1999, Electrochemical water disinfection, Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 861-868.

KRAFT, A., BLASCHKE, M., KREYSIG, D., SANDT, B., SCHRODER, F., RENNAU, J., 1999, Electrochemical water disinfection, Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 895-902.

LALIA, B. S. HASHAIKEH, R. Electrochemical precipitation to reduce waste brine salinity, *Desalination*, Volume 498, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114796>.

LEITE, N. F., GONÇALVES, C. C., Sistema de cloração de Angra I: hipoclorito de sódio gerado a partir de água do mar, uma nova realidade.

LUCA, S.J.; SANTANNA, M.A. Electrolytically generated hypochlorite in loco: by-products and evaluation of its disinfectant capacity in water treatment. In: XXVII Inter-American Congress on Sanitary and Environmental Engineering Porto Alegre. <https://docplayer.com.br/15215649-li-018-hipoclorito-gerado-eletroliticamente-in-loco-subprodutos-e-avaliacao-de-sua-capacidade-desinfetante-no-tratamento-de-aguas.html>, (2000)

KIM, S.O., KIM, K.W., STUBEN, D., Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from tailing soil, *J. Environment. Engineering* 8 (2002) 705–715.

KIM, S.O. MOON, S.H. KIM, K.W. Pilot scale study on the ex-situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges, *Water Research* 36 (2002) 4765–4774.

MAMERI, N., YEDDOU, A.R., LOUNICI, H., BELHOCINE, D., GRIB, H., BARIOU, B. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research*, v. 32, p. 1604-1612, 1998

MAHMUD, N. ALVAREZ, D. V. F. IBRAHIM, M. H. EL-NAAS, M. H. ESPOSITO D. V., Magnesium recovery from desalination reject brine as pretreatment for membraneless electrolysis, *Desalination*, Volume 525, 2022, ISSN 0011-9164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115489>.

MATOS, J.F , MOTA, S.; AVELINO, F.F.; PÁDUA, V.L.; BRAGA, E.A.S.; MALVEIR, J.Q. Solução oxidante gerada a partir da eletrólise de rejeitos de dessalinizadores de água. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11 nº 2, p. 143-152. 2006.

MICKLEY, M., HAMILTON, R., GALLEGOS, L., & TRUESDALL, J. (1993). Membrane Concentrate Disposal. AWWA RF and AWWA.

MONTENEGRO, A.; MARINHO, I.; SILVA, V.P.; ANDRADE, A.; SILVA, J.G.; PEREIRA, R.; ALBUQUERQUER, K.S. Impacto do uso de água subterrânea salina em áreas agrícolas do programa Xingó. In: XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2001, Aracaju. Anais. Aracaju: ABRH, 2001. 1 CD-ROM.

MOTA, S.; MATOS, J.F.; FURTADO, F.N. Aproveitamento de rejeitos salinos na irrigação e para geração e hipoclorito de sódio. In: WORKSHOP USO E REÚSO DE ÁGUAS DE QUALIDADE INFERIOR, 2005, Campina Grande: UECG/UFPB. 2005, p, 453-471. CD-ROM.

PAMUKCU, S. WITTLE, J.K. Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil, Environmental Progress, LI (3) (1992) 241–249.

PLETCHER, D., WALSH F. C., 1993, Industrial Electrochemistry, Second Edition, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, ISBN 0 7514 0148 X.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L. D.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? Engenharia sanitária e ambiental, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.

QIN, G. F., LI, Z. Y., CHEN, X. D., RUSSEL, A. B., 2002, An experimental study of an NaClO generator for anti-microbial applications in the food industry, Journal of Food Engineering 54, 111-118.

ROSESTOLATO, D.; BAGATIN, R.; FERRO, S. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular). Chemical Engineering Journal, v. 264, p. 16-23, 2015.

RENGARAJAN, V., SOZHAN, G., NARASIMHAM, K. C., 1996, Influence factors in the electrolytic production of sodium hypochlorite, Bulletin of Electrochemistry, 12 (1-6), 327-328.

RABAH, FAHID (2017). Feasibility of Producing Sodium Hypochlorite for Water Disinfection Purpose Using Seawater Desalination Brine. thesis degree of Master of Civil Engineering-Infrastructure. October/2017. <http://hdl.handle.net/20.500.12358/19345>

RIFFEL, D.B. Unidade de osmose reversa acionada por energia solar fotovoltaica sem baterias: simulação, projeto e validação experimental. 2005. 125 f.

RODRIGUES, A.S.; ARAÚJO, E.S.; CICCOTTI, L.; SOUZA, L.G.B.; GRILLO, R.; LEITE, S.F.H. Poluentes e Fontes:Orgânicos. QFL - 3201 Química Das Águas- Usp – Instituto de Química - S. Paulo, 2007.

RODRIGUES, M.I.; LEMMA, A.F., Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos. 2. ed. Campinas: AMIC, p.358, 2009.

RODRIGUES, N.L.V.B. Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos resíduos classe II a – não-inertes e classe II b – inertes. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2005.

SARAMAGO, S.P. Planejamento de experimentos e otimização de sistemas mistos. FAMAT em revista, v. 11, p. 231-246, 2008.

SILVA, L.M., BAYDUM, V.P.A. Caracterização do Rejeito do Processo de Dessalinização de Fernando de Noronha – PE e Possibilidades de Reúso. In: 30° CBESA Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019, Natal - RN. Anais

SOLSONA, F.; MÉNDEZ, J.P. Desinfección de aguas. Lima Ed. OPS/CEPIS/PUB, https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/SOLSONA%20y%20MENDEZ%202002.%20Desinfecci%C3%B3n%20del%20agua.pdf (2002)

TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Química nova, v. 29, p. 338-350, 2006.

VIJAYARAGHAVAU, . K., RAMANUJAMA, T. K., BALASUBRAMANIAN, N., 2001, In situ hypochlorous acid generation for the treatment of textile wastewater, Coloration Technology, 117 (1), 49-53.

WILL, I.B.S.; MORAES, J.E.F.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. Separation and Purification Technology, v. 34 , p. 51–57, 2004.

XU, W.; ZHANG, G.; LI, X.; ZOU, S.; LI, P.; HU, Z.; LI, J. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. Water Research., v. 41, p. 4526-4534, 2007.